

Мирослава ЯКОВЕНКО¹, Юрій ХОХА²

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

ВИЗНАЧЕННЯ ТА РОЗПОДІЛ РУХОМИХ ФОРМ Na, K, Li, Ca, Ba У ТОРФАХ ЛЬВІВСЬКОЇ ОБЛАСТІ МЕТОДОМ ПОЛУМ'ЯНОЇ СПЕКТРОФОТОМЕТРІЇ

Наведено результати визначення кількісного вмісту та геохімічних особливостей розподілу рухомих форм Na, K, Li, Ca, Ba у торфі окремих представницьких родовищ і ділянок Львівської області, а також виявлено основні фактори, що впливають на їхню концентрацію. Аналіз виконано методом полум'яної спектрофотометрії, а математико-статистична обробка даних включала кореляційний, кластерний та факторний аналізи для встановлення залежностей та типоморфних асоціацій елементів. Визначено межі фонових коливань та коефіцієнти концентрації елементів. Дослідження вертикального розподілу показало зменшення вмісту K і Na з глибиною для всіх родовищ, а також Ca, Ba та Li (крім родовища Гончари). Встановлено, що вертикальний розподіл рухомих форм досліджуваних елементів у торф'яних покладах характеризується максимумами у верхньому торфогенному горизонті та приконттактних шарах з мінеральним ґрунтом (0–40 см), що зумовлено переважно біологічною акумуляцією та еоловим привнесенням. Винятком є нерівномірний розподіл Ca, Ba та Li у торфових покладах родовища Гончари, де (особливо на глибині 80–120 см) спостерігається значне збагачення мушлями прісноводних моллюсків.

Ключові слова: торф, рухомі форми, елементний аналіз, полум'яна спектрофотометрія.

Вступ. Торф – це складна суміш органічних речовин, утворених у процесах безкисневої деградації первинного рослинного матеріалу. З огляду на умови седиментогенезу, насамперед приуроченість родовищ торфу до річкових та болотяних систем, очевидним є постійне надходження денудованих порід в органічний матрикс. Мінеральні компоненти (як у вигляді розчинених твердих речовин, так і у вигляді уламкового/детритного матеріалу) надходять у торфовища шляхом водної міграції через поверхневі, ґрунтові та дощові води, повітряної та біогенної міграції, геохімічних процесів тощо. Сукупність цих привнесених порід та неорганічної компоненти, що входять у рослинний матеріал, формує зольність – важливий параметр, що визначає якісні характеристики торфу та можливість його використання у різних галузях промисловості. Розподіл елементів має значний вплив на використання торфу у сільському господарстві та надає інформацію про умови та регіональні особливості торфонагромадження.

Серед важливих елементів, які містяться в торфі і входять як до складу органічних компонентів (у формі солей гумінових і фульвових кислот, компонентів рослинного каркасу тощо), так і до складу привнесених мінералів, є лужні та лужноземельні метали: кальцій (Ca), натрій (Na) і калій (K) (Andrejko et al., 1983; Lucas, 1982; Rydelek, 2013). Катіонний склад є ключовим фактором, що визначає властивості торф'яної сировини, слугує діагностичною ознакою торфу, відображає особливості його формування та суттєво впливає на природу йонообмінних процесів і структурні характеристики природного торфу (Лиштван и др., 1989).

У торфі метали можуть перебувати у формі розмаїтих сполук, таких як водорозчинні, обмінні, важкорозчинні, а також у складі комплексних метало-органічних речовин та ін. Хімічні елементи у торфі присутні у вигляді йонів, солей або комплексних сполук, органічних сполук і можуть перебувати у різних за ступенем рухомості формах – нерухомі і потенційно рухомі форми (легкообмінні, водорозчинні, органічні та карбонатно-гідроксидні).

У зв'язку з широким застосуванням торфів концентрації рухомих форм хімічних елементів у них є важливим показником його якості (барій), його агрохімічної цінності (кальцій, калій). Вміст літію є цікавим з огляду на інтенсифікацію пошуків літєвої сировини.

Головна мета дослідження – встановити закономірності розподілу рухомих форм катіонів лужних і лужноземельних елементів (Na, K, Li, Ca, Ba) у торфі окремих представницьких родовищ і ділянок Львівської області за допомогою методу полум'яної спектрофотометрії.

Об'єкт дослідження – торф окремих представницьких родовищ та ділянок Львівської області.

Предмет дослідження – вміст рухомих форм Na, K, Li, Ca, Ba у торфі родовищ і ділянок Львівської області.

Історія досліджень. Визначення вмісту лужних та лужноземельних металів у різних природних об'єктах (грунті, воді, мінералах та гірських породах) є важливим завданням у багатьох галузях – геохімії, екології, агрохімії та ін., оскільки ці елементи відіграють важливу роль у регулюванні якості води, визначенні придатності та промислової цінності корисних копалин, оцінці родючості ґрунтів тощо.

Для цього зазвичай використовують об'ємні (титриметричні), вагові (гравіметричні), потенціометричні (іон-селективні електроди) та спектроскопічні (фотоколориметрія, полум'яна спектрофотометрія, атомно-абсорбційна спектрометрія, AAS; мас-спектрометрія з індуктивно зв'язаною плазмою, ICP-MS; атомно-емісійна спектрометрія з індуктивно зв'язаною плазмою, ICP-AES) методи досліджень (Малишев та ін., 2018; Спаська та ін., 2024; Siddique et al., 2020; Qin et al., 2015).

Вибір оптимального методу для визначення катіонів лужних та лужноземельних металів для різних об'єктів дослідження та діапазону концентрацій вимагає комплексного підходу з урахуванням конкретних умов дослідження. Сучасні інструментальні методи, такі як AAS, ICP-AES та ICP-MS, забезпечують високу точність і чутливість аналізу, проте потребують значних витрат на обладнання, реагенти та висококваліфікованого аналітика. Класичні хімічні (об'ємні та вагові) методи можуть бути використані для швидкого

і недорогого скринінгу/аналізу, проте вони мають низку недоліків, особливо щодо визначення лужних металів, які фактично не утворюють гравіметричних форм.

Полум'яна спектрофотометрія є простим і ефективним методом, який широко й успішно застосовують для кількісного визначення лужних і лужно-земельних металів у рідинних субстратах у різних галузях (хімія, геохімія, біологія, медицина та фармацевтика). Принцип методу полягає в тому, що розчин аналізованої речовини перетворюється у систему типу «туман» за допомогою небулайзера та надходить в полум'я газового пальника, де нагрівається та випаровується. Атоми елемента поглинають енергію полум'я і переходять у збуджений електронний стан, а повернення в основний стан супроводжується випромінюванням фотонів певної частоти, що фіксується фотоелементом. Інтенсивність цього випромінювання пропорційна концентрації відповідного елемента в зразку. Тобто, полум'яна фотометрія є спрощеною реалізацією атомно-емісійної спектроскопії.

Основні переваги методу:

- простота – відносно нескладне обладнання, апаратурне оформлення та проста процедура виконання аналізу порівняно з класичним атомно-абсорбційним аналізом;

- висока чутливість – дає змогу визначити малі концентрації елементів, чутливість вища, оскільки вимірюється значення вилученої енергії, а не зміна інтенсивності характерного випромінювання;

- швидкість – аналіз одного зразка триває кілька хвилин;

- селективність – можна одночасно визначити кілька елементів, проте їхня кількість обмежена;

- широкий діапазон лінійності;

- експресність – метод забезпечує надійний, дешевий і зручний кількісний аналіз іонів калію, натрію, літію, барію та кальцію.

Матеріали та методи дослідження. Район дослідження охоплює частину Львівської області, яка з геоморфологічної точки зору є частиною Волино-Подільської височини. Особливістю цієї території, з огляду на процеси торфоутворення, є значне розчленування поверхні річковою та струмковою мережею. Це призводить до утворення відносно плоских вододільних ділянок, що мають переважно субмеридіональне простягання (за винятком території Малого Полісся). Досліджувана територія попадає в межі трьох торф'яних областей: Малополіської (північно-західна частина Львівщини), Лісостепової (Подільський район – центральна частина Львівської області) і Карпатської (Передкарпатський район – південна частина Львівської області).

Більшість із досліджуваних торфовищ розташовані в межах Передкарпатської рівнини або в зоні її переходу до Розточчя. Для цих територій характерний хвилястий або горбистий рельєф, розчленований долинами невеликих річок та струмків, ярами та балками. У геологічній будові переважають неогенові осадові породи (пісковики, глини, мергелі) з перекриттям четвертинних відкладів (суглинки, леси). Можлива наявність виходів вапняків на поверхню, особливо в районі Розточчя.

Досліджувані торфовища є низинного типу, як за переважаючою флорою торфонагромадження, так і за географією формування покладів, які належать до долин і заплав річок та струмків. Основними регіональними факторами

процесів торфоутворення та торфонакопичення є особливості геологічної і геоморфологічної будови земної поверхні, ґрунтового покриву, кліматичні умови, річкові режими та ін.

У ході досліджень використано власні матеріали, реактиви, обладнання та напрацювання щодо визначення хімічного складу торфу. Для опробування обрано шість представницьких торфових ділянок та родовищ Львівської області (Білогорща, Гончари, Гамаліївка, Артищів, Полонична, Скнилівка).

Проби торфу відбирали з керна пробовідбірником з різних глибин (від 0 до 140 см), з кроком 20 см. Максимальна довжина/потужність відбору досягала 140 см (Гончари, Гамаліївка). Проби поміщали в герметичні чисті поліетиленові пакети на блискавці з відповідним маркуванням, ретельно закривали, щоб зменшити ймовірне вивітрювання та забруднення. Загалом було відібрано 26 проб.

У лабораторних умовах проби торфу висушували природним шляхом за кімнатної температури до повітряно-сухого стану, уникаючи потрапляння прямого сонячного світла, подрібнювали, розтирали в агатовій ступці, просіювали через сито з розміром отворів 5 мм, квартували та розподіляли на лабораторні наважки і дублікати.

Для визначення лужного та лужноземельного елементного складу – вмісту K, Na, Li, Ca, Ba – усі зразки торфу попередньо піддавали кислотному розкладанню відповідно до ДСТУ 4405:2005 (Інститут ґрунтознавства та агрохімії імені О. Н. Соколовського Української академії аграрних наук, 2006).

Аналізи на вміст Na, K, Li, Ca, Ba у кислотних екстрактах виконано методом полум'яної спектрофотометрії в Інституті геології і геохімії горючих копалин НАН України за допомогою двох різних видів приладів низькотемпературних полум'яних спектрофотометрів (моделі: *FP910*, *PG Instruments* та *FF-200*, *Cole-Parmer*, *Jenway*) з використанням пропанового факела. Для кожної проби-екстракту виконано трикратні аналітичні визначення досліджуваних елементів на кожному з приладів, результати яких усереднено. Використання двох приладів дозволило порівняти їхню ефективність: спектрометр *FP910* працює за принципом одночасного визначення всіх елементів у факелі, натомість *FF-200* призначено для визначення вмісту лише одного елемента за один акт налаштування (зміни детектора та встановлення чутливості).

Калібрування приладів проводилося для кожного елемента за серією стандартних розчинів з відомим вмістом самого елемента (Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+}), приготованих із солей натрію (NaCl), калію (KNO_3), літію (Li_2SO_4), кальцію (CaCl_2) та барію (BaCl_2); калібрування періодично перевірялося через 8–10 вимірювань. Розчином порівняння була дистильована або дейонізована вода.

Концентрації визначуваних елементів у досліджуваних зразках визначали за отриманими даними методом калібрувальних/градувальних графіків залежності величини сили струму (I , мкА) від концентрації ($C_{\text{ме}}$, мг/кг або ppm).

Математико-статистична обробка кількісних характеристик розподілу вмісту рухомих форм Ca, Ba, Na, K, Li у досліджуваних торфовищах Львівської області здійснена із застосуванням комплексного підходу, що використовується у геохімічних дослідженнях: розрахунок основних статистичних характеристик розподілу вмісту хімічних елементів (дисперсія, стандартне

відхилення, коефіцієнт варіації, середні, мінімальні та максимальні значення, мода, медіана, асиметрія та ексцес); побудова гістограм розподілу вмісту хімічних елементів; встановлення закону розподілу; оцінка величини меж місцевого фонового коливання та рівня відхилень вмісту елементів ($C\phi$); розрахунок значень коефіцієнтів концентрації (K_k) відносно його фонового (медіанного) вмісту (C_m) за (Алексеев, 1990, 2000); застосування кореляційного (розрахунок і побудова кореляційних матриць і профілів), кластерного та факторного (методу головних компонент) аналізів з метою встановлення ступеня залежності між змінними, типоморфних геохімічних асоціацій міграційних форм хімічних елементів у даному середовищі.

Обробку аналітичних даних аналізованих параметрів торфу та математико-статистичні розрахунки виконано за допомогою пакетів програм MS Excel 2019 та Statistica 12.

Результати досліджень. Аналіз вмісту міграційних форм Na, K, Li, Ca та Ba у досліджених торфовищах Львівської області, проведений з використанням статистичних параметрів (середнє, мінімум, максимум, мода, медіана, дисперсія, варіація та ін.), виявив (табл. 1, рис. 1):

- незначну варіабельність, рівномірне розсіювання, однорідне поширення Na і K (коефіцієнт варіації – 23–56,5 %; ст. відхилення – 5,3–48,2) – елементи розсіюються в торф'яному покладі майже в однакових кількостях у всіх формах свого знаходження;

- менш рівномірний розподіл, помірну мінливість Li (коефіцієнт варіації – 76,4 %; ст. відхилення – 5,01);

- високу варіативність, значну нерівномірність та неоднорідність у розподілі для Ca та Ba.

Контрастність у розподілі відображає відмінності в умовах надходження, акумуляції та фіксації елементів у торф'яному покладі, накопичення рослинами і закріплення на торф'яному біогеохімічному бар'єрі, що зумовлено дією комплексу чинників: диференціацією хімічних елементів під час міграції, впливом гідрологічних і біогеохімічних процесів на досліджуваній і прилеглих територіях, розмаїтістю рослин-торфоутворювачів. Гетерогенність розподілу кальцію та барію зумовлена специфікою торфів родовища Гончари, які дуже збагачені мушлями прісноводних молюсків.

Перед виконанням необхідного статистичного аналізу спочатку було проведено перевірку нормальності (виконано тест на нормальність) для наборів даних, щоб зрозуміти структуру розподілу вимірних показників.

Т а б л и ц я 1. Статистичні параметри розподілу міграційних форм Ca, Ba, Na, K, Li у досліджуваних торфах Львівської області

Хімічний елемент	Середнє	Медіана	Мода	Min	Max	Дисперсія	Ст. відхил.	Коеф. варіац.	Асиметрія	Ексцес
K, мг/кг	23,25	22,47	18,42	15,72	36,89	28,67	5,35	23,03	0,86	0,40
Na, мг/кг	85,28	64,89	55,47	20,49	187,31	2325,89	48,23	56,55	0,62	-0,88
Li, мг/кг	6,56	5,35	множин.	1,59	21,56	25,10	5,01	76,42	1,72	2,66
Ca, мг/кг	34940	124204	множин.	2427	1455948	1426021897	37762	108,08	1,58	2,09
Ba, мг/кг	1046	969	779	495	1917	105082	324,16	30,99	1,18	1,66

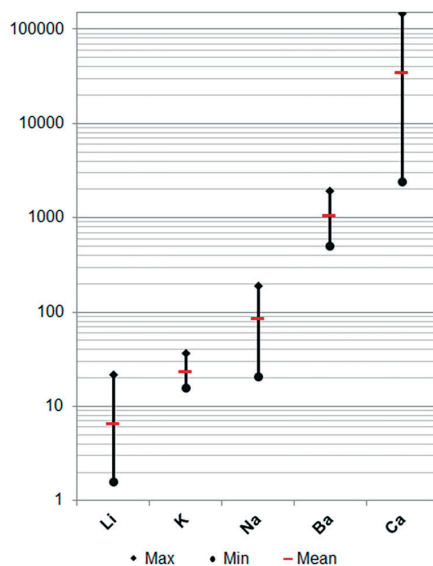


Рис. 1. Геохімічний спектр нагромадження рухомих форм Li, K, Na, Ba, Ca у досліджуваних торфах Львівської області (одиниці виміру: див. табл. 1)

Для визначення закону розподілу побудовані гістограми частотного розподілу випадкових даних (рис. 2), які показали достатньо добру апроксимацію, що відповідає нормальному закону, про що свідчить характерна симетрична форма гістограм. У випадку функції нормального закону можна говорити про розсіяння вмісту хімічних елементів одночасно у декількох формах їхнього перебування в досліджуваному об'єкті, причому приблизно в рівних кількостях у кожній з них.

Гіпотезу про закон розподілу перевірено за допомогою використання нерівностей зі статистичними показниками коефіцієнтів асиметрії (A) та ексцесу (E) за (Алексеев, 1990, 2000):

нормальний закон:

$$\frac{A}{\sqrt{\frac{6}{N}}} \leq [3]; \quad (1) \quad \frac{E}{2\sqrt{\frac{6}{N}}} \leq [3]; \quad (2)$$

де A – асиметрія, міра несиметричності розподілу, яка є чисельною характеристикою, що виражає міру скошеності кривої розподілу, тобто відхилення від її нормального вигляду; E – ексцес, який вимірює гостроту піку розподілу, необхідний для перевірки «нормальності» даних, визначає підйом чи пониження графіка емпіричної кривої розподілу порівняно з нормальною кривою; N – загальне число проб.

Результати перевірки показали нормальний розподіл для всіх елементів за першим рівнянням та для більшості хімічних елементів за рівнянням з асиметрією (2), з незначними відхиленнями для кальцію і літію (3,30 і 3,57 відповідно).

Оцінка величини меж місцевого фонових коливання та рівня відхилень вмісту елементів. У практиці геохімічних досліджень при обробці даних для оцінки величини меж місцевого фонових коливання у якості оцінювального

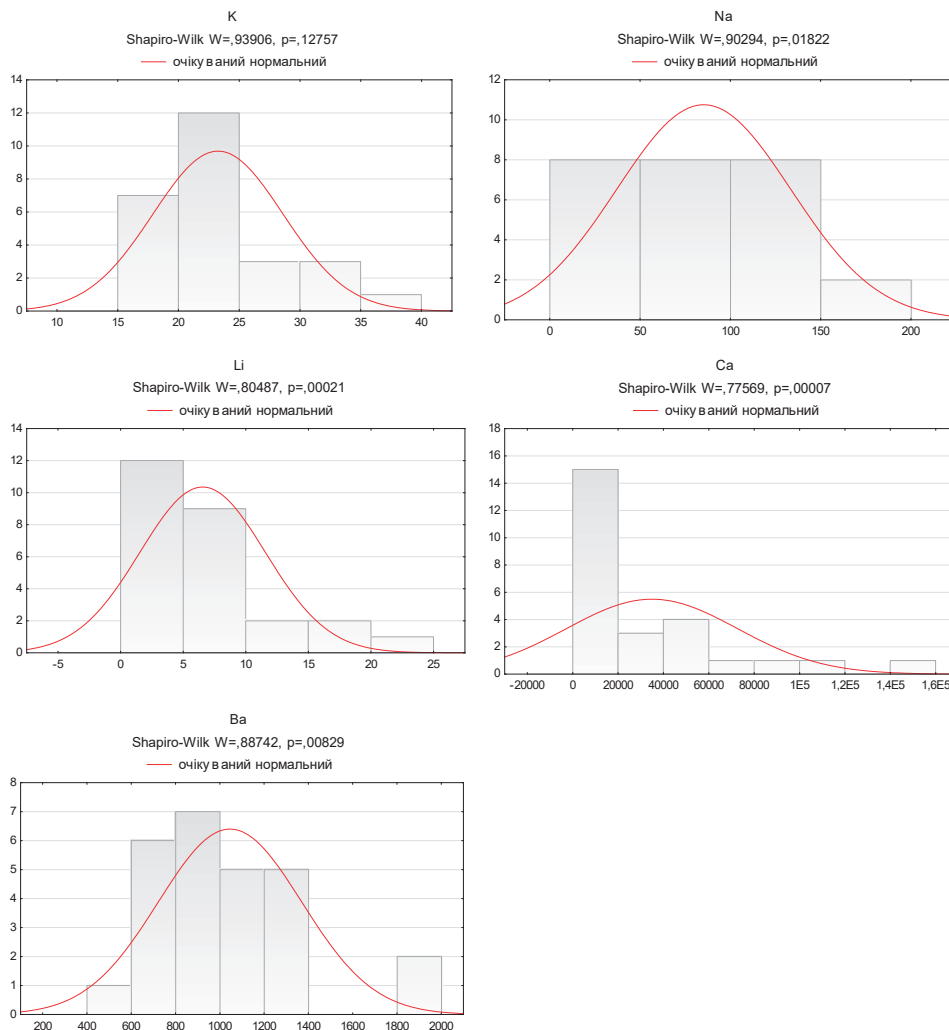


Рис. 2. Гістограми нормального розподілу вмісту рухомих форм K, Na, Li, Ca, Ba у досліджуваних торфовищах Львівської області (вибірка 26). По осі X – вміст елемента, мг/кг; по осі Y – кількість спостережень

критерію та рівня відхилень вмісту елементів при нормальному законі розподілу найбільш оптимальним є використання медіани ($C\phi = C_m$), тобто середнього значення в ранжируваному варіаційному ряді, яка мало залежить від крайніх значень варіаційного ряду, її можна визначити навіть якщо до 25 % проб виявилися «за порогом» чутливості аналізу, вона більш стійка, ніж середнє арифметичне, в умовах ексцесивних розподілів і абсолютно не залежить від розподілу випадкової величини, бо її положення не змінюється при будь-яких перетвореннях досліджуваної величини.

Для кожного хімічного елемента на основі фактичних концентрацій елемента в торфі (C_i) розраховані значення коефіцієнтів концентрації (K_k), відносно його фонового (медіанного) вмісту (C_m) (Алексєнко, 1990, 2000).

Концентраційний ряд рухомих форм досліджуваних хімічних елементів торфів Львівської області за медіанною оцінкою такий: $Ca > Ba > Na > K > Li$.

Геохімічний спектр рухомих форм елементів досліджуваних торфів за усередненими значеннями коефіцієнтів концентрації, нормованими відносно фонового (медіанного) вмісту, виглядає так (*Kk*): Ca (2,81), Na (1,31), Li (1,23), Ba (1,08), K (1,03).

Застосування кореляційного, кластерного та факторного (методу головних компонент) аналізів дало змогу встановити ступінь залежності між змінними – вмістом міграційних форм досліджуваних хімічних елементів у даному середовищі – та виокремити типоморфні геохімічні асоціації.

За допомогою статистичної обробки даних методом *кореляційного аналізу* розкрилася структура взаємозв'язків та виокремилися найсуттєвіші зв'язки, які певною мірою визначають зміну інших, а також наступні причинні залежності. Кореляційна матриця використана для виявлення асоціації між елементами та підтверджена результатами, отриманими за допомогою багатовимірної аналізу.

Виявлено значущі позитивні коефіцієнти кореляції між хімічними елементами, що перевищують критичні за 5 % рівня значущості для вибірки даної потужності (табл. 2):

- дуже сильний зв'язок ($r \geq 0,9$): Ca–Li;
- сильний зв'язок ($r > 0,7$): Ca–Ba, Ba–Li, Na–K;
- середній зв'язок ($r \geq 0,6$): Ca–Na; Ba–Na.

Щоб виокремити більш конкретні геохімічні асоціації, побудовані кореляційні профілі (рис. 3), за допомогою яких встановлений характер зв'язків між вмістом елементів, тобто вивчена їхня поведінка в період формування торф'яних покладів. Аналіз рангових величин сили зв'язку між хімічними елементами (для кожного елемента всі значення його парних коефіцієнтів кореляції з іншими елементами розташовуються у вигляді зростаючого ряду числових значень, тобто впорядкована послідовність значень коефіцієнтів кореляції) показав, що тут можна виокремити дві парагенетичні асоціації рухомих форм досліджуваних елементів: Ca–Li–Ba та Na–K.

Кластерний аналіз – це потужний статистичний метод, який широко застосовується в геохімічних дослідженнях для обробки та інтерпретації геохімічних даних, класифікації геохімічних груп, кластеризуючи зразки з аналогічним вмістом елементів, виявлення закономірностей у вибірках даних. Його головна мета – знаходження груп схожих об'єктів у вибірці на основі статистичних відстаней між кластерами (метод групових середніх,

Т а б л и ц я 2. Кореляційна матриця рухомих форм K, Na, Li, Ca, Ba у досліджуваних торфовищах Львівської області

K	1,00				
Na	0,71	1,00			
Li	0,07	0,29	1,00		
Ca	0,29	0,59	0,89	1,00	
Ba	0,20	0,58	0,71	0,75	1,00
	K	Na	Li	Ca	Ba

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

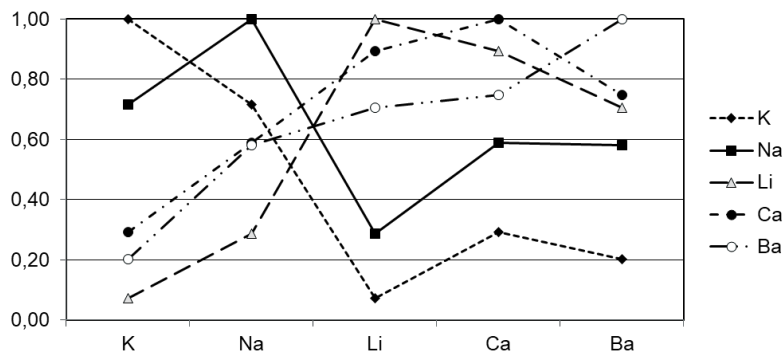


Рис. 3. Кореляційні профілі розподілу рухомих форм K, Na, Li, Ca, Ba у досліджуваних торфовищах Львівської області

центроїдний метод, метод Варда та ін.), де передбачається об'єднання/групування, що приводить до мінімізації суми квадратів відхилень між кожним об'єктом і центром кластера, що містить цей об'єкт, дозволяючи виявляти приховані закономірності та робити важливі висновки про геохімічні процеси та стан об'єкта дослідження.

Візуалізація результатів кластерного аналізу методом Варда у вигляді дендрограми (рис. 4) дала змогу визначити послідовне об'єднання досліджуваних ознак у чотири кластери та числові значення відстаней між кластерами.

Отже, на основі виявлених кореляційних зв'язків за результатами кореляційного і кластерного аналізів можна дійти висновку, що між більшістю досліджуваних елементів існують тісні кореляційні зв'язки, найсильніший з яких у Ca та Li. Головним ядром є Ca, який корелює з усіма досліджуваними хімічними елементами, крім K. «Основними групами» є Ca–Li–Ba та Na–K. Зрозуміло, що групи характеризуються значним перекриттям. Елементи кожної групи корелюються з іншими членами цієї групи.

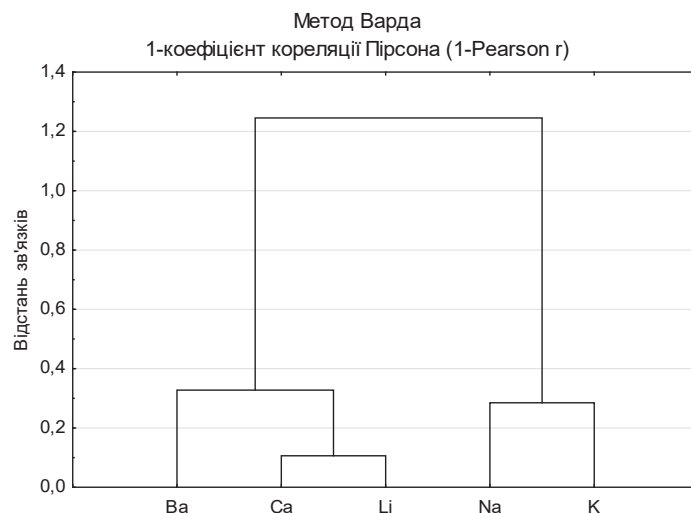


Рис. 4. Дендрограма кластерного аналізу рухомих форм Ba, Ca, Li, Na, K у досліджуваних торфовищах Львівської області

За допомогою використаного *варимакс-факторного аналізу (методу головних компонент)*, при якому досягається максимізація дисперсії навантажень на фактори, було визначено основні чинники, відповідальні за формування найбільш тісних зв'язків між сукупністю показників, а також хімічні асоціації прямих ознак і вагу кожної з них у встановлених варимакс-факторах. Ця вага показує частку повної дисперсії вихідних показників і може бути зумовлена дією цього фактору. Дія різних чинників викликає взаємопов'язану зміну показників, що характеризують досліджувану природну систему. При інтерпретації кожний фактор порівнюється з певним геологічним процесом. Суть аналізу полягає в пошуку невідомих «простих» лінійно незалежних (ортogonalних) показників, які і носять назву головних компонент або факторів. Ці «прості» характеристики можна вважати «причинами», а спостережувані показники – «наслідками».

У вихідних досліджуваних зразках вага/внесок першого фактору (F1) у спільну дисперсію (загальну мінливість системи) становить 62,25 %, другого (F2) – 25,89 %. Результати факторного аналізу наведено в табл. 3.

Таблиця 3. Матриця факторних навантажень для міграційних форм К, Na, Li, Ca, Ba у торфах Львівської області

Хімічні елементи	F1	F2
K	0,01	0,94
Na	0,38	0,86
Li	0,95	-0,02
Ca	0,92	0,28
Ba	0,85	0,26
<i>S ± 2 % Expl. Var</i>	2,62	1,78
<i>Prp. Totl</i>	0,52	0,36
<i>% Total</i>	62,25	25,89

За результатами аналізу розподілу параметрів у полях головних компонент можна дійти таких висновків:

1. Основні навантаження фактору F1, що має визначальний вплив на ознаки генеральної сукупності, зафіксовано для Li_{0,95}, Ca_{0,92}, Ba_{0,85} («природний (органічний/органогенний) фактор»), що пояснюється особливостями літологічного складу порід, природних ґрунтоутворювальних процесів геохімічних ландшафтів кисло-кальцієвого класу міграції, а також збагаченням порід досліджуваного району органічною речовиною (карбонатні породи крейди), з розкладання якої мінеральні компоненти потрапляють у поверхневі, ґрунтові і підземні води.

2. Другий фактор (F2) впливає на накопичення в торфах K_{0,94} та Na_{0,86} («природний (літологічний) фактор»).

Отже, факторний аналіз дав змогу представити геохімічні дані у вигляді переважаючих асоціацій хімічних елементів та виокремити два типи факторів, які є визначальними та впливають на нагромадження рухомих

форм досліджуваних лужних і лужноземельних катіонів у торфовищах Львівської області:

– «природний (органічний/органогенний) фактор» – визначальний, що характеризує спільний розподіл просторово і парагенетично пов'язаних $Li_{0,95}$, $Ca_{0,92}$, $Ba_{0,85}$;

– «природний (літологічний) фактор» – другорядний, характеризує асоціації $K_{0,94}$ та $Na_{0,86}$.

Вертикальний розподіл хімічних елементів в торф'яній товщі залежить від окисно-відновних умов, кислотності, ботанічного складу торфу, інтенсивності атмосферних випадіння металів тощо.

Щоб дослідити вертикальний розподіл рухомих форм Ca , Ba , Na , K , Li по профілю торф'яного покладу, обрано представницькі родовища торфу (Гончари, Білогорща, Гамаліївка) Львівської області.

Виявлено, що з глибиною зменшується вміст K і Na , а також Ca , Ba , і Li (крім родовища Гончари для останніх трьох елементів). У вертикальному розподілі рухомих форм досліджуваних лужних та лужноземельних елементів з глибиною торф'яних покладів (рис. 5) чітко виокремлюються максимуми у верхньому торфогенному горизонті та шарах торфу, які контактують з мінеральним підґрунтям (глибина 0–40 см), накопичення яких відбувається в основному шляхом біологічної акумуляції та еолового привнесення.

Винятком з загальної тенденції є нерівномірний розподіл вмісту Ca , Ba та Li родовища Гончари, які надмірно збагачені мушлями прісноводних молюсків, особливо в інтервалі глибин 80–120 см. Це очевидно є наслідком більш багатого водно-мінерального живлення на ранніх стадіях його розвитку та наявності великої кількості залишків органічних речовин, надходження мінеральних речовин з підземними водами, збагаченими солями кальцію, а також пов'язано зі складом ґрунтів і рельєфом. Спостерігається кореляція по всьому профілю Na , K та Ca , Li , Ba .

Отже, розподіли рухомих форм лужних та лужноземельних елементів у вертикальному розрізі торф'яних покладів Львівської області відображають місцеві регіональні особливості геохімічних процесів.

Розглянемо детальніше, як барій у рухомій формі розподіляється в досліджуваних зразках торфу і які геохімічні особливості це визначають. Рухомі форми барію в торфі (*водорозчинні та обмінні*) мають важливе значення для оцінки його доступності рослинам і потенційної токсичності. *Водорозчинні форми* є найрухомішими. Вони легко засвоюються рослинами, їхня концентрація залежить від pH торфу, вмісту органічної речовини (органічна речовина може комплексувати барій, збільшуючи його рухомість, також вона здатна утримувати барій, зменшуючи його рухомість) та наявності інших іонів (особливо кальцію, які можуть конкурувати з іонами барію за місце адсорбції). Барій в *обмінній формі* може адсорбуватися на поверхні торфових частинок, таких як органічна речовина, та вивільнятися в торф'яний розчин залежно від умов. Щодо *мінеральних фіксованих форм* барій може утворювати нерозчинні сполуки з іншими елементами, такими як сульфати та карбонати, які є менш доступними для рослин. Породи з підвищеним вмістом Ba – гіпси, ангідрити, вапняки. Торф завдяки високому вмісту органічної речовини має добру здатність утримувати барій.

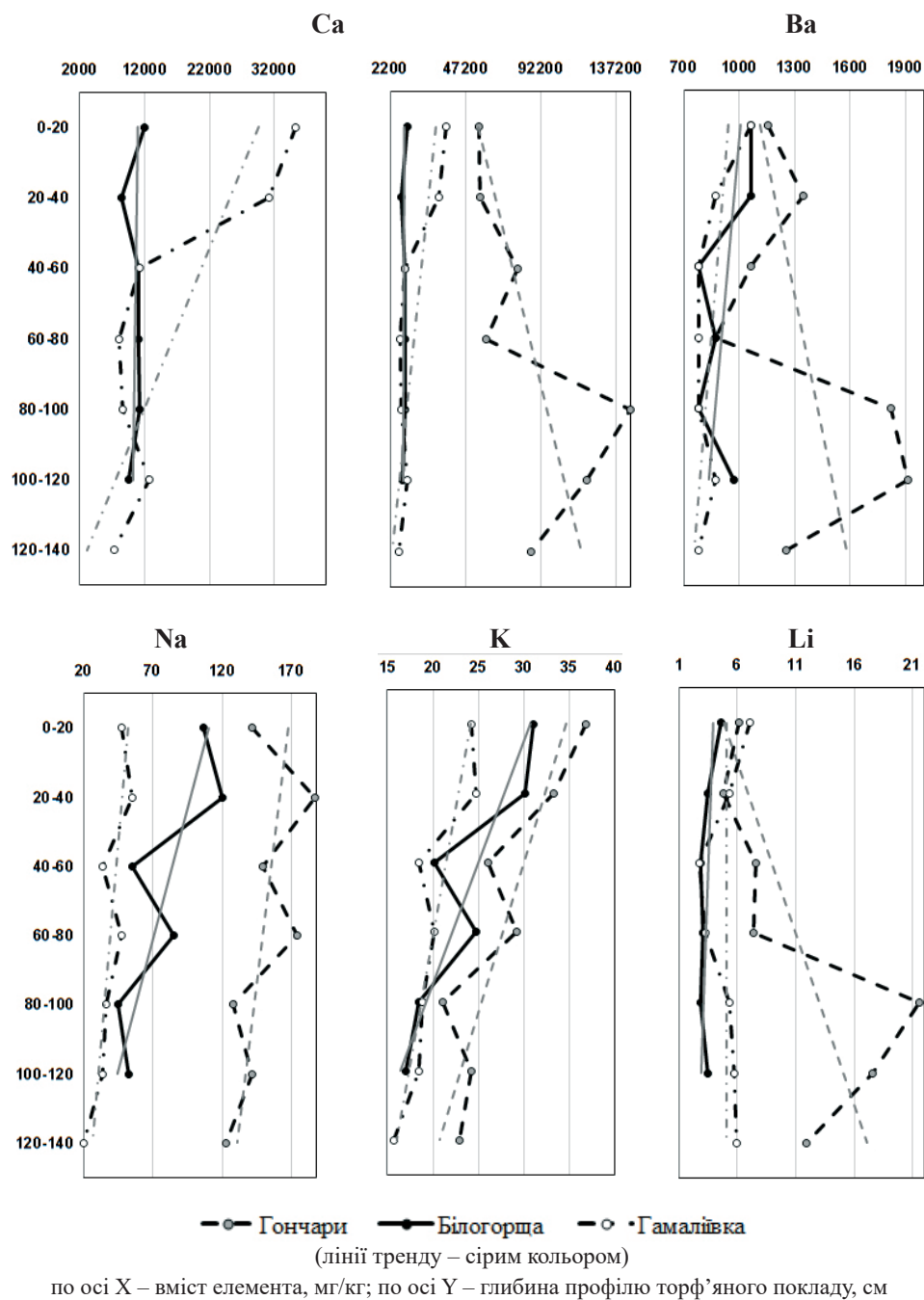


Рис. 5. Графіки вертикального розподілу вмісту рухомих форм Ca, Ba, Na, K, Li по профілю покладу досліджуваних родовищ торфу Львівської області

Рухомі форми літофільного барію в досліджуваних торфах Львівської області характеризуються доволі неоднорідним та нерівномірним розподілом, високою варіативністю та дисперсією (коеф. варіації – 30,99; ст. відхилення – 324,16), інтенсивним накопиченням, широким розповсюдженням; середній вміст 1046 мг/кг (min – 495, max – 1918 мг/кг), вміст за медіаною – 970 мг/кг.

Високі концентрації барію виявлено в більшості зразків, за винятком ділянки Скнилівки (30–40 см), де його вміст становить 495 мг/кг. Максимальний вміст барію спостерігається на родовищі Гончари (80–120 см). У вертикальному розподілі рухомих форм барію за глибиною чітко виокремлюються максимуми в верхніх горизонтах торф'яного покладу, за винятком торфів родовища Гончари.

У досліджуваних торфах Львівської області коефіцієнт концентрації (K_k) барію відносно його фонового (медіанного) вмісту становить у середньому 1,08. У вертикальному розподілі $K_k > 1$ виявлено у верхніх торф'яних горизонтах Гамаліївки (0–20 см, $K_k = 1,1$), Білогорщі (0–40 см, $K_k = 1,1$), ділянки Артищів (0–60 см, $K_k = 1,39$) та Полонична (0–40 см, $K_k = 1,29$). У межах розрізу торфів родовища Гончари (крім глибини 60–80 см) максимальні значення зафіксовані в інтервалі 80–100 та 100–120 см (K_k відносно фонових меж 1,88 та 1,98 відповідно).

Рухомі форми Ва в усіх досліджуваних зразках торфу інтенсивно концентруються порівняно з кларками літосфери за О. П. Виноградовим (Войткевич и др., 1970) $K_{k_{\text{сер}}} = 1,61$ (за винятком торфів родовища Скнилівки); ґрунтів за Bowen (1979) $K_{k_{\text{сер}}} = 2,09$ (крім торфів родовища Скнилівки); відносно фонових значень у ґрунтах України (Клос та ін., 2012) $K_{k_{\text{сер}}} = 2,56$; кларками наземних рослин за Д. П. Малюгою (Войткевич и др., 1970) $K_{k_{\text{сер}}} = 10,46$.

За результатами математико-статистичної обробки даних (кореляційного, кластерного та факторного аналізів) виявлено тісні позитивні кореляційні зв'язки Ва з Са ($r > 0,75$), Li ($r > 0,71$) і Na ($r > 0,58$), що відображає їхню спільну поведінку в природних процесах, особливо в контексті їхньої міграції та накопичення.

Кальцій є одним з найважливіших обмінних катіонів у торфі, який регулює кислотність, впливає на біохімічні процеси розкладання рослинних залишків та визначає формування структури торфу. Зазвичай частка катіонів кальцію в торфі становить 50–70 % від загальної кількості йонів (Ліштван и др., 1989). Кальцій може входити як до складу органічних компонентів (до складу, солей гумінових кислот і фульвокислот), так і до складу неорганічних компонентів (переважно у вигляді карбонатів). Інша група мінеральних компонентів торфів, які впливають на вміст кальцію – скелети мікроорганізмів, мушлі прісноводних моллюсків та фітоліти. Концентрація йонів Ca^{2+} у торф'яній воді регулює кислотність середовища та впливає на вміст розчинених органічних речовин. Крім того, кальцій сприяє емульгуванню бітумів, що призводить до накопичення бітумів у торф'яній воді, особливо низинних покладів.

Барій і кальцій можуть утворювати подібні сполуки та брати участь в однакових геохімічних процесах, мігрувати у водних розчинах, проте їхня мобільність залежить від pH , окисно-відновних умов і наявності комплексних агентів; накопичуватися в осадових породах, таких як вапняки та доломіти; можуть співіснувати та взаємозамінюватися в мінералах; накопичуватися в торф'яних покладах, особливо збагачених залишками скелетів мікроорганізмів, моллюсків. На поширення обох елементів впливають гідрологічні та біогеохімічні процеси, що відбуваються на досліджуваних та прилеглих територіях, розмаїтість рослин-торфоутворювачів.

Геохімічний зв'язок рухомих форм барію з літієм та натрієм є опосередкованим і визначається їхньою спільною присутністю в природних середовищах. Усі три елементи мають тенденцію до накопичення в осадових породах (вапняках тощо), ґрунтових водах і торф'яних покладах. Дослідження їхнього розподілу вимагає врахування багатьох факторів, а саме: гідрологічних, біо-геохімічних та геологічних. На розподіл цих елементів впливають зазвичай гідрологічні процеси, такі як вивітрювання, ерозія та інфільтрація. Їхні міграція та накопичення залежать від pH , окисно-відновних умов і наявності комплексних агентів. Натрій може брати участь в іонному обміні в ґрунтах, що також може впливати на рухомість інших елементів, зокрема барію.

Порівняння рухомих форм барію з його вмістом у золі торфу Львівської області (Яковенко та ін., 2022) показало такі його геохімічні особливості:

- спостерігається більший вміст елемента в рухомих формах;
- рухомий Ва у досліджуваних торфах Львівської області (за винятком ділянки Скнулівка) інтенсивно концентрується порівняно з кларками літосфери за О. П. Виноградовим (Войткевич и др., 1970), ґрунтів за Bowen (1979) та відносно фонових значень в ґрунтах України (Клос та ін., 2012), а також з кларками золи рослин за Д. П. Малюгою (Войткевич и др., 1970), натомість середні концентрації барію в золі перевищують тільки останній вміст;
- на відміну від золи торфів Львівської області, спостерігається сильна позитивна кореляція вмісту рухомого барію з кальцієм (коефіцієнт кореляції $r = 0,75$), натомість у золі торфу відзначено незначну від'ємну кореляцію ($r = -0,45$).

Загалом підвищений вміст Ва у досліджуваному торфі Львівської області відображає місцеві регіональні процеси концентрації елемента в масі торфу і свідчить про нагромадження в основному у верхніх шарах торф'яних профілів природного походження.

Висновки.

1. У розподілі рухомих форм лужних та лужноземельних елементів з глибиною досліджуваних торф'яних покладів чітко простежуються максимуми у верхньому торфогенному горизонті та шарах торфу, які контактують з мінеральним підґрунтям. Винятком із загальної тенденції є торфовище Гончари, де розподіл вмісту Са, Ва, Лі очевидно є наслідком більш багатого водно-мінерального живлення на ранніх стадіях його розвитку, надходження мінеральних речовин з підземними водами, збагаченими солями кальцію, а також це пов'язано зі складом ґрунтів і рельєфом. Нерівномірність концентрації елементів у торфі Львівської області зумовлена розмаїтістю факторів, зокрема біологічною акумуляцією, еоловим привнесенням та специфічними геохімічними умовами окремих родовищ.

2. Медіанна оцінка концентрацій елементів показала таку послідовність: Са > Ва > На > К > Лі, що відображає відмінності в їхній геохімічній поведінці. Геохімічний спектр елементів, нормований відносно медіанного вмісту, виявив високу концентрацію кальцію (Са) та натрію (На) порівняно з іншими елементами.

3. Кластерний аналіз, аналіз головних компонент і кореляційна матриця виявили значний зв'язок між виміряними параметрами. Встановлено значні кореляційні залежності між Са–Лі, Са–Ва, Ва–Лі, На–К, що свідчить

про їхню спільну міграцію та накопичення. Метод головних компонент виявив асоціації елементів, характерні для досліджуваних торфів: Li–Ca–Ba та K–Na, що відображає вплив різних геохімічних факторів.

4. Для регулярного систематичного аналізу торфу на вміст лужних та лужноземельних елементів більш придатним є фотометр з одночасним визначенням усіх елементів, натомість для прецизійного наукового аналізу доцільно використовувати спектрометр з одночасним визначенням одного елемента.

5. Результати дослідження можуть бути використані для оцінки екологічного стану торф'яних екосистем та розробки заходів з їхнього збереження. Отримані дані також можуть бути корисними для геохімічних пошуків корисних копалин та оцінки промислового потенціалу торф'яних родовищ.

6. Метод полум'яної спектрофотометрії підтвердив свою ефективність для аналізу хімічного складу торф'яних покладів, визначення рухомих форм Na, K, Li, Ca, Ba та показав відтворюваність і правильність результатів. Цей метод може бути рекомендований до використання в хімічному аналізі торфу для дослідження і контролю його якості.

Алексеев, В. А. (1990). *Геохимия ландшафта и окружающей среды*. Москва: Недра.

Алексеев, В. А. (2000). *Экологическая геохимия*. Москва: Логос.

Войткевич, Г. В., Мирошников, А. Е., Поваренных, А. С., Прохоров, В. Г. (1970). *Краткий справочник по геохимии*. Москва: Недра.

Інститут ґрунтознавства та агрохімії імені О. Н. Соколовського Української академії аграрних наук. (2006). *Якість ґрунту. Визначення рухомих сполук фосфору і калію за методом Кірсанова в модифікації ННЦ ІГА* (ДСТУ 4405:2005). Київ: Держспоживстандарт України.

Клос, В. Р., Бірке, М., Жовинський, Е. Я., Акінфієв, Г. О., Амашукелі, Ю. А., & Кламенс, Р. (2012). Регіональні геохімічні дослідження ґрунтів України в рамках міжнародного проекту з геохімічного картування сільськогосподарських та пасовищних земель Європи (GEMAS). *Пошукова та екологічна геохімія*, 1(12), 51–66.

Лиштван, И. И., Базин, Е. Т., Гамаюнов, Н. И., & Терентьев, А. А. (1989). *Физика и химия торфа*. Москва: Недра.

Малишев, В., Габ, А., Шахнін, Д. (2018). *Аналітична хімія та інструментальні методи аналізу*. Університет «Україна».

Спаська, О. А., Білокопитов, Ю. В., & Ятчишин, Й. Й. (2024). *Аналітична хімія та інструментальні методи хімічного аналізу*. Київ: Видавництво Національного авіаційного університету «НАУ-друк».

Яковенко, М., Хоха, Ю., & Любчак, О. (2022). Геохімічні особливості накопичення і міграції важких металів у торфах Львівської області. *Вісник Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна, серія «Геологія. Географія. Екологія»*, 56, 105–121. <https://doi.org/10.26565/2410-7360-2022-56-07>

Andrejko, M. J., Fiene, F., & Cohen, A. D. (1983). Comparison of ashing techniques for determination of the inorganic content of peats. In P. M. Jarrett (Ed.), *Testing of Peats and Organic Soils* (pp. 5–20). Philadelphia: ASTM International. <https://doi.org/10.1520/STP37331S>

Bowen, H. J. M. (1979). *Environment Chemistry of the Elements*. London; New-York; Toronto; Sydney; San Francisco: Academic Press.

Lucas, R. E. (1982). *Organic soils (Histosols) formation, distribution, physical and chemical properties and management for crop production* (No 435, pp. 3–77) [Research Report]. Michigan State University.

Rydelek, P. (2013). Origin and composition of mineral constituents of fen peats from Eastern Poland. *Journal of Plant Nutrition*, 36(6), 911–928. <https://doi.org/10.1080/01904167.2013.770525>

- Siddique, M. A. B., Alam, M. K., Islam, S., Diganta, M. T. M., Akbor, M. A., Bithi, U. H., Chowdhury, A. I., & Ullah, A. A. (2020). Apportionment of some chemical elements in soils around the coal mining area in northern Bangladesh and associated health risk assessment. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 14, Article 100366. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2020.100366>
- Qin, S., Zhao, C., Li, Y., & Zhang, Y. (2015). Review of coal as a promising source of lithium. *International Journal of Oil, Gas and Coal Technology*, 9(2), 215–229. <https://doi.org/10.1504/IJOGCT.2015.067490>

Стаття надійшла:
22.03.2025 р.

Myroslava YAKOVENKO¹, Yurii KHOKHA²

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

**DETERMINATION AND DISTRIBUTION
of Na, K, Li, Ca, and Ba MOBILE FORMS
IN PEAT OF THE LVIV REGION BY FLAME SPECTROPHOTOMETRY**

The article presents the results of determining the quantitative content and geochemical features of the distribution (including depth distribution), accumulation, migration, and origin of Na, K, Li, Ca, and Ba mobile forms in peat from selected representative deposits and areas of the Lviv Region (Bilogorshcha, Honchary, Hamaliivka, Artysheviv, Polonynchna, Sknylivok), and identifying the main factors affecting the unevenness of their concentration. The analyses were performed using the flame spectrophotometry method with two low-temperature flame spectrophotometers: FP910 (PG Instruments) and FF-200 (Cole-Parmer, Jenway). This method is distinguished by its simplicity, speed, expressivity, high sensitivity, reliability, and relatively low equipment cost.

Mathematical and statistical processing of the quantitative characteristics of the distribution of Ca, Ba, Na, K, and Li mobile forms content in the studied peatlands of the Lviv Region was carried out using MS Excel 2019 and Statistica 12 software packages. Employing correlation (calculation and construction of correlation matrices and profiles), cluster, and factor (principal component method) analyses, the degree of dependence between variables and typomorphic geochemical associations of mobile forms of chemical elements in the researched environment were established. The values of the limits of local background fluctuations and the level of element content deviations were determined; the values of the concentration coefficients relative to the background (median) content were calculated.

The vertical distribution of Ca, Ba, Na, K, and Li mobile forms along the peat deposit profiles showed that the content of K and Na decreases with depth for all researched deposits, as well as Ca, Ba, and Li (except Honchary deposit). It was established that the vertical distribution of the studied elements' mobile forms in peat deposits is characterized by maxima in the upper peat horizon and contact layers with mineral soil (0–40 cm), which is mainly due to biological accumulation and aeolian input. An exception is the uneven distribution of Ca, Ba, and Li in the Honchary peat deposit, where a significant enrichment with freshwater mollusk shells is observed, particularly at a depth of 80–120 cm.

Keywords: peat, mobile forms, elemental analysis, flame spectrophotometry.