

<https://doi.org/10.15407/ggcm2025.199-200.025>

УДК 550.42:553.97(477.83):546.3/9

**Мирослав ПАВЛЮК<sup>1</sup>, Мирослава ЯКОВЕНКО<sup>2</sup>,  
Юрій ХОХА<sup>3</sup>, Ольга СЕРДЮКОВА<sup>4</sup>**

<sup>1,2,3</sup> Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України, Львів, Україна,  
e-mail: <sup>1</sup>pavlyuk.myroslav@gmail.com; <sup>2</sup>myroslavakoshil@ukr.net;

<sup>3</sup>kho\_ha\_yury@ukr.net

<sup>4</sup> Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна, Харків, Україна,  
e-mail: <sup>4</sup>serd.64@ukr.net

### **ГЕОХІМІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ РОЗПОДІЛУ РУХОМИХ ФОРМ Pb, Cd, As, Hg У ТОРФОВИЩАХ ЛЬВІВСЬКОЇ ОБЛАСТІ**

Проведено кількісну оцінку та інтерпретацію просторової варіабельності рухомих форм Pb, Cd, As і Hg шести торфовищ Львівщини (26 зразків; 0–140 см). Визначення Pb, Cd, As виконано методом ICP-AES після екстракції, Hg проаналізовано безпосередньо в сухих зразках аналізатором ртуті класу DMA (NIC MA-3 Solo). Геохімічний розподіл рухомих форм Pb, Cd, As, Hg оцінено із застосуванням описової статистики, а також методів багатовимірного статистичного аналізу (до і після нормалізації на зольність): кореляційного (рангові кореляції Спірмена), кластерного (метод Уорда) та факторного аналізу (метод головних компонент із варімакс-ротацією, PCA).

Встановлено, що розподіли елементів є логнормальними із вираженими локальними аномаліями: приповерхневі піки Hg та «заглиблені» максимуми Pb і Cd – у Гончарах (60–80/120–140 см), а також глибинне збагачення As – у Гамаліївці (120–140 см).

Кореляційний аналіз виявив тісну асоціацію Pb–Cd ( $r > 0,9$ ), а PCA виокремив три фактори/процеси контролю варіабельності: органічно-керований (особливо для As після нормалізації), металевий Pb–Cd (стійкий парагенетичний блок), волого-редокс-кислотно-основний (Hg у протиставленні вологості та з  $pH$ ). Порівняння результатів багатовимірного аналізу до і після нормалізації на зольність дало змогу оцінити роль органічної та мінеральної фаз у контролі міграції металів, відокремити елементи, чутливі до мінеральної домішки (Pb, Cd), від тих, чия визначувана рухомість/міграційна здатність тісніше пов'язана з органічною складовою й умовами середовища (As, Hg).

*Ключові слова:* торф, геохімія, рухомі форми, свинець, кадмій, миш'як, ртуть, Львівський регіон.

**Постановка проблеми.** Торфові поклади є природними геохімічними бар'єрами, що акумулюють і зберігають як життєво необхідні біогенні, так і

токсичні елементи, фіксуючи сигнали природних і техногенних надходжень у стратиграфічному записі відкладів. Ключовою особливістю торфовищ є високий вміст органічної речовини, яка представлена переважно гумусовими речовинами (гуміновими та фульвокислотами, гуміном), а також лігніновими й целюлозними залишками, здатними до сорбції, комплексоутворення та хемосорбційного закріплення мікроелементів. Органічна матриця завдяки численним функціональним групам (насамперед карбоксильним та гідроксильним – спиртовим і фенольним) активно взаємодіє з катіонами металів, знижуючи їхню рухливість і потенційну біодоступність. У кислому та відновному середовищі торфоутворення додаткова іммобілізація металів відбувається у формах орґано-мінеральних комплексів і сульфідних фаз (MeS, FeS<sub>2</sub>).

Поєднання цих чинників забезпечує торфовищам роль геоархівів, здатних відображати тривалі зміни в складі атмосферних опадів і динаміку локально-регіонального навантаження, а також внесок дальнього перенесення аерозолів. Накопичені в торфі елементи та сполуки формують стратиграфічний запис/розріз, придатний для реконструкції просторово-часових закономірностей поширення та міграції елементів.

Дослідження форм міграції та нагромадження ртуті має особливе геохімічне значення як показника «ртутного дихання Землі». Крім того, нагадаємо про небезпеку, яка супроводжує акумуляцію важких елементів. До найбільш небезпечних належать Pb, Cd, As та Hg – елементи з високою токсичністю, здатністю до біоакумуляції та потенціалом порушувати ключові біогеохімічні процеси в екосистемах.

Вміст і міграційна поведінка Pb, Cd, As і Hg у торфі визначаються кислототно-лужними умовами та редокс-потенціалом середовища (*pH/Eh*), часткою органічної речовини, складом мінеральної частини, типом торфовища (верхове/перехідне/низинне) і постдепозиційними перетвореннями, разом з аерацією під час дренажу та змінами гідрологічного режиму.

**Аналіз актуальних досліджень.** Європейські дослідження геохімії торфовищ значною мірою зосереджені на вивченні процесів акумуляції та стратиграфічного розподілу рухомих фракцій пріоритетних токсичних елементів (Pb, Cd, Hg і As). Дослідження, проведені у Фінляндії (Nieminen et al., 2002), Скандинавії (Jensen, 1997), Німеччині (Kempter & Frenzel, 1999) та Польщі (Borówka et al., 2022; Fiałkiewicz-Kozieł et al., 2011), ґрунтувалися на аналізі торфових кернів для реконструкції хронології надходження та акумуляції важких металів у навколишньому середовищі. У низці наукових праць застосовується комплексний підхід, що поєднує фізико-хімічний аналіз торфового матеріалу, іноді сукупно з радіонуклідним датуванням, для кількісної оцінки накопичення металів протягом різних історичних періодів.

Результати цих досліджень демонструють узгоджену картину поверхневого збагачення: важкі метали (Pb, Cd та As) переважно акумулюються у верхніх шарах торфу, що корелює зі зростанням антропогенного тиску в період інтенсивної індустріалізації (Fiałkiewicz-Kozieł et al., 2011). До прикладу, у південних районах Норвегії концентрації свинцю і кадмію у поверхневому торфі були до десяти разів вищими, ніж у північних, що пояснюється трансґордонним перенесенням промислових викидів із Центральної Європи (Jensen, 1997). Попри загальну тенденцію до акумуляції, спостерігається диференційована

постдепозиційна мобільність: свинець після зв'язування демонструє низьку рухливість і переважно фіксується в торфі (Miszczak et al., 2020), натомість кадмій є більш рухомим, і значна варіативність його вмісту з глибиною вказує на інтенсивний перерозподіл у розрізі торфовища (Fiałkiewicz-Kozieł et al., 2011). Арсен і ртуть також ефективно фіксуються торфовищами, проте їхня здатність до міграції є умовною і залежить від локальних умов середовища, зокрема змін  $pH$  та окисно-відновного режиму.

Отже, порівняльний аналіз профілів із різних регіонів Європи дозволяє оцінити кумулятивний внесок Pb, Cd, As і Hg у ґрунтовий покрив та вплив транскордонного переносу, підтверджуючи ефективність торфовищ як архівів сумарного нагромадження металів та підкреслюючи ключову роль торфовищ у палеоекологічних дослідженнях для вивчення геохімічних особливостей міграції токсичних елементів.

Незважаючи на актуальність та наявність даних для Північної та Центральної Європи, систематизована інформація щодо валового та фракційного складу Pb, Cd, As і Hg у четвертинних торфах заходу України є фрагментарною, що зумовлює необхідність регіонально орієнтованих досліджень.

**Мета статті.** Мета цієї роботи – кількісно оцінити рівні та просторово стратиграфічну мінливість рухомих форм Pb, Cd, As і Hg у вибірці торфовищ Львівської області, а також уточнити фактори їхнього контролю ( $pH$ , зольність, вологість, частка органічної речовини) на підставі еталонно нормованих показників і багатовимірної статистики. Об'єкт дослідження: торфові відклади шести торфовищ Львівщини. Предмет – рухомі форми Pb, Cd, As, Hg та їхній зв'язок з фізико-хімічними параметрами торфу.

**Виклад основного матеріалу. Матеріали та методи.** Зразки торфових відкладів відбирали на репрезентативній вибірці торфовищ у межах Львівської області: Білогорща, Гончари, Гамаліївка, Артищів, Полонична та Скнилівка. Для отримання матеріалу використовували керновий пробовідбірник, який забезпечував мінімальне порушення природної структурної цілісності профілю. Проби відбирали пошарово у вертикальному діапазоні 0–140 см з фіксованим інтервалом 20 см.

Концентрації рухомих форм Pb, Cd та As визначали методом атомно-емісійної спектроскопії з індуктивно зв'язаною плазмою на приладі iCAP Pro (Thermo Fisher Scientific Inc). Попередньо проводили екстракцію рухомих форм металів із торфових зразків за допомогою розчину 0,2 М HCl, відповідно до вимог стандарту ДСТУ 4405:2005 (Інститут ґрунтознавства та агрохімії імені О. Н. Соколовського Української академії аграрних наук, 2006). Застосування цього методологічного підходу дає можливість кількісно оцінити фракцію металів, у потенційно міграційно-активній (рухомій) формі. Аналіз Hg виконували за допомогою прямого аналізатора ртуті (NIC MA-3 Solo). Ці аналітичні вимірювання проводили в лабораторії Alpinus Chemia Sp. z o.o. (Солець Куявський, Польща).

Фізико-хімічні характеристики торфових зразків, зокрема реакцію середовища ( $pH$ ), вологість та зольність, визначали за стандартизованими методиками: ДСТУ EN 13040:2005 (Інститут ґрунтознавства та агрохімії імені О. Н. Соколовського Української академії аграрних наук, 2008) для вологості, ДСТУ 7942:2015 (Технічний комітет стандартизації «Ґрунтознавство» (ТК 142)

та Національний науковий центр «Інститут ґрунтознавства та агрохімії імені О. Н. Соколовського», 2015) для зольності та ДСТУ 7882:2015 (Інститут сільськогосподарської мікробіології та агропромислового виробництва НААН, 2016) для  $pH$ . Усі вимірювання для кожного глибинного інтервалу проводили у трьох аналітичних повторностях. Кінцеві результати отримувалися шляхом усереднення цих повторних вимірювань. Вміст органічної речовини обчислювали розрахунковим методом як різницю між загальною масою зразка (100 %) та його зольністю.

Для порівняння використано медіанно нормовані коефіцієнти концентрації  $K_{cm} = C_i / C_{фон, мед}$ , а також якісні зіставлення з літосферними/ґрунтовими еталонами.

Для кількісної оцінки вертикальних відхилень застосовано індекс геоаккумуляції (ІГ, Geo-accumulation index,  $GI$ ):  $IG = \log_2 \left( \frac{Me_T}{1,5 \times Me_K} \right)$ .

Для статистичного опрацювання даних застосовувався комплексний підхід, а саме: описова математична статистика (розрахунок середніх значень, медіан, стандартних відхилень, коефіцієнтів варіації, асиметрії та ексцесу); перевірка на відхилення від нормальності за формою розподілів; кореляційний аналіз із застосуванням рангових коефіцієнтів Спірмена; кластерний аналіз (із використанням методу Уорда); факторний аналіз (на основі методу головних компонент з ротацією варімакс, PCA). Ці багатовимірні методи математико-статистичного аналізу дозволили виявити парагенетичні асоціації елементів та встановити взаємозв'язки між вмістом важких металів і фізико-хімічними параметрами торфових відкладів.

Щоб нівелювати вплив мінеральної складової та виокремити варіації, спричинені органічною матрицею, концентрації елементів було піддано нормалізації на зольність ( $C_{norm} = \frac{C_{element}}{Ash, \% / 100}$ ).

**Результати та обговорення.** *Фізико-хімічні параметри:* досліджувані торфові відклади мають (табл. 1, 2) високий вміст органічної речовини (ОР), що коливається від 62,92 до 90,31 % (у середньому 79,53 %; медіана – 83,95 %). Варіабельність цього показника є невеликою (коэф. варіац.  $V = 10,63$  % за стандартного відхилення  $SD = 8,45$ ), що відображає відносну однорідність органічної матриці. Показник зольності ( $Ash$ ) демонструє значно більшу мінливість у діапазоні 9,69–37,08 % (середнє 20,47 %). Для зольності зафіксовано високий коефіцієнт варіації ( $V = 41,28$  % при  $SD = 8,45$ ), що підкреслює біполярність системи «мінеральність ↔ органічність» та підтверджує наявність профілів зі значним внеском мінеральної домішки.

Реакція середовища ( $pH$ ) варіює від кислої до нейтральної (4,40–7,69) із середнім значенням 5,76 ( $SD = 1,04$ ). Цей показник демонструє помірну варіабельність (коэф. варіац.  $V = 18,04$  %), що свідчить про переважання слабкокислих умов, які є типовими для торфовищ, проте з локальними зрушеннями до нейтральних значень. Водночас зафіксовано середню вологість ( $W$ ) на рівні 59,06 % (діапазон 14,98–87,41 %). Вологість є помірно варіабельною ( $V = 36,41$  % при  $SD = 21,50$ ), що відображає різницю між поверхневими, більш аерованими та сухими, і глибинними, водонасиченими горизонтами. Ці параметри є ключовими для контролю мобільності токсичних елементів, оскільки  $pH$  впливає на ступінь дисоціації функціональних груп органічної

Таблиця 1. Загальні фізико-хімічні характеристики та вміст рухомих форм Pb, Cd, As, Hg у профілях торф'яних родовищ Львівщини

№ з/п	h, см	Pb, мг/кг	Cd, мг/кг	As, мг/кг	Hg, мг/кг	Ash, %	W, %	pH	ОР, %
Профіль 1 – Гончари									
1	0–20	7,200	0,250	2,85	0,0154	15,95	21,38	6,78	84,05
2	20–40	8,850	0,383	3,05	0,0128	16,11	24,77	6,68	83,89
3	40–60	3,025	0,200	1,90	0,0127	23,81	43,48	7,34	76,19
4	60–80	<b>132,35</b>	<b>8,883</b>	2,65	0,0101	26,88	43,80	7,41	73,12
5	80–100	2,650	0,167	3,20	0,0143	36,55	20,21	7,39	63,45
6	100–120	1,200	0,052	1,60	0,0144	34,95	31,84	5,94	65,05
7	120–140	<b>27,73</b>	<b>1,767</b>	1,50	0,0111	32,51	46,66	7,50	67,49
Профіль 2 – Білогорща									
8	0–20	13,050	0,667	1,80	0,0152	21,55	61,27	4,48	78,45
9	20–40	10,350	0,867	3,05	0,0139	37,08	63,03	4,61	62,92
10	40–60	3,175	0,183	2,25	0,006	13,99	73,20	4,86	86,01
11	60–80	6,025	0,183	2,55	0,0056	13,20	76,37	5,12	86,80
12	80–100	6,950	0,433	1,75	0,0039	13,42	77,50	5,29	86,58
13	100–120	6,350	0,350	3,25	0,0049	14,75	77,10	5,39	85,25
Профіль 3 – Гамаліївка									
14	0–20	4,400	0,267	3,50	0,0203	30,70	51,99	5,65	69,30
15	20–40	3,200	0,183	3,00	0,0116	25,08	61,97	5,62	74,92
16	40–60	2,125	0,133	2,15	0,0062	11,93	73,65	4,57	88,07
17	60–80	2,925	0,150	1,85	0,0076	9,69	75,80	4,40	90,31
18	80–100	1,000	0,067	1,90	0,0072	12,40	76,36	5,18	87,6
19	100–120	1,475	0,133	1,75	0,0058	14,16	76,73	5,59	85,84
20	120–140	1,250	0,083	<b>14,90</b>	0,0062	14,72	78,04	6,08	85,28
Артищів									
21	0–20	16,150	0,650	2,50	0,0069	27,41	80,77	5,46	72,59
22	40–60	9,225	0,317	4,55	0,0036	15,99	87,41	5,00	84,01
Скнилівок									
23	0–30	2,400	0,167	2,60	0,0141	14,10	69,58	4,63	85,90
Полонична									
24	0–40	3,950	0,183	5,000	0,0172	23,42	63,89	7,69	76,58
25	0–40	2,400	0,167	2,850	0,0235	18,60	63,88	5,62	81,40
26	0–40	1,000	0,100	2,550	0,1084	13,26	14,98	5,39	86,74

речовини та комплексоутворення, а вологість (через окисно-відновний режим) – на процеси сорбції/десорбції та формування сульфідних/оксидних фаз.

*Вміст і варіабельність рухомих форм важких металів.* У досліджених торфах Львівської області вміст рухомих форм варіює в широких межах (за всім масивом, мг/кг): Pb 1,00–132,35; Cd 0,05–8,88; As 1,50–14,90; Hg 0,004–0,108 (рис. 1, див. табл. 1). Для Pb, Cd, Hg (див. табл. 2) спостерігаються високі коефіцієнти варіації (236,35; 262,63; 136,18 % відповідно) і виражена правостороння асиметрія та гостровершинний характер розподілу (високий додатний ексцес), що вказує на локальні аномалії та потенційний

Т а б л и ц я 2. Статистичні параметри розподілу міграційних форм Pb, Cd, As, Hg та фізико-хімічних показників у торфах Львівської області

Показник	Середнє	Медіана	Min	Max	Дисперсія	Ст. відхил., SD	Коеф. варіац., $V$	Асиметрія	Екссес
OP, %	79,53	83,95	62,92	90,31	71,41	8,45	10,63	-0,75	-0,77
W, %	59,06	63,89	14,98	87,41	462,38	21,50	36,41	-0,82	-0,59
Ash, %	20,47	16,05	9,69	37,08	71,41	8,45	41,28	0,75	-0,77
pH	5,76	5,53	4,40	7,69	1,08	1,04	18,04	0,63	-0,83
Pb, мг/кг	10,78	3,58	1,00	132,35	649,71	25,49	236,35	4,69	22,94
Cd	0,65	0,18	0,05	8,88	2,94	1,72	262,63	4,78	23,56
As	3,10	2,58	1,50	14,90	6,52	2,55	82,45	4,25	19,91
Hg	0,015	0,011	0,004	0,108	0,0004	0,020	136,183	4,55	22,12

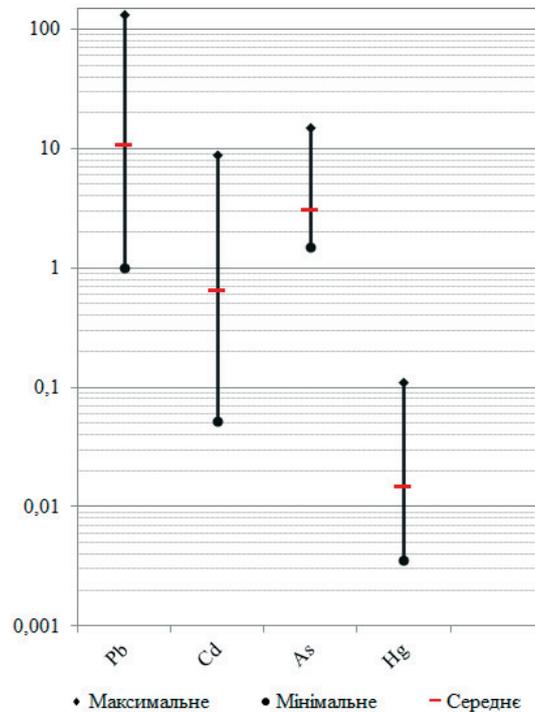


Рис. 1. Геохімічний спектр накопичення рухомих форм (мг/кг) Pb, Cd, As, Hg у торфах Львівської області

вплив точкових джерел. As характеризується помірною варіабельністю ( $V = 82,45\%$ ) і також демонструє позитивну асиметрію, тобто, на тлі відносно низького «фону» трапляються підвищені значення.

Результати формальних тестів на нормальність у поєднанні з аналізом гістограм частот концентрацій усіх чотирьох елементів (Pb, Cd, As, Hg) засвідчують, що емпіричний розподіл статистично відмінний від нормального; дані коректно описуються логнормальною моделлю, що узгоджується з вираженою правосторонньою асиметрією та підвищеним екссесом і відображає значну просторову нерівномірність концентрацій.

Розподіл Pb суттєво неоднорідний, середнє 10,78 перевищує медіану 3,58 мг/кг. Порівняння з фоновим (медіанним) рівнем показало підвищені концентрації рухомого Pb у низці інтервалів за коефіцієнтом концентрації  $K_{c_m}$  (тут і далі  $K_{c_m} = C_i/C_{\text{фон}}$ , де  $C_{\text{фон}}$  = медіана вибірки). Фіксуються численні інтервали з  $K_{c_m} > 1$  і різко виражені піки: Гончари 60–80 см: 132,35 мг/кг  $\Rightarrow K_{c_m} = 37,0$  – висококонтрастна аномалія; Гончари 120–140 см: 27,73 мг/кг  $\Rightarrow K_{c_m} = 7,76$ ; Артищів 0–20 см: 16,15 мг/кг  $\Rightarrow K_{c_m} = 4,52$ ; Білогорща 0–20; 20–40 см: 13,05 і 10,35 мг/кг  $\Rightarrow K_{c_m} = 3,65$ ; 2,90. Натомість мінімальні значення характерні для Гамаліївки 80–100 см і Полоничної 0–40 см ( $K_{c_m} < 0,3$ ). Поєднання приповерхневих підвищень (атмосферний/пиловий внесок) і внутрішньопротильних заглиблених максимумів у середніх/нижніх шарах (Гончари) свідчить про локальні джерела, можливу постдепозиційну ремобілізацію і вплив зольності та рН на мобільність і сорбцію Pb. Загалом картина розподілу вмісту Pb добре корелюється з відомими дослідженнями на інших територіях. Так, дослідження торфових боліт у Фінляндії показало, що найвищі середні концентрації більшості металів зафіксовані у верхніх шарах (до 50 см), тоді як у глибших шарах (40–80 см) концентрації елементів були у рази нижчі за поверхневі (Ukonmaa et al., 2004). Зокрема, максимуми Pb та As зосереджені у верхніх горизонтах торфу, а на глибині >40 см їхні рівні суттєво зменшуються (до близьких фонових значень). Аналогічно, в омбротрофних болотах північної Польщі найвищі концентрації Pb виявлено у верхніх прошарках (до сотень мг/кг), натомість у глибинних горизонтах – набагато менші величини (Fiałkiewicz-Kozielec et al., 2011).

Для Cd зафіксовано дуже високу варіабельність: середнє 0,65 > медіана 0,18 мг/кг, асиметрія 4,78; ексцес 23,56. У середньому по вибірці нормований коефіцієнт концентрації кадмію становить  $K_{c_m} = 3,57$ , що вказує на переважання значень, вищих за фонові, на тлі окремих висококонтрастних аномальних точок. У розрізі Білогорща підвищення Cd фіксується майже по всій товщі профілю, крім інтервалів 40–60 і 60–80 см, де  $K_{c_m} = 1,0$ ; максимальні значення у верхніх горизонтах 0–20 і 20–40 см ( $K_{c_m} = 3,64$  та 4,74 відповідно). На ділянці Артищів збагачення спостерігається в шарах 0–20 і 20–40 см ( $K_{c_m} = 3,55$  та 1,73). У розрізі Гончари підвищення зафіксоване в інтервалах 0–20, 20–40, 60–80 та 120–140 см ( $K_{c_m} = 1,37$ ; 2,09; 48,54; 9,65 відповідно), причому шар 60–80 см формує різко виражену аномалію, що свідчить про локальне джерело надходження або про постдепозиційну ремобілізацію Cd. На ділянці Гамаліївка помірне збагачення встановлено у верхньому шарі 0–20 см ( $K_{c_m} = 1,46$ ).

Концентрації рухомих форм As: середнє 3,10; медіана 2,58 мг/кг. Виявлено як глибинні, так і поверхневі збагачення: Гамаліївка 120–140 см: 14,90 мг/кг  $\Rightarrow K_{c_m} = 5,78$  – глибинний пік, імовірно, пов'язаний із мінеральною домішкою (Fe-оксиди/гідроксиди, глинисті фази) або редокс-градієнтами, які впливають на фіксацію арсенату/арсеніту в торфовій товщі; Полонична 0–40 см: 5,00; 2,85; 2,55 мг/кг  $\Rightarrow K_{c_m} = 1,94$ ; 1,10; 0,99; Артищів 40–60 см: 4,55 мг/кг  $\Rightarrow K_{c_m} = 1,76$ ; Білогорща 20–40 см: 3,05 мг/кг  $\Rightarrow K_{c_m} = 1,18$ , що може відбивати місцевий мінерально-пиловий внесок та/або постдепозиційну ремобілізацію у приповерхневих горизонтах. В інших інтервалах переважають низько-помірні рівні (близькі до медіани), без різких піків. Зіставлення

з  $pH$  і волого-редоксними умовами вказує, що сорбція/десорбція арсенату/арсеніту на Fe/Al-оксидних носіях та органічній матриці контролює рухомість As; підвищення  $pH$  у нейтрально-слабколужну зону може підтримувати екстраговану фракцію, тоді як відновні умови та співіснування із сульфідними/оксидними фазами можуть іммобілізувати As (особливо в глибинних горизонтах).

Рухомі форми Hg: середнє 0,015; медіана 0,011 мг/кг. Домінують поверхневі піки з ознаками атмосферного депонування: Полонична 0–40 см – 0,017; 0,024; 0,108 мг/кг  $\Rightarrow K_{c_m} = 1,51; 2,07; 9,54$  – найвищий максимум у вибірці; Гамаліївка 0–20 см: 0,02 мг/кг  $\Rightarrow K_{c_m} = 1,79$ ; Скнилівка 0–30 см: 0,014 мг/кг  $\Rightarrow K_{c_m} = 1,24$ . У більшості інших інтервалів  $K_{c_m} \leq 1$ . Приповерхневе збагачення узгоджується з повітряним шляхом надходження Hg та її сорбційною спорідненістю до органічної матриці. У Гончарах значення переважно низько-помірні (0,01–0,014 мг/кг), у Білогорщі – переважно низькі (0,004–0,015 мг/кг). Загалом спостерігається тяжіння максимумів до верхніх горизонтів, що відображає сучасне атмосферне надходження та фіксацію в органічно-багатих шарах. Зв'язок Hg із вологістю і редокс-режимом свідчить, що аеровані горизонти можуть містити більшу екстраговану частку Hg, натомість у вологих/відновних умовах Hg переходить у менш рухомі форми або комплекси.

Загалом на тлі профільно локалізованих піків Pb і Cd (особливо в Гончарах 60–80 см для обох елементів) Hg демонструє переважно поверхневе збагачення, тоді як As виявляє змішаний тип (глибинний пік у Гамаліївці 120–140 см плюс підвищення поблизу поверхні в окремих локаціях).

Наведемо концентраційний ряд медіанного вмісту рухомих форм у досліджених торфах:  $Pb > As > Cd > Hg$ . Така послідовність відображає відносні абсолютні рівні рухомих фракцій зазначених елементів у вибірці та слугує первинним орієнтиром для їхнього ранжування за величиною вмісту. Водночас ця послідовність фіксує факт, що свинцю притаманна низька мобільність у торфовищах. Багато досліджень підтверджують, що Pb після надходження майже нерухомо фіксується торфом (Vile et al., 1999).

Більш інформативну інтерпретацію забезпечує геохімічний спектр, побудований за усередненими коефіцієнтами концентрації, нормованими відносно фонового (медіанного) вмісту ( $K_{c_m}$ ):  $Cd (3,57) > Pb (3,02) > Hg (1,28) > As (1,20)$ . Високі значення  $K_{c_m}$  для Cd і Pb свідчать про їхній надлишок відносно фонового рівня та, відповідно, про аномальне збагачення торфових відкладів цими елементами. Подібна ознака відповідає ймовірному антропогенному внеску (атмосферні опади, золо-пилові надходження) у поєднанні з фізико-хімічними визначальними чинниками накопичення ( $pH$ , зольність, сорбційна/комплексоутворювальна спорідненість з органічною матрицею). Натомість Hg і As демонструють помірне відхилення від фону, що вказує на менш контрастне збагачення в середньому по вибірці та сильнішу залежність від локальних мінерально-сорбційних умов.

Отже, усереднений коефіцієнт концентрації є інформативним ранжувальним показником, який дає змогу виявляти елементи з аномальним накопиченням у торфі та доповнює аналіз абсолютних вмістів. Зазначимо, що високий  $K_{c_m}$  не є прямим еквівалентом «міграційної здатності», а радше інтегрує

співвідношення «внесок ↔ іммобілізація» за конкретних геохімічних умов. У комплексі з розподілами частот і профільними даними він виступає надійним інструментом оцінки геохімічних аномалій та екологічного стану торфових екосистем.

Оцінку інтенсивності накопичення/розсіяння елементів у торфах виконано шляхом зіставлення їхніх середніх вмістів з еталонними значеннями для різних середовищ – кларками в земній корі/літосфері, ґрунтовими фонами (узагальненими та регіональними) і кларком у наземних рослинах – та розрахунку відповідних коефіцієнтів концентрації (КК). Такий підхід дав змогу узагальнити характер збагачення елементів і виявити стійкі закономірності.

Відносно кларку в земній корі/літосфері за О. П. Войткевичем (Войткевич и др., 1970) фіксується виразне збагачення Cd (5,03) і помірне збагачення As (1,82); Pb та Hg у середньому нижчі за кларк (КК = 0,67 та 0,18 відповідно). Отже, для торфу регіону пріоритетним з погляду надлишкового вмісту є Cd, тоді як Pb і Hg є «дефіцитними» щодо літосфери.

Відносно еталонних вмістів:

– кларку в ґрунтах за (Bowen, 1979) спостерігається збагачення Cd (1,87); «фонові-дефіцитні» Pb (0,90), As (0,52) і Hg (0,24);

– фонових значень у ґрунтах Європи за (Клос та ін., 2012): збагачення Cd (3,45); Pb (0,66), As (0,54) і Hg (0,47) нижчі за фон;

– фонових значень у ґрунтах України за (Клос та ін., 2012): збагачення Cd (4,08); Pb (0,93), Hg (0,81) і As (0,60) нижчі за фон.

Незалежно від прийнятого ґрунтового еталона Cd демонструє стале збагачення, тоді як Pb, As і Hg у середньому не перевищують фонові значення (за наявності локальних аномалій в окремих інтервалах профілю), що свідчить про їхній дефіцитний рівень відносно вибраних еталонів.

Щодо кларку в наземних рослинах за (Войткевич и др., 1970) для всіх чотирьох елементів  $КК > 1$ , що відображає високу ефективність іммобілізації в торфі з максимальними контрастами для Cd і Hg, що узгоджується з їхнім атмосферно-аерозольним внеском і високою спорідненістю до органічної матриці.

Ознаки збагачення Cd є стійкими для всіх зіставлених еталонів; As збагачений щодо літосфери, але переважно «фонові-дефіцитний» щодо ґрунтів; Pb і Hg у середньому нижчі за літосферний та ґрунтовий еталони, хоча можуть формувати локальні внутрішньопрофільні максимуми.

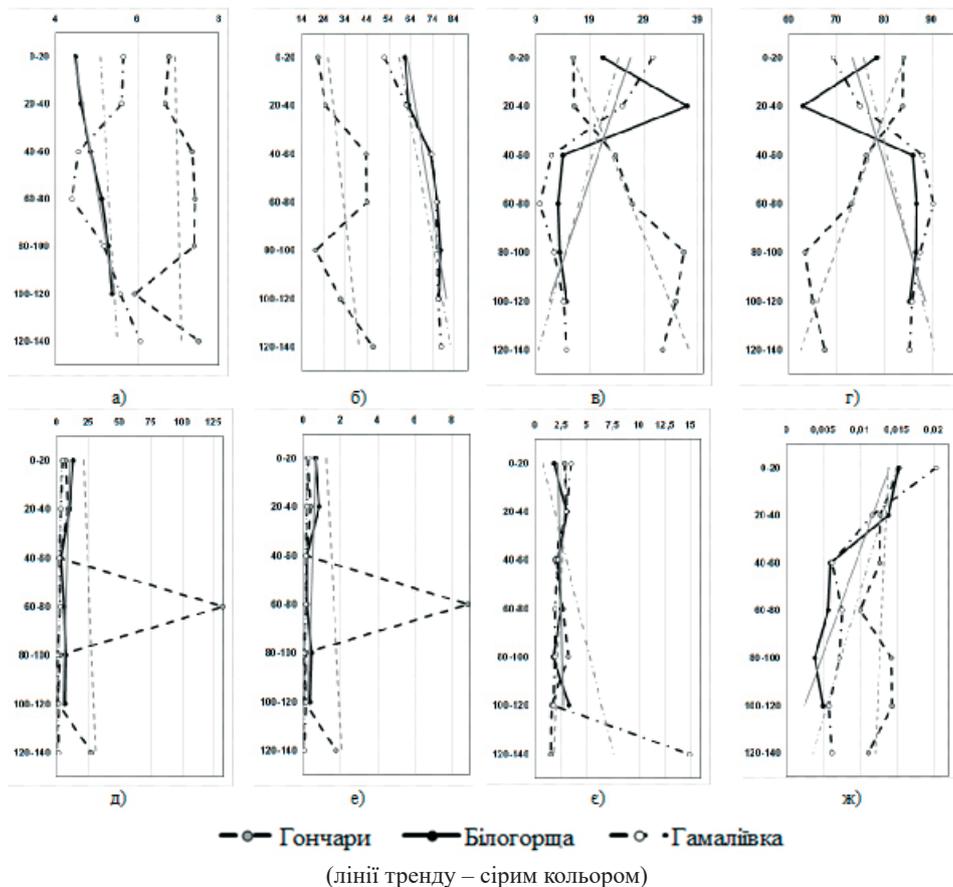
Переважає Cd зумовлюється комбінацією чинників: атмосферним осадженням, вибірковою сорбцією гумусовими компонентами (карбоксильними та фенольними групами), а також умовами комплексоутворення, кисло-лужним режимом ( $pH$ ), зольністю та окисно-відновним станом торфу.

**Вертикальний розподіл.** Для відтворення профільної мінливості накопичення металів та оцінки впливу фізико-хімічних параметрів торфу проаналізовано повні розрізи трьох репрезентативних ділянок (рис. 2).

Для кількісної оцінки вертикальних відхилень застосовано індекс геоаккумуляції (ІГ, Geo-accumulation index,  $GI$ ), який розраховувався за рівнянням:

$$ІГ = \log_2 \left( \frac{Me_T}{1,5 \times Me_K} \right),$$

де ІГ – індекс геоаккумуляції;  $Me_T$  – елемент у торфі;  $Me_K$  – кларк елемента в земній корі; множник 1,5 враховує природну гранулометрично-мінералогічну варіабельність.



по осі X – значення  $pH$  (а),  $W$  (б),  $Ash$  (в),  $OR$  (г) та вмісту  $Pb$  (д),  $Cd$  (е),  $As$  (є),  $Hg$  (ж);  
по осі Y – глибина профілю торф'яного покладу, см

Рис. 2. Вертикальний розподіл значень  $pH$  (а),  $W$  (б),  $Ash$  (в),  $OR$  (г) та вмісту  $Pb$  (д),  $Cd$  (е),  $As$  (є),  $Hg$  (ж) досліджуваних торфовищ Львівської області з глибиною для профілів 1 (Гончари), 2 (Білогорща), 3 (Гамаліївка).

Розрахунки показали локальні геоаккумуляційні піки для  $As$  ( $IG = 2,55$ ; Гамаліївка, 120–140 см),  $Cd$  ( $IG = 5,51$  у Гончарах, 60–80 см; 3,18 у Гончарах, 120–140 см; 1,77 і 2,15 у Білогорщі, 0–20 та 20–40 см відповідно; 1,15 у Білогорщі, 80–100 см; 1,74 в Артищеві, 0–20 см) та  $Pb$  ( $IG = 2,46$ ; Гончари, 60–80 см). Індекс геоаккумуляції для  $Hg$  у досліджених торфах є негативним, що свідчить про відсутність значної геоаккумуляції і вказує на переважання природного фону концентрацій елементів. Згідно з класифікацією індексу геоаккумуляції, досліджувані торфи загалом можна вважати незабрудненими важкими металами. Винятками є окремі випадки помірної геоаккумуляції  $As$  та  $Cd$  у деяких горизонтах, а також  $Pb$  в одному зразку.

У більшості розрізів приповерхневі шари (0–20 см) (Білогорща, Гамаліївка) збагачені  $Pb$  (див. рис. 2, д), що свідчить про домінування аерозольного осадження з подальшим закріпленням у гумусовій матриці та/або на оксидних носіях. Водночас у розрізі Гончари фіксується внутрішньопротильний

максимум на 60–80 см (132,35 мг/кг), що значно перевищує умовний «літогенний фон» ( $\sim \leq 15$  мг/кг). Синхронні підвищення Cd (60–80 см) та Hg/As (80–100 см) узгоджуються з гіпотезою про паливно-золотий імпульс (наприклад, вугілля), який сформував комплексну аномалію у середині профілю. Підвищений Pb у 120–140 см може додатково відбивати гідрогеохімічний внесок (приплив ґрунтових вод/літогенне джерело). Роль *pH* у стабілізації Pb є ключовою: за переважно слабкокислих умов (середнє *pH* = 5,76) Pb перебуває в комплексній формі (органомінеральні хелати), тоді як зниження *pH* посилює мобільність і доступність до сорбції; у Білогорщі й Гамаліївці чітко простежується обернений зв'язок «*pH* ↔ Pb».

Профілі Cd (див. рис. 2, *e*) демонструють яскраво виражену внутрішньо-профільну неоднорідність. Для Білогорщі характерні приповерхневі підвищення (0–40 см: 0,67–0,87 мг/кг), що узгоджується з атмосферним надходженням і зв'язуванням з гумусовими компонентами кислих верхніх горизонтів. Гамаліївка загалом має низькі рівні (0,07–0,27 мг/кг) без чітких піків. Найконтрастніший розріз – Гончари, де спостерігається заглиблений максимум на 60–80 см (8,88 мг/кг) та другорядне підвищення на 120–140 см (1,77 мг/кг). Такий «внутрішньопрофільний пік» інтерпретуємо як результат постдепозиційної ремобілізації (вплив *pH*, розчиненої органічної речовини).

Профілі As (див. рис. 2, *є*) загалом помірні ( $\approx 1,5$ – $3,5$  мг/кг), однак відзначено глибинний пік у Гамаліївці на 120–140 см (14,90 мг/кг;  $\Gamma = 2,55$ ), що вказує на локальну геоаккумуляцію в зоні контакту торфу з мінеральною основою та/або в редокс-перехідній зоні. З огляду на редокс-спеціацію (As(V) ↔ As(III)) та зв'язування на поверхнях Fe/Al-оксигідроксидів, підвищення глибинного As може бути зумовлене діагенетичним перерозподілом (десорбція/редукція) і підживленням підземними водами з підстилаючих товщ.

Профілі Hg (див. рис. 2, *ж*) характеризуються низькими рівнями та помірно вираженими приповерхневими підвищеннями без стабільних заглиблених піків. Високі рівні зафіксовано у верхній частині профілю Гамаліївки (0–20 см: 0,020 мг/кг). У Гончарах значення рівномірно низькі ( $\approx 0,010$ – $0,015$  мг/кг) без чітких піків, у Білогорщі переважають мінімальні рівні в середній та нижній частинах розрізу ( $\approx 0,0039$ – $0,0060$  мг/кг). За індексом геоаккумуляції Hg загалом належить до класу «незабруднений», що узгоджується з відсутністю систематичних глибинних аномалій; зафіксовані приповерхневі підвищення інтерпретуються як вплив сучасного атмосферного надходження в поєднанні з високою спорідненістю Hg до органічної матриці та її стабілізацією в органосірковмісних формах. Водночас у водонасичених/відновних інтервалах спостерігаються нижчі концентрації, що відповідає переходу Hg у термодинамічно стійкіші й менш мобільні форми (зокрема сульфідні) та/або розбавленню в умовах підвищеної вологості.

У межах розрізів простежуються узгоджені закономірності: зменшення *pH* супроводжується зростанням рухомих форм Pb і Cd (через підвищення протонваності карбоксильних і фенольних центрів гумусової речовини та збільшення розчинності катіонів). Для Hg вплив *pH* слабший і значною мірою маскується волого-редоксним контролем: у більш аерованих верхніх горизонтах частка екстрагованих форм більша, тоді як у водонасичених/відновних умовах Hg переходить у менш мобільні (зокрема сульфідні) форми.

Підвищення зольності (*Ash*, %) часто корелює з внутрішньопротильними піками (внесок пилово-мінеральної домішки, карбонатно-оксидних фаз), тоді як високий вміст органічної речовини сприяє формуванню міцніших органіко-комплексів Pb і Cd та зменшенню частки їхніх рухомих форм у низці інтервалів; для Hg органічна матриця визначає переважно зв'язування в приповерхневих шарах за відсутності глибинних максимумів.

Вертикальна структура зберігає мозаїку «приповерхневих» і «внутрішньопротильних» максимумів, однак найвищу контрастність геоаккумуляції демонструє Cd (локально до «дуже високої/екстремальної» за ІГ), тоді як Pb частіше збагачується у приповерхневих шарах, але в Гончарах формує заглиблений максимум. As переважно помірний, з глибинною аномалією на контакті з підстилаючою мінеральною товщею (Гамаліївка). Натомість Hg має переважно фонові рівні з окремими слабо-/помірно вираженими приповерхневими підвищеннями і без стійких заглиблених піків; розрахунки ІГ для Hg здебільшого від'ємні, що свідчить про відсутність значущої геоаккумуляції. Сукупність протильних ознак вказує на співіснування атмосферних імпульсів (приповерхневі Pb–Cd та слабші для Hg) і діагенетичних перерозподілів (зокрема для Pb, Cd і As), модульованих градієнтом *pH*, зольністю, вологістю/редокс-режимом та органічною матрицею.

**Багатовимірний статистичний аналіз.** Для оцінки взаємозв'язків між фізико-хімічними параметрами торфу та рухомими формами елементів з огляду на їхню логнормальність розподілу (див. табл. 2) застосовано методи багатовимірного статистичного аналізу з відповідними методичними аспектами, які використовують для невеликої вибірки та наявності аномалій: *кореляційний аналіз* (рангові кореляції Спірмена ( $\rho$ )/Spearman Rank Order Correlations, який є стійким до ненормального розподілу даних), *кластерний аналіз* (ієрархічна кластеризація змінних методом Уорда/Ward на евклідових відстанях між *z*-нормованими профілями) та *факторний аналіз* (метод головних компонент/Principal Component Analysis (PCA) з варімакс-ротацією для виявлення прихованих факторів, що контролюють варіабельність даних; після  $\log_{10}$  перетворення металів); для порівняння використано як вихідні концентрації (див. табл. 1), так і нормовані на зольність ( $C_{\text{norm}} = C/(Ash, \%/100)$ ).

За результатами проведеного кореляційного аналізу (рангові кореляції Спірмена ( $\rho$ )/Spearman Rank Order Correlations) *вихідних концентрацій* (до нормалізації на зольність) рухомих форм металів у торфових відкладах Львівської області (табл. 3, а) виявлено такі взаємозв'язки:

▪ *між металами:*

– тісний позитивний зв'язок між Pb та Cd ( $\rho = 0,97$ ), що свідчить про сильну асоціацію та спільність джерел надходження, а також ідентичні механізми фіксації/сорбції домінуючою фазою (атмосферно-пиловий внесок, сорбція на гумусовій матриці та оксидах Fe/Al);

– As і Hg демонструють слабкий зв'язок з іншими металами ( $|\rho| \leq 0,15$ ), вказуючи на їхню відносно незалежну міграційну поведінку;

▪ *між металами та фізико-хімічними показниками:*

– помірний позитивний кореляційний зв'язок  $Pb \leftrightarrow Ash$  ( $\rho = 0,43$ ) та  $Cd \leftrightarrow Ash$  ( $\rho = 0,45$ ), та відповідно від'ємна кореляція з ОР ( $\rho = -0,43$ )

Таблиця 3. Кореляційні матриці рухомих форм хімічних елементів та фізико-хімічних параметрів торфу Львівської області до (а) і після нормалізації (б) на золу

Pb	1,00							
Cd	<b>0,97</b>	1,00						
As	0,10	0,08	1,00					
Hg	-0,14	-0,09	0,15	1,00				
pH	0,11	0,12	0,24	0,33	1,00			
W	0,01	-0,04	0,03	<b>-0,77</b>	-0,47	1,00		
Ash	0,43	0,45	0,21	0,41	0,55	<b>-0,43</b>	1,00	
OP	-0,43	-0,45	-0,21	-0,41	-0,55	<b>0,43</b>	<b>-1,00</b>	1,00
	Pb	Cd	As	Hg	pH	W	Ash	OP

a

Pb	1,00							
Cd	<b>0,95</b>	1,00						
As	0,01	-0,05	1,00					
Hg	-0,31	-0,33	0,23	1,00				
pH	-0,13	-0,17	-0,22	-0,04	1,00			
W	0,21	0,17	0,44	<b>-0,46</b>	-0,47	1,00		
Ash	0,04	0,01	-0,67	-0,32	0,55	<b>-0,43</b>	1,00	
OP	-0,04	-0,01	0,67	0,32	-0,55	<b>0,43</b>	<b>-1,00</b>	1,00
	Pb	Cd	As	Hg	pH	W	Ash	OP

б

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

та  $\rho = -0,45$ ) вказують на значний внесок мінеральної/алохтонної фракції у варіативність концентрацій Pb та Cd;

– Hg демонструє сильний від’ємний зв’язок з вологістю ( $Hg \leftrightarrow W$ :  $\rho = -0,77$ ). Цей факт узгоджується з припущенням/інтерпретацією про зменшення частки екстрагованих форм Hg в умовах підвищеної зволоженості та відновного режиму середовища і вказує на його виняткову чутливість до окисно-відновних умов. Також Hg помірно корелює з *Ash* ( $\rho = 0,41$ ) та від’ємно з OP ( $\rho = -0,41$ ).

– As демонструє лише слабку кореляцію з реакцією середовища ( $pH \approx 0,24$ ) та *Ash* ( $\rho \approx 0,21$ ).

Примітно, що *pH* помірно від’ємно корелює з *W* ( $\rho = -0,47$ ). Це не суперечить очікуваній тенденції, оскільки висока вологість часто асоціюється зі збільшенням концентрації органічних кислот та, як наслідок, зниженням *pH*.

Зольність (*Ash*) та вміст органічної речовини (OP) виявляють практично ідеальну антикореляцію ( $\rho = -1,00$ ), що є очікуваним результатом, оскільки ці параметри є діаметрально протилежними індикаторами складу торфу («мінеральність  $\leftrightarrow$  органічність»).

Кореляційний аналіз після нормалізації на золу (табл. 3, б):

– кореляція Pb–Cd зберігається на високому рівні ( $\rho = 0,95$ ). Незначне зниження кореляції ( $0,97 \rightarrow 0,95$ ) може свідчити про те, що частина первинного зв'язку все ж була опосередкована варіацією вмісту мінеральної фази (золи). Нормалізовані дані краще відображають специфіку геохімічних процесів усередині органічної матриці, зменшуючи вплив алохтонного (принесеного) мінерального матеріалу;

– взаємозв'язки Pb /Cd з ОР практично зникають (мінливість  $\approx 0$ );

– As демонструє сильну антикореляцію з Ash ( $\rho = -0,67$ ) та сильну позитивну з ОР ( $\rho = +0,67$ ), що вказує на схильність до зв'язування, спорідненість As до органічної матриці за відсутності впливу мінеральної складової/зольності;

– кореляція Hg ↔ W залишається (ефект вологості зберігається), проте вона стала слабшою ( $-0,77 \rightarrow -0,46$ ), при цьому зв'язок Hg з Ash стає від'ємним ( $\rho = -0,32$ ), а з ОР – додатним ( $\rho = 0,32$ ), що узгоджується з більшою роллю органічної складової у варіабельності Hg після нормалізації.

Проведений кластерний аналіз (метод Уорда/Ward,  $1 - Pearson r$ ) підтвердив геохімічні закономірності, виявлені кореляційним аналізом, і дав змогу ідентифікувати три основні кластери – парагенетичні асоціації елементів та їхні взаємозв'язки з фізико-хімічними параметрами торфу (рис. 3):

– Pb, Cd, pH, Ash (спільна варіативність Pb–Cd; зв'язок із мінеральною складовою та pH носить другорядний характер);

– As, W, ОР (As тяжіє до органічної (ОР) та гідрологічної (W) складових, що може свідчити про контроль його міграції та фіксації органічною матрицею та умов зволоження);

– Hg (самостійний кластер; специфічна поведінка).

Факторний аналіз (Principal Component Analysis, PCA) з варімакс-ротациєю був застосований для логарифмічно ( $\log_{10}$ ) перетворених даних, щоб пом'якшити логнормальність та ідентифікувати приховані контролюючі фактори. Три виділені фактори пояснюють 80,86 % загальної дисперсії до нормалізації (табл. 4, а) та 83,06 % після нормалізації (табл. 4, б).

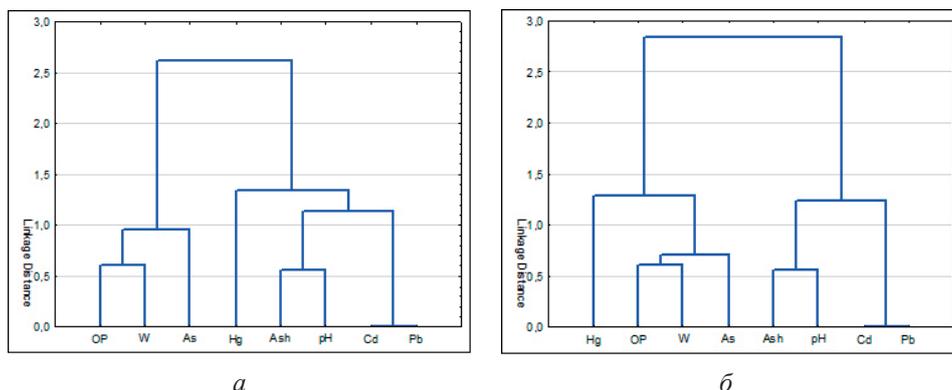
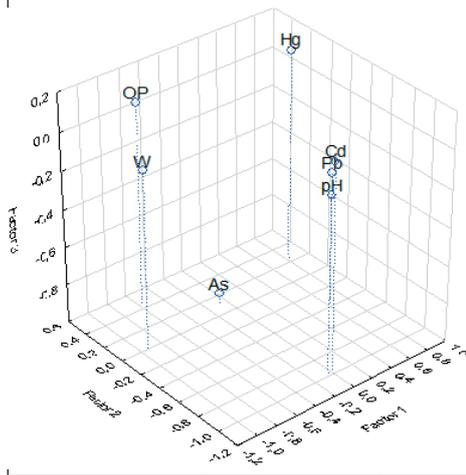


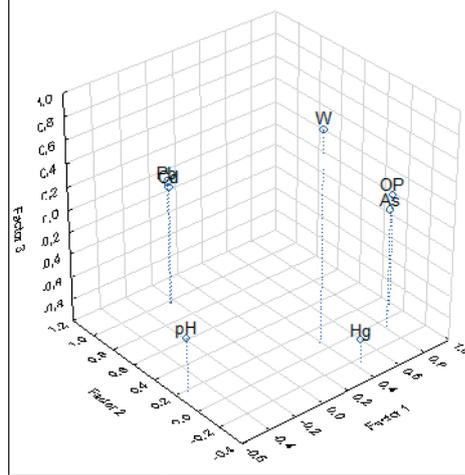
Рис. 3. Ієрархічна кластеризація (метод Уорда) рухомих форм хімічних елементів та фізико-хімічних параметрів торфу Львівської області до (а) і після нормалізації (б) на золу

Таблиця 4. Матриця факторних навантажень для міграційних форм важких металів та фізико-хімічних параметрів досліджуваних торфів у межах Львівської області до (а) і після нормалізації (б) на золу

Важкі метали та фізико-хімічні показники	F1	F2	F3	F1	F2	F3
Pb	-0,03	<b>-0,97</b>	0,04	-0,03	<b>0,98</b>	0,09
Cd	0,02	<b>-0,96</b>	0,07	-0,02	<b>0,98</b>	0,04
As	-0,07	0,12	<b>-0,95</b>	<b>0,81</b>	-0,05	0,05
Hg	<b>0,82</b>	0,24	0,12	0,42	-0,25	-0,77
pH	0,63	-0,37	-0,42	-0,52	0,19	-0,52
W вологість	<b>-0,93</b>	0,02	-0,07	0,39	0,07	<b>0,88</b>
OP	-0,57	0,46	0,07	<b>0,93</b>	0,06	0,05
<i>Expl. Var</i>	2,28	2,28	1,10	2,12	2,04	1,65
<i>Prp. Totl</i>	0,33	0,33	0,16	0,30	0,29	0,24
% Total variance	37,07	28,15	15,64	33,45	31,29	18,32



а



б

Фактор 1 (F1, 37,07 %): ключові навантаження: Hg = +0,82; pH = +0,63; W (вологість) = -0,93; OP = -0,57 – волого-редокс/органічний контроль Hg. Високе від'ємне навантаження W (вологість) у поєднанні з високим позитивним навантаженням Hg свідчить про контроль поведінки ртуті окисно-відновними умовами, відображає підвищену чутливість ртуті до аерованих/окисних умов верхніх горизонтів. Менша вологість (більш окисні умови) асоціюється з вищими екстрагованими формами Hg, що узгоджується з її леткістю та мобільністю в аерованих горизонтах. Також pH частково контролюється цим фактором.

Фактор 2 (F2, 28,15 %): ключові навантаження: Pb = -0,97, Cd = -0,96 – стійка пара геохімічно генетично споріднених елементів зі спільністю джерел/носієвних фаз та подібними механізмами іммобілізації/сорбції в торфі. Помірне позитивне навантаження OP (+0,46) може вказувати на те, що ці метали частково фіксуються органічною матрицею. Фактор відображає схожі

механізми закріплення цих металів у торфі (зокрема сорбція/комплексоутворення на органічній матриці та/або оксидах).

Фактор 3 (F3, 15,64 %): ключові навантаження: As = -0,95, додатково  $pH = -0,42$  – може вказувати на визначальну роль кислотно-лужних умов/реакції середовища у варіабельності As та його  $pH$ -залежну сорбцію-десорбцію.

*Аналіз після нормалізації на золу.* Після нормалізації на золу сумарна загальна дисперсія трьох факторів зростає (80,86 % → 83,06 %); фактори зберегли свою внутрішню структуру – спільний набір змінних, змінилися домінантні ролі для F1 та F3 (внесок факторів у загальну дисперсію); «змішані» навантаження зменшуються.

Фактор 1 (F1, 33,45 %): став домінуючим; високе навантаження ОР (+0,93) у поєднанні з As (+0,81) підтверджує високу спорідненість миш'яку до органічної матриці торфу (підвищена роль органічних лігандів/сорбції) за умови виключення впливу зольності. As переходить з окремої осі (F3 до нормалізації на золу) на органічно орієнтований фактор (F1) – органічний контроль та спорідненість As.

Фактор 2 (F2, 31,29 %): ключові навантаження: Pb = +0,98; Cd = +0,98; геохімічна пара Pb–Cd стабільна, зберігається і після нормалізації на золу; відносна загальна дисперсія фактора зросла, а навантаження інших змінних зникли, зокрема позитивний зв'язок з ОР. Це може свідчити про те, що значна частина їхньої спільної варіації є артефактом мінеральної складової – катіонний металевий фактор із домінуючим мінеральним внеском.

Фактор 3 (F3, 18,32 %): за внеском у дисперсію фактор виявився не домінуючим, проте більш чітким, ніж до нормалізації; Hg– $W$ – $pH$  вісь зберігається й після нормалізації, набуваючи ще чіткішого контрасту; сильне позитивне навантаження  $W$  (+0,88) і сильне від'ємне Hg (-0,77) підтверджують, що вологість є ключовим контролюючим чинником для ртуті;  $pH$  продовжує частково контролюватися цим фактором (-0,52), оскільки  $pH$  та вологість взаємопов'язані через процеси відновлення/окиснення. Фактор чітко протиставляє вологість та Hg/ $pH$  (протилежні знаки), підтверджуючи, що екстрагована Hg знижується зі зростанням вологості і частіше зростає за умов вищого  $pH$ /окиснювального режиму – гідрологічний режим та мобільність Hg.

PCA підтверджує три відносно незалежні процеси контролю варіабельності: органічно-керований (особливо для As після нормалізації), металевий Pb–Cd (стійкий парагенетичний блок), волого-редокс-кисотно-основні умови (Hg у протиставленні вологості та з участю  $pH$ ).

Порівняння результатів багатовимірної аналізу до і після нормалізації на зольність дозволило оцінити роль органічної та мінеральної фаз у контролі міграції металів, відокремити елементи, чутливі до мінеральної домішки (Pb, Cd), від тих, чия визначувана рухомість/міграційна здатність тісніше пов'язана з органічною складовою й умовами середовища (As, Hg).

#### **Висновки:**

1. Досліджувані торфові відклади Львівщини характеризуються високою часткою органічної речовини (медіана ОР = 83,95 %), змінною зольністю (9,69–37,08 %) та кисло-слабокнейтральним середовищем ( $pH = 4,40$ – $7,69$ ).

2. Рухомі форми Pb, Cd, As і Hg у торфах Львівщини характеризуються високою просторово-стратиграфічною мінливістю та логнормальними

розподілами; для Pb, Cd і Hg зафіксовано високі коефіцієнти варіації (236; 263; 136 %), що свідчить про мозаїчність джерел і умов акумулювання, зумовлено комбінацією атмосферного надходження, профільної ремобілізації та неоднорідності матриці, тоді як As має помірно-високу мінливість ( $\approx 82\%$ ).

3. За усередненими коефіцієнтами концентрації, нормованими до медіани ( $K_{C_m}$ ), геохімічний спектр має вигляд: Cd (3,57) > Pb (3,02) > Hg (1,28) > As (1,20). Порівняння з літосферними та ґрунтовими еталонами засвідчує стабільне збагачення Cd, тоді як Hg у середньому перебуває на фонових/субфонових рівнях, а Pb та As здебільшого не перевищують фон (за наявності локальних аномалій).

4. Вертикальна будова є мозаїчною – виявлено поєднання приповерхневих підвищень (атмосферно-аерозольний внесок) і «заглиблених» піків: Hg демонструє помірні приповерхневі підвищення без стійких заглиблених максимумів і без ознак суттєвої геоаккумуляції, Pb часто має приповерхневі піки, але в профілі Гончари фіксується заглиблений максимум (60–80 см). Cd демонструє контрастні внутрішньопрофільні аномалії (зокрема Гончари 60–80 см), а As поєднує приповерхневі підвищення з глибинним піком (Гамаліївка 120–140 см), що вказує на роль редокс-градієнтів і мінеральної домішки.

5. Застосовані методи багатовимірної статистичної аналізи (кореляційний, кластерний та факторний/метод головних компонент) до і після нормалізації на зольність узгоджено показують: стійкий катіонний металевий блок Pb–Cd, органічний контроль As та волого-редокс-кисотно-основні умови для Hg. Це дозволяє виокремити роль органічної та мінеральної фаз у формуванні профільних аномалій і дає надійну основу для подальшого моніторингу торфових екосистем регіону.

*Автори висловлюють подяку Alpinus Chemia Sp. z o.o. (ТЗОВ «Альпінус Хемія», м. Солець Куявський, Польща): президенту правління Мацею Ярановському (Maciej Jaranowski) та керівниці Лабораторії аналітичної Катерині Швагжак (Katarzyna Swagrzak) за надання можливості провести аналізи в їхніх лабораторіях та на їхніх приладах і обладнаннях.*

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.

Інститут ґрунтознавства та агрохімії імені О. Н. Соколовського Української академії аграрних наук. (2008). *Меліоранти ґрунту та середовища росту. Готування проб до хімічного та фізичного аналізу, визначення вмісту сухої речовини, вмісту вологи та лабораторно ущільненої насипної щільності* (ДСТУ EN 13040:2005). Київ.

Інститут сільськогосподарської мікробіології та агропромислового виробництва НААН (2016). *Торф і продукти його перероблення для сільського господарства. Методи визначення обмінної й активної кислотності* (ДСТУ 7882:2015). Київ.

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.
- Технічний комітет стандартизації «Ґрунтознавство» (ТК 142) та Національний науковий центр «Інститут ґрунтознавства та агрохімії ім. О. Н. Соколовського» (2015). *Якість ґрунту. Визначення зольності торфу і торфового ґрунту* (ДСТУ 7942:2015). Київ.
- Borówka, R. K., Sławińska, J., Okupny, D., Osóch, P., & Tomkowiak, J. (2022). Mercury in the sediments of selected peatlands in Małopolska region. *Acta Geographica Lodziensia*, 112, 61–76. <https://doi.org/10.26485/AGL/2022/112/5>
- Bowen, H. J. M. (1979). *Environment Chemistry of the Elements*. London; New York; Toronto; Sydney; San Francisco: Academic Press.
- Fiałkiewicz-Kozieł, B., Smieja-Król, B., & Palowski, B. (2011). Heavy metal accumulation in two peat bogs from southern Poland. *Studia Quaternaria*, 28, 17–24.
- Jensen, A. (1997). Historical deposition rates of Cd, Cu, Pb, and Zn in Norway and Sweden estimated by <sup>210</sup>Pb dating and measurement of trace elements in cores of peat bogs. *Water, Air, and Soil Pollution*, 95(1), 205–220. <https://doi.org/10.1007/BF02406166>
- Kempton, H., & Frenzel, B. (1999). The local nature of anthropogenic emission sources on the elemental content of nearby ombrotrophic peat bogs, Vulkaneifel, Germany. *Science of the Total Environment*, 241(1–3), 117–128. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(99\)00331-9](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(99)00331-9)
- Miszczak, E., Stefaniak, S., Michczyński, A., Steinnes, E., & Twardowska, I. (2020). A novel approach to peatlands as archives of total cumulative spatial pollution loads from atmospheric deposition of airborne elements complementary to EMEP data: priority pollutants (Pb, Cd, Hg). *Science of the Total Environment*, 705, 135776. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135776>
- Nieminen, T. M., Ukonmaanaho, L., & Shotyk, W. (2002). Enrichment of Cu, Ni, Zn, Pb and As in an ombrotrophic peat bog near a Cu–Ni smelter in Southwest Finland. *Science of the Total Environment*, 292(1–2), 81–89. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(02\)00028-1](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(02)00028-1)
- Ukonmaanaho, L., Nieminen, T. M., Rausch, N., & Shotyk, W. (2004). Heavy Metal and Arsenic Profiles in Ombrogenous Peat Cores from Four Differently Loaded Areas in Finland. *Water, Air, & Soil Pollution*, 158, 277–294. <https://doi.org/10.1023/B:WATE.0000044860.70055.32>
- Vile, M. A., Wieder, R. K., & Novák, M. (1999). Mobility of Pb in Sphagnum-derived peat. *Biogeochemistry*, 45(1), 35–52. <https://doi.org/10.1007/BF00992872>

Стаття надійшла:  
17.09.2025 р.

**Myroslav PAVLYUK<sup>1</sup>, Myroslava YAKOVENKO<sup>2</sup>,  
Yurii KHOKHA<sup>3</sup>, Olga SERDIUKOVA<sup>4</sup>**

<sup>1,2,3</sup> Institute of Geology and Geochemistry of Combustible Minerals  
of the National Academy of Sciences of Ukraine, Lviv, Ukraine,  
e-mail: <sup>1</sup> pavlyuk.myroslav@gmail.com;  
<sup>2</sup> myroslavakoshil@ukr.net; <sup>3</sup> khoha\_yury@ukr.net  
<sup>4</sup> V. N. Karazin Kharkiv National University, Kharkiv, Ukraine,  
e-mail: serd.64@ukr.net

### **GEOCHEMICAL FEATURES OF THE DISTRIBUTION OF MOBILE FORMS OF Pb, Cd, As, and Hg IN PEATLANDS OF THE LVIV REGION**

The aim of the work was to quantitatively characterize the spatial-stratigraphic variability of mobile forms of lead (Pb), cadmium (Cd), arsenic (As) and mercury (Hg) in peatlands of the Lviv Region and to identify the main physicochemical factors of their accumulation.

*Materials and methods.* 26 samples from six peatlands (Bilohorshcha, Honchary, Hamaliivka, Artyschchiv, Polonychna, Sknylivok) were studied along profiles 0–140 cm at 20 cm intervals. Mobile forms of Pb, Cd, As were determined by ICP AES after extraction with 0.2 M HCl, whereas Hg was measured by direct thermal decomposition-amalgamation AAS (NIC MA 3 Solo) without prior wet extraction. *pH*, ash content (*Ash*), moisture content (*W*), and organic matter content were measured. Statistical processing included descriptive statistics, geoaccumulation index (*GI*), Spearman correlations, hierarchical clustering (Ward) and PCA with varimax rotation.

*Results.* The studied peat deposits of the Lviv Region are characterized by a high proportion of organic matter (median = 83.95 %), variable ash content (9.69–37.08 %) and an acidic-to-weakly neutral environment (*pH* = 4.40–7.69). Mobile forms of Pb, Cd, As and Hg show high spatial stratigraphic variability and lognormal distributions; coefficients of variation are  $\approx 236$ – $263$ – $136$  % for Pb, Cd and Hg, respectively, while As has moderately high variability ( $\approx 82$  %). According to the averaged concentration coefficients normalized to the median, the geochemical spectrum is: Cd (3.57) > Pb (3.02) > Hg (1.28) > As (1.20). Comparison with lithospheric and soil reference levels indicates persistent enrichment in Cd, whereas Hg is generally at background to sub background levels ( $I_{\text{geo}} \leq 0$ ), with Pb and As mostly not exceeding background except for local anomalies. The vertical structure is mosaic: Hg shows modest near-surface increases with no stable deep maxima and no significant geoaccumulation ( $I_{\text{geo}} < 0$ ); Pb frequently peaks near the surface but exhibits a deep maximum in the Honchary profile (60–80 cm); Cd forms contrasting intraprofile anomalies (Honchary, 60–80 cm), and As combines near-surface increases with a deep peak (Hamaliivka, 120–140 cm), indicating the role of redox gradients and mineral admixture. Multivariate analyses (correlation, clustering, PCA) before and after ash normalization consistently reveal a stable cationic Pb–Cd block, organic control of As, and moisture-redox-acid-base control on Hg, separating the roles of organic and mineral phases in forming profile anomalies and providing a basis for further monitoring.

*Keywords:* peat, geochemistry, mobile forms, lead, cadmium, arsenic, mercury, Lviv Region.