

ГІДРОГЕОЛОГІЯ, ІНЖЕНЕРНА ТА ЕКОЛОГІЧНА ГЕОЛОГІЯ

УДК 550.47+504.05+582.29

DOI: <http://doi.org/10.17721/1728-2713.101.14>Ю. Тютюнник¹, д-р геогр. наук, проф.
e-mail: yulian.tyutyunnik@gmail.comО. Шабатура², д-р геол. наук
e-mail: dard@ukr.netО. Блюм¹, канд. біол. наук, ст. наук. співроб.
e-mail: oleg_blum@ukr.net¹Національний ботанічний сад ім. М.М. Гришка НАН України,
вул. Тимирязівська, 1, м. Київ, 01014, Україна;²Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
ІНІ "Інститут геології", вул. Васильківська, 90, м. Київ, 03022, УкраїнаБІОГЕОХІМІЧНЕ ЛІХЕНОІНДИКАЦІЙНЕ ВИВЧЕННЯ СТАНУ
ТА ДИНАМІКИ АТМОСФЕРНОГО ЗАБРУДНЕННЯ ДЕНДРОПАРКУ "АСКАНІЯ-НОВА"*(Представлено членом редакційної колегії д-ром геол. наук, ст. дослідником О.І. Меньшовим)*

Методом біогеохімічної ліхеноіндикації на території дендропарку Біосферного заповідника ім. Фальц-Фейна "Асканія-Нова" (Херсонська обл., Україна) встановлено часові тренди (2011–2021 рр.) концентрацій важких металів та інших мікро- і макроелементів у епіфітних лишайниках.

Зразки лишайників *Parmelia sulcata*, *Xanthoria parietina* та *Evernia prunastri*, зібрані у 2011 (39 точок) та 2021 (44 точки), було проаналізовано на вміст 22 хімічних елементів (Al, B, Ba, Ca, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, S, Sb, Se, Sr, Ti, V і Zn) за допомогою методу ICP-OES спектроскопії.

Для коректного порівняння концентрацій елементів у різних видах лишайників було проведено їх інтеркалібрування до базового виду *P. sulcata* та розраховано калібрувальні коефіцієнти, так звані біогеохімічні ліхеноіндикаційні показники (BGCHL показники). На основі цих показників було розраховано середньоарифметичні гіпотетичні концентрації елементів у зразках лишайників, зібраних на ділянках, де *P. sulcata* була відсутня, та створено відповідні бази даних концентрацій елементів для всіх трьох видів.

Для ідентифікації можливих джерел надходження в лишайники визначених елементів за період 2011 (Fa-1 – Fa-8) – 2021 (Fb-1 – Fb-8) років було застосовано факторний аналіз. Вісім отриманих факторів представляють ґрунтовий покрив та антропогенні компоненти. Деякі з факторів були інтерпретовані як такі, що пов'язані із сільськогосподарською діяльністю, мікрокліматом, рН атмосферних опадів і з рослинним фактором (вилугоування елементів з дерев та їх поглинання лишайниками).

Факторна структура концентрацій хімічних елементів у лишайниках, що зростають на досліджуваній території, формувалася за умов регіонального накопичення Cr, Na, Ti, а також зниження концентрацій таких елементів, як V, Zn, Mn, Cu, Mg, K, Sr, Ba, Pb, Ni, Ca, S і Se. Крім того, Sb та Ba мають просторово неоднорідну динаміку концентрацій, а Se має дуже неоднорідну динаміку з тенденцією до зменшення.

Ключові слова: лишайники, біогеохімічна ліхеноіндикація, мікро- та макроелементи елементи, важкі метали, забруднення повітря, факторний аналіз, Біосферний заповідник "Асканія-Нова".

Постановка проблеми. Серед планшетних методів геохімічного моніторингу атмосфери біогеохімічна ліхеноіндикація (БГХЛ) посідає одне з провідних місць. Епіфітні листуваті і кушові лишайники вважаються одними з найкращих поглиначів з повітря хімічних елементів і сполук техногенного походження, які надходять в їхні слані у складі атмосферних опадів, опадів пилових аерозолів, а також шляхом поглинання з газів таких елементів, як As, Hg, P і S. І хоча в БГХЛ-індикації як методі моніторингу і наукового дослідження досі існує ряд нерозв'язаних проблем, популярність методу досить велика, і використовується він широко (Бязров, 2002).

У статті подаються результати локальних біогеохімічних ліхеноіндикаційних досліджень на території-дендрологічного парку та зоопарку Біосферного заповідника ім. Фальц-Фейна "Асканія-Нова", а також на прилеглих територіях однойменного селища у 2011 та 2021 роках.

Мета дослідження: методом біогеохімічної ліхеноіндикації за показаннями вмісту мікро- та макроелементів у сланях епіфітних лишайників оцінити стан та динаміку забруднення атмосферного повітря на території дендропарку та прилеглих до Біосферного заповідника ім. Фальц-Фейна "Асканія-Нова" територій однойменного селища за період 2011–2021 рр., а також за допомогою факторного аналізу виявити основні джерела та встановити причини надходження у приземну атмосферу досліджуваних хімічних елементів, насамперед найбільш токсичних, якими є важкі метали (Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, Sb, V та Zn) як продукти техногенезу.

З історії попередніх досліджень і публікацій. Досвід проведення історичного біогеохімічного ліхеноіндикацій-

ного моніторингу засвідчив, що цей метод є ефективним і в науковому відношенні – непересічним, таким, що дозволяє робити важливі висновки щодо часових змін у процесі впливу техногенезу на атмосферне забруднення (Lawrey and Hale, 1988; Блюм та Тютюнник, 1985, 1989; Sloof and Wolterbeek, 1991; Purvis et al., 2007; Zhang et al., 2002).

Матеріали і методи дослідження. На досліджуваній території з 10-річним проміжком часу (2011 та 2021 рр.) відбиралися слані епіфітних листуватих лишайників (*Parmelia sulcata* Tayl., *Xanthoria parietina* (L.) Th. Fr.) та кушового *Evernia prunastri* (L.) Ach.). Як відомо, під час пробовідбору важливою методичною умовою є погодні умови. Як у в першому, так і в другому випадку вони були більш-менш однаковими – суха, сонячна погода з помірно вітровою циркуляцією. Але мали місце деякі незначні сезонні погодні відміни, зокрема такі, як вологість і температура повітря, а також переважні напрямки вітру та інші, що певним чином могло впливати на накопичення лишайниками хімічних елементів.

Загалом на одній і тій самій території (дендропарк – зоопарк – прилегли ділянки селища Асканія-Нова) у 2011 р. лишайники було відібрано на 39 точках, а у 2022 р. – на 44. Точки пробовідбору 2011 і 2022 рр. за своїми координатами не завжди на 100 % збіглися між собою; випадки повного збігу становили близько третини від загальної кількості точок. Але й великих просторових відмін між розташуванням точок 2011 і 2022 рр. не було. Просторовою похибкою в розбитті мережі пробовідбору також можна знехтувати, хоча в ідеалі все ж таки слід було б

прагнути повного збігу координат точок відбору проб у різні періоди. Необхідно зазначити, що відмінності у розташуванні точок пробовідбору у 2011 і 2021 рр. частково були зумовлені об'єктивними обставинами: за 10 років деякі дерева і чагарники були вирубані або всохли. Натомість на цих місцях підросли інші дерева і чагарники, і на них з'явилися нові придатні для пробовідбору лишайники.

Підготовка відібраних проб (зразків лишайників) до аналізу здійснювалася стандартними методами, прийнятими у біогеохімії. Застосовувалося мокре озолення проб лишайників за допомогою азотної кислоти (HNO_3) марки ОСЧ з використанням спеціальної системи мікрохвильового розкладання зразків Speedwave Xpert DAP-60X (Berghof, GmbH, Німеччина). Вимірювання концентрацій хімічних елементів у розчині здійснювалося на плазмово-емісійному спектрометрі ICAP 6300 DUO (Thermo-Fisher Corporation, США). У зразках лишайників визначався вміст Al, B, Ba, Ca, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, S, Sb, Se, Sr, Ti, V та Zn. Вміст хімічних елементів перераховувався на повітряно-суху вагу лишайника і виражався у мкг/г (або $\text{н} \cdot 10^{-4} \%$). Помилка вимірювань коливалася від 7% до 12% (для різних хімічних елементів була різною). Внутрішньолабораторний контроль точності результатів вимірювань здійснювався з використанням стандартного сертифікованого зразка моху M2 (Moss Reference Material M2, Pleurozium schreberi – The Finnish Forest Research Institute), використовуючи критерій сумісності.

Одна з методичних складностей роботи полягала в тому, що не в усіх точках пробовідбору траплялися одні й ті ж самі види лишайників. Тому ми застосували так званий біогеохімічний ліхеноіндикаційний показник (БГХЛ-показник), який дозволяє коректно порівнювати між собою точки пробовідбору з різними видами лишайників (Блюм та ін., 1988).

Суть цього методу полягає в тому, що шляхом попарного порівняння середньоарифметичних значень вмісту кожного елементу в усіх зразках різних видів лишайників, зібраних в одному і тому ж пункті (точці), визначалися коефіцієнти калібрування. У подальшому ці коефіцієнти калібрування дозволяють розрахувати гіпотетичну концентрацію елементу за формулою (1) для виду лишайника, який не зростає в даному пункті, за вимірюваною концентрацією того ж елементу у слані іншого наявного тут лишайника:

$$K_{\text{гіпотет.}} = a \cdot K_{\text{вимірюв.}}, \quad (1)$$

де a – коефіцієнт співвідношення (коефіцієнт калібрування).

У нашому випадку з-поміж трьох видів лишайників, що відбиралися для моніторингу у 2011 та 2022 рр. (*P. sulcata*, *X. parietina* та *E. prunastri*) як базовий вид, на який проводилися перерахунки, була обрана *P. sulcata*. БГХЛ-показник, що відображає середній багаторічний вміст хімічного елементу у приземному шарі повітря, виражався в мкг/абсолютно-сухої маси лишайника *P. sulcata*.

Аналіз та інтерпретація створених нами за матеріалами дослідження баз даних БГХЛ-показників за 2011 і 2022 рр. проводилися за допомогою факторного аналізу.

Характеристика поля атмосферного забруднення в районі дослідження та виявлення причин його формування. Виходячи з досвіду власних попередніх досліджень (Тютюнник та Блюм, 2017), а також даних інших авторів (Гавриленко та Моргуєн, 2006; Моргуєн, 2002, 2003, 2007а, 2007б, 2009; Цвей та ін., 2001), розглянемо ті фактори, що можуть зумовлювати формування атмогеохімічного поля та накопичення хімічних елементів лишайниками на території дендропарку "Асканія-Нова" і на прилеглих до нього досліджуваних територіях.

Ці фактори можна поділити на загальні (регіональні, глобальні) і специфічні (тобто локальні, притаманні лише даному району). Другий важливий момент полягає в тому, що в часовому аспекті всі чинники формування геохімічних умов і геохімічного впливу на досліджувану територію поділяються на три таких групи: 1) ті, що з 2021 по 2022 рр. практично не змінилися; 2) ті, що змінилися частково або незначно; 3) ті, що змінилися сильно, кардинально або навіть виникли як нове геохімічне явище.

Група 1:

- загальне (природне і техногенне) повітряне навантаження на лишайники, яке зумовлюється: а) інтенсивністю і складом надходження в приземну атмосферу хімічних елементів від усіх можливих джерел забруднення, б) макрокліматичними умовами міграції та седиментації атмосферних забруднювачів;

- утворення крупнодисперсних аерозолів дезінтеграції ґрунтового покриву;

- вплив солоних морських аерозолів (Чорне море і озеро Сиваш);

- розвіювання висушлих екскрементів тварин;
- рослинний фактор (вилуговування елементів з дерев та їх поглинання лишайниками).

Група 2:

- місцеві мікрокліматичні умови міграції та седиментації атмосферних забруднювачів;

- пілопідйом з незадернованих поверхонь ґрунту;

- випадання кислих дощів;

- вплив автомобільного транспорту;

- вплив викидів комунальних опалювальних систем смт Асканія Нова;

- вплив викидів відносно близького до Асканії Нова Північнокримського промислового вузла (міст Армянськ і Красноперекоськ; ПАТ "Кримський Титан", содовий завод, бромний завод) і більш далеких промислових районів Криворіжжя (залізорудна промисловість і чорна металургія повного циклу) і Покровська – Марганця – Нікополя (марганцеворудна промисловість і виробництво феросплавів). Зазначимо, що вплив північнокримських виробництв може за сприятливих метеоумов (несильні вітри південних румбів) досягати заповідника "Асканія-Нова" та прилеглих територій у вигляді шлейфу осідання забруднених повітряних мас, а вплив гірничовидобувних і металургійних підприємств півдня Дніпропетровщини відбувається лише шляхом регіонального повітряного переносу атмосферних забруднювачів (за вітрів північних румбів).

Група 3:

- суттєва інтенсифікація землеробства за 10-річний період (зміна систем зрошування, агротехніки рослинництва з розширенням його хімізації із застосуванням сільськогосподарської авіації);

- масштабне використання навесні 2021 р. отрутохімікатів для труєння ховрахів;

- велика техногенна аварія 2018 р. на підприємстві "Кримський Титан", що супроводжувалася значними понаднормативними надходженнями шкідливих речовин у повітря.

Усереднені по всіх точках відбору проб БГХЛ-показники за 2021 і 2022 рр. подано в табл. 1. З неї видно, що порядок накопичення лишайниками деяких хімічних елементів (вміст елементу А більший або менший за вміст елементу Б за десятиліття, яке сплило, має очевидні зміни (ці елементи в таблиці виділено напівжирним шрифтом). Найсильнішими з них були такі. У 2021 р. порівняно з 2011 р. суттєво (у два рази) зменшилися

накопичення лишайниками кальцію і сірки, помітно в (1,2–1,4 раза) – калію, магнію, стронцію, бору, міді, свинцю та нікелю. Натомість у 2021 р. збільшилося поглинання лишайниками сурми – у три рази, хрому – у два рази, натрію і титану – більше ніж у півтора раза. Зміна – збільшення/зменшення – вмісту інших хімічних елементів теж має місце, але вона менш значуща. Лише

концентрації барію можна вважати такими, що за 10 років не зазнали змін. Кількість та амплітуди змін, що зафіксовані, вже є достатньою підставою стверджувати, що в період між 2011 і 2021 рр. на досліджуваній території мали місце суттєві зміни у стані і структурі атмогеохімічного поля, а отже, і геохімічних чинників, які це поле зумовлюють.

Таблиця 1

Ряди накопичення хімічних елементів у слянях лишайників, відібраних в дендропарку "Асканія Нова" та вйого околицях, виражені у величинах біогеохімічного ліхеноіндикаційного показника (мкг/г)

Ряд накопичення, усереднений за 2011 і 2021 роки																					
K	Ca	Al	Fe	S	Mg	Na	Mn	Zn	Sr	Ti	Ba	Cu	B	Pb	Ni	V	Cr	Co	Cd	Se	Sb
4911	4251	2687	2608	2430	1381	172	81	81	42,5	36,5	23,5	12,5	11,8	11,7	5,3	5,1	2,2	0,89	0,43	0,20	0,11
Ряд накопичення за 2011 рік																					
K	Ca*	S	Al	Fe	Mg	Na	Mn	Zn	Sr	Ti	Ba	Cu	Pb	B	Ni	V	Cr	Co	Cd	Se	Sb
5790	5768	3248	2451	2298	1609	135	86	76	48	28	23,2	14,0	13,9	13,2	6,2	4,9	1,34	0,83	0,40	0,21	0,05
Ряд накопичення за 2021 рік																					
K	Al	Fe	Ca	S	Mg	Na	Zn	Mn	Ti	Sr	Ba	Cu	B	Pb	V	Ni	Cr	Co	Cd	Se	Sb
4031	2923	2918	2773	1612	1153	209	85	76	45	37	23,7	11,0	10,4	9,5	5,3	4,3	2,99	0,94	0,45	0,18	0,16

*напівжирним підняті хімічні елементи, які виявляють статистичну значущість під час факторного аналізу.

Згідно з даними, що їх наводять Я.П. Цвей зі співавторами (Цвей та ін., 2001), ряд накопичення валових форм тих 14 хімічних елементів, що визначалися також і нами, у верхньому 10-сантиметровому шарі ґрунту дендропарку "Асканія-Нова" є таким: Na > Fe > Ca > K > Mg > Mn > Ni > Zn > Pb > Cr > Sr > Cu > Co > Cd. Неважно побачити, що цей ряд суттєво відрізняється від ряду накопичення хімічних елементів у лишайниках (табл. 1), а отже, і їхньої концентрації у приземній атмосфері. Особливо сильне переміщення позицій у рядах накопичення у ґрунті та в лишайниках спостерігаємо для натрію, калію, цинку і нікелю. Великі відмінності у нагромадженні в лишайниках і ґрунті натрію можна пояснити специфікою геохімічної поведінки (міграція, седиментація, накопичення) морських аерозолів; калію – своєрідністю його поведінки у процесах біогенезу; цинку – геохімічним впливом інтенсивного сільськогосподарського виробництва: накопиченню у ґрунті цинку сприяє зрошувальне рослинництво (Моргун, 2009).

Факторний аналіз баз даних БГХЛ-індикації. Факторний аналіз великих баз даних, отриманих у біогеохімічній індикації, привабливий тим, що в кінцевому підсумку дозволяє охарактеризувати не лише стан геохімічного поля, але й встановити причини, які визначають просторово-функціональну структуру цього поля. Як відомо, розшифровка результатів факторного аналізу завжди має більшою чи меншою мірою ймовірнісний характер і зазвичай спирається на аналітичне та інтуїтивне розуміння дослідником всієї цієї "емпірики", яка може бути "відповідальною" за просторову, структурно-функціональну будову геохімічного поля. Досвід використання факторного аналізу в біогеохімічних ліхеноіндикаційних дослідженнях доводить результативність використання коефіцієнтів кореляції між видами лишайників (Kuik and Wolterbeek, 1994; Sloof and Wolterbeek, 1991).

Особливу увагу привертає робота, виконана для Нідерландів (Sloof and Wolterbeek, 1991), оскільки в ній, так само як і в нашій роботі, подаються результати факторного аналізу великих двох баз даних щодо вмісту 19 хімічних елементів у зразках лишайника *P. sulcata*, відібраних у рамках національного моніторингу, який повторно проводився з проміжком у чотири роки (у 1982–1983 рр. та у 1986–1987 рр.). За результатами цієї роботи геохімічні асоціації хімічних елементів при

коефіцієнтах факторних навантажень 0,6 і більше, у різні роки пробовідбору суттєво змінювалися. Щодо **F1** у пробовідборах 1982–1983 рр. індикативна асоціація хімічних елементів була такою: Sc/La/V/Th/Al/Cr/Fe/Ni/Co/As/Se/Sb, а у пробовідборах 1986–1987 рр. – Th/Sc/Cs/Al; по **F2** за 1982–1983 рр. вона виглядала так: Sc Zn/Cd, а для 1986–1987 рр. – Zn/As/Cr; по **F3** для пробовідборів 1982–1983 рр. – Br (моноасоціація), а для 1986–1987 рр. – Ni/V/Fe; по **F4** в пробовідборах 1982–1983 рр. – Cs, а в 1986–1987 рр. – Cd; по **F5** для відборів 1982–1983 рр. – Hg/Se, а для 1986–1987 рр. – Br; по **F6** в 1982–1983 рр. – Mn, а в 1986–1987 рр. – Hg. Вказані автори запропонували таку інтерпретацію факторів.

F1, F4 (1982–1983) та **F1** (1986–1987) – свідчать про те, що вміст у лишайниках таких елементів, як Al, Cr, Fe, Mn, Sc та Th сильно залежить від складу пилу, що складаються з часточок теригенних порід (*crustal material*); **F2** – (1982–1983, 1986–1987) – викиди металургії цинку та/або електронної промисловості; **F3** (1982–1983) та **F5** (1986–1987) – ймовірно, спалювання вугілля на ТЕС, а також по **F3** (1986–1987) пов'язаний з процесами спалювання нафтопродуктів (Ni, V, Co); **F4** (1986–1987) – ймовірним джерелом Cd та Se є спалювання сміття, виробництво заліза та сталі, а також виробництво сплавів, що містять кадмій; **F5, F7** (1982–1983) та **F6** (1986–1987) зумовлюють вміст Hg, джерело походження якої не встановлено; **F6** (1982–1983) та **F10** (1986–1987) є факторами з відносно сильною залежністю по Mn; ці фактори також є відповідальними за вміст As, Fe, Sb, що може вказувати на високотемпературні технологічні процеси їх походження; **F8** (1986–1987) пов'язаний з викидами автотранспорту, що містять Pb, Mn, V та Pb; **F7** та **F9** (1986–1987) тісно пов'язані з La, а також з W та V відповідно, джерела походження яких не ідентифіковані.

В іншій аналогічній роботі (Jeran et al., 1996) за результати Монте-Карло факторного аналізу даних концентрацій 28 хімічних елементів у 86 зразках лишайника *Hypogymnia physodes* (L.) Nyl., відібраних на території Словенії, було виділено 9 факторів, які були віднесені до матеріалу корінних порід, сталеливарної промисловості, внеску морських аерозольних елементів, металургійної промисловості, процесів спалювання вугілля, а також до деяких інших видів гірничої та промислової діяльності.

M.I. Василевич та P.C. Василевич (Vasilevich and Vasilevich, 2018) наводять результати факторного

аналізу баз даних вмісту хімічних елементів у лишайниках родів *Usnea* та *Vyorgia*, відібраних у тайзі Кольського півострова. Результати факторного аналізу вони інтерпретують так: **F1** – теригенний пил; **F2** – біогеохімічні механізми поглинання хімічних елементів лишайниками; **F3** – **F6** – локальні природні геохімічні особливості екосистем. У роботі (Dörter et al., 2020) також за допомогою факторного аналізу (Positive matrix factorization) було показано, що вміст хімічних елементів у лишайнику *X. parietina* з Туреччини зумовлюється такими чинниками, як міське середовище, поживні елементи лишайників, забруднений ґрунт, рух транспорту та змішаний ґрунт, метаболізм лишайників і спалювання вугілля.

У табл. 2 подано результати факторного аналізу (з використанням обернаних факторів Varimax normalized) баз даних БГХЛ-показників пробовідборів 2011 р. (чисельник) і 2021 р. (знаменник). Інтерпретація цих результатів – коефіцієнти факторних навантажень (КФН) і величин пояснюваної дисперсії – дозволили зробити висновки про природу визначальних геохімічних чинників і про силу їхнього впливу на нагромадження хімічних елементів лишайниками в 2011 і 2021 роках. Порівняння коефіцієнтів факторного навантаження та їхніх інтерпретацій за різні роки пробовідборів дозволяє зробити певні висновки про те, як саме і як сильно за десятиліття ці чинники змінилися.

При інтерпретації даних (табл. 2) слід пам'ятати, що КФН у колонці кожного фактора показують (у частках одиниці) величину ймовірності того, наскільки цей фактор є вагомим для відповідного хімічного елементу. Порядок розташування факторів (від першого до восьмого) залежить від того, з якою силою кожен фактор виявляє свій вплив на ті хімічні елементи, що мають в його колонці значущі КФН. Від першого до восьмого сила дії фактору знижується, кількісно її оцінюють за величинами пояснюваної дисперсії.

Евристичною і методичною основою інтерпретації коефіцієнтів факторних навантажень виступають геохімічні асоціації, які утворюються завдяки дії певного фактору. Ці асоціації формуються хімічними елементами з високими КФН по кожному з восьми факторів. Для правильної інтерпретації факторів за асоціаціями важливо визначитись із тим, які саме КФН можуть вважатися "високими", тобто такими, що дозволяють даному елементу входити в геохімічну асоціацію. Опубліковані з біогеохімічної індикації роботи свідчать про те, що всі автори, проводячи факторний аналіз для інтерпретації отриманих даних, беруть до уваги КФН зі значеннями 0,7 і вище. Це значить, що фактор, КФН якого враховується, впливає на входження елементу до асоціації з ймовірністю 70 % і більше. Багато дослідників приймають за поріг інтерпретації коефіцієнтів факторних навантажень значення КФН в діапазоні 0,7–0,5 (тобто від 70 до 50 % ймовірності). Рівень кореляційного зв'язку в 0,7 вказує, що частка дисперсії залежної величини, яка пояснюється моделлю, становить 49 %, а рівень в 0,5 – відповідно 25 %. Обидва порogi є вищими за рівень інформаційного шуму будь-якої експериментальної моделі, а отже, їх можна вважати більш-менш достовірними. Значно рідше величини прийнятних для інтерпретації КФН опускають до 0,4 (40 % ймовірності та 16 % пояснюваної дисперсії). Менші значення КФН приймаються до уваги вкрай рідко, і такі інтерпретації є мало ймовірними.

Ми брали до уваги, як правило, КФН із значеннями 0,6 і вище. Геохімічні асоціації, що формуються відповідним фактором, вважалися достеменно ймовірними. КФН з величинами в діапазоні 0,6–0,5 також залучалися до

інтерпретації, але факультативно – лише в тому випадку, якщо вони підтверджували закономірність утворення достеменних асоціацій (тобто з елементів, для яких КФН = 0,6 і вище). Входження хімічних елементів у геохімічні асоціації з ймовірністю 50–60 % вважали мало ймовірними або тенденціями. КФН, нижчі за 0,5 до уваги не бралися. У таблиці 2 КФН, котрі враховані при інтерпретації факторів, виділені напівжирним шрифтом. Знаки "+" (за замовчуванням не проставлений) та "-" перед КФН означають, що фактор, який цим коефіцієнтом ідентифікується, в геохімічному сенсі "впливає" на поведінку хімічного елементу у протилежних "напрямах". Оскільки бази даних біогеохімічної ліхеноіндикації складаються з величин вмісту хімічних елементів у лишайниках, то логічним буде вважати, що КФН із знаком "плюс" пов'язаний зі збільшенням концентрації певного хімічного елементу в лишайнику, а КФН зі знаком "мінус" – з її зменшенням. Відповідним чином інтерпретується і сам фактор – або як причина нагромадження хімічного елементу у слані лишайника ("+"), або як причина його деконцентрації ("-").

Під час проведення факторного аналізу аналізувалися не тільки факторні навантаження окремо по базах даних за 2011 і за 2021 рр. й порівнювалася дія геохімічних факторів між собою у ці роки та виявлялися причини їхніх змін за десятирічний період. Розглядаючи значення КФН у 2011 і 2021 рр. (табл. 2) неважко помітити, що за десять років вони або: 1) майже не змінилися, або 2) зменшилися чи збільшилися, або 3) перетворилися з достовірних (КФН > 0,6) у 2011 р. на недостовірні (КФН < 0,6) у 2021 р. і навпаки, або 4) обернулися на свою протилежність, змінивши знак "плюс" на "мінус" чи навпаки. Іншими словами, належність F^a та F^b до однієї і тієї ж колонки не означає обов'язково, що F^a та F^b – один і той же чинник. Він може бути одним і тим же чинником, але геохімічний чинник колонки може також зникати або з'являтися в 2011 чи в 2021 році. Це говорить про те, що в одному році КФН діяв, а в іншому – ні. F^a та F^b однієї і тієї ж колонки можуть навіть докорінно змінюватись у геохімічному сенсі, маючи для одного й того ж хімічного елементу знак "плюс" або "мінус". Зазначимо, що подібні зміни геохімічних асоціацій, а отже, і природи факторів впливу в часовому розрізі, були виявлені також й іншими дослідниками навіть у значно меншому (чотирирічному) часовому тренді (Sloof and Wolterbeek, 1991). Враховуючи вищевикладене, перейдемо до інтерпретації і обговорення даних нашого факторного аналізу (табл. 2).

Інтерпретація та обговорення результатів факторного аналізу. Фактор-1. У 2011 р. під впливом фактору F_1^a була сформована геохімічна асоціація $Al(0,96)/Fe(0,85)/Cr(0,66)/Ti(0,64)/Mn^*(0,57)/S^*(0,51)$ (і далі "зірочка" біля символу хімічного елементу показує, що він враховується як "тенденція"). А фактор F_1^b у 2011 р. формує геохімічну асоціацію $Al(0,93)/Fe(0,93)/Mn(0,78)/Cd(0,77)/Pb(0,71)/Mg(0,69)/Co(0,67)$. Перший фактор (F_1^a) вважається найпотужнішим і в літературі пов'язується із загальним пилоаерозольним навантаженням на приземну атмосферу. Воно включає в себе як природні джерела надходження пилу в атмосферу з поверхні ґрунту (теригенний пил), так і техногенні викиди часточок забруднювачів у повітря. У першому факторі можуть переважати природні джерела ґрунтового пиліопідйому, і тоді в утворенню ним асоціацію будуть входити хімічні елементи, характерні для ґрунтового покриву. Звичайно така ситуація формується на територіях поза зонами активного техногенезу. Якщо в районі досліджень сильнішими є прояви техногенезу, то асоціація хімічних елементів по F_1^a буде представлена

хімічними елементами, характерними для зон техногенезу. Якщо приблизно однаковою мірою важливими є обидва джерела забруднення атмосфери, то геохімічна асоціація міститиме і перші, і другі хімічні елементи. Саме така ситуація спостерігається для наведених вище асоціацій: Al, Fe і Mg є маркерами теригенного пилу; Cd, Pb і Co – індикатори аерозолів, що утворюються в процесі техногенезу (насамперед пірогенезу); а Cr, Ti і Mn притаманні часточкам і теригенного і техногенного походження. Титан, як відомо, є типовим елементом земної кори (його кларк становить 0,57 % по масі, поступаючись лише залізу, алюмінію та магнію) і посідає 9-те місце за поширеністю у природі. Проте ми віднесли його до хімічних елементів як теригенного, так і техногенного походження, оскільки недалеко від заповідника "Асканія-Нова" функціонує підприємство "Кримський титан", де

виробляється двооксид титану (TiO₂), який разом з іншими сполуками (сіркою та іншими) надходить у повітря з викидами цього підприємства. Перший фактор є одним і тим же як у 2011, так і в 2021 р. і може інтерпретуватися як загальне пилоаерозольне навантаження на довкілля у районі дослідження. Але водночас неважко помітити, що F₁^a та F₁^b, будучи у вказані роки практично ідентичними в природному (пиліпідйом) прояві, у техногенному (Cd, Pb, Co) і напівтехногенному (Cr, Ti, Mn) проявах помітно відрізняються по роках. Це свідчить про те, що процеси техногенезу, як джерела забруднення атмосфери в районі дослідження, за минуле десятиліття (2011–2021 рр.) зазнали певних якісних і кількісних змін. Вплив техногенезу в 2021 р. підсилюється, на що вказує також збільшення для F₁^b величини пояснюваної дисперсії.

Таблиця 2

Результати факторного аналізу баз даних БГХЛ показників, отриманих в 2011 (чисельник) і в 2021 (знаменник) роках, для території дендропарку "Асканія-Нова" і прилеглих ділянок

Хімічний елемент	Коефіцієнти факторних навантажень (F ^a – фактори 2011 року, F ^b – фактори 2021 року)							
	F ₁ ^a	F ₂ ^a	F ₃ ^a	F ₄ ^a	F ₅ ^a	F ₆ ^a	F ₇ ^a	F ₈ ^a
	F ₁ ^b	F ₂ ^b	F ₃ ^b	F ₄ ^b	F ₅ ^b	F ₆ ^b	F ₇ ^b	F ₈ ^b
Al	0,955*	-0,045	0,035	0,079	0,128	-0,094	-0,019	-0,010
	0,931	-0,075	0,131	-0,012	0,017	0,070	0,143	0,049
B	0,013	0,013	0,906	0,135	-0,039	0,080	0,064	-0,028
	0,242	0,410	0,600	-0,245	0,206	-0,262	0,282	-0,121
Ba	0,001	-0,144	-0,026	-0,084	-0,004	0,049	0,018	-0,947
	0,499	-0,025	0,051	0,068	0,730	-0,133	-0,004	0,058
Ca	-0,268	0,182	0,148	0,428	0,490	-0,273	-0,252	-0,291
	0,010	0,586	-0,391	0,073	0,293	0,060	-0,481	0,033
Cd	0,022	-0,099	-0,177	-0,125	0,094	-0,907	0,055	0,041
	0,770	0,214	0,214	0,119	0,240	-0,040	-0,166	-0,061
Cr	0,662	0,241	-0,048	0,222	-0,170	-0,479	0,187	0,033
	-0,061	-0,227	0,003	0,175	-0,210	0,140	0,141	-0,848
Co	0,230	0,185	0,105	0,719	0,431	-0,094	0,095	-0,073
	0,669	-0,099	0,350	-0,037	0,361	0,201	0,001	-0,312
Cu	-0,140	0,758	0,043	0,181	-0,168	0,097	0,428	-0,012
	0,273	0,115	0,002	0,026	0,698	0,297	0,069	0,345
Fe	0,853	-0,038	0,153	0,027	0,276	0,141	-0,103	0,009
	0,925	-0,023	0,043	-0,076	0,044	-0,014	0,193	0,100
K	0,260	-0,127	0,805	-0,031	0,235	0,252	-0,047	0,031
	0,423	0,824	0,101	-0,016	0,055	0,116	-0,089	0,120
Mg	0,122	-0,072	0,124	0,025	0,898	0,044	-0,063	0,017
	0,687	0,525	0,218	-0,083	0,093	-0,162	-0,019	-0,139
Mn	0,572	0,384	0,036	0,108	-0,308	0,294	-0,070	0,175
	0,776	0,016	0,161	0,105	0,278	0,080	-0,135	0,237
Na	0,021	0,062	0,605	-0,198	-0,229	-0,473	-0,151	0,071
	0,201	0,237	-0,007	-0,845	-0,171	0,063	0,006	0,203
Ni	0,455	0,195	0,191	0,667	0,035	0,432	-0,156	0,018
	0,190	-0,417	0,362	-0,212	0,209	0,619	0,137	-0,041
Pb	0,313	-0,276	-0,236	0,212	0,662	0,006	0,044	0,038
	0,713	0,208	0,140	0,135	0,492	-0,173	-0,157	-0,063
S	0,511	-0,326	0,440	0,215	0,332	0,187	0,378	-0,028
	-0,182	-0,114	0,190	-0,708	0,122	-0,048	0,303	0,030
Sb	0,003	0,210	-0,060	-0,143	-0,009	-0,057	0,921	-0,028
	0,126	-0,012	-0,012	0,131	-0,032	0,860	0,055	-0,107
Se	0,066	-0,048	-0,087	0,847	-0,008	0,083	-0,048	0,138
	-0,012	0,153	-0,034	0,071	-0,027	-0,150	-0,903	0,117
Sr	-0,346	0,679	-0,078	0,049	-0,086	-0,556	0,015	-0,073
	0,267	0,086	0,791	-0,210	-0,019	0,047	-0,027	0,153
Ti	0,638	-0,341	0,294	0,366	0,243	0,103	0,021	-0,056
	0,237	-0,028	-0,065	0,641	0,106	0,469	0,315	0,065
V	0,178	0,854	-0,065	0,001	-0,017	0,054	0,058	0,196
	0,249	-0,795	-0,078	0,165	0,054	0,233	0,124	-0,274
Zn	0,424	-0,144	-0,212	-0,290	0,231	0,377	-0,463	-0,083
	0,171	-0,047	0,868	0,072	0,037	0,085	0,034	-0,084
Пояснювана дисперсія, % (2011/2021)	17,9	11,4	10,9	10,8	10,29	10,27	7,2	5,0
	23,9	11,6	10,8	8,8	8,3	8,0	6,9	5,7

*напівжирним позначено хімічні елементи, які виявляють статистичну значущість у факторному аналізі.

Фактор-2. Геохімічна асоціація по $F_2^a \in V(0,85)/Cu(0,76)/Sr(0,68)$, а по $F_2^b - K(0,82)/V(-0,795)/Ca*(0,59)/Mg*(0,53)$. Ці асоціації зовсім не схожі між собою, і таке явище, як свідчать результати й інших авторів (*Sloof and Wolterbeek, 1991*), є не винятком, а певною закономірністю. Єдиний спільний для них елемент – ванадій (V) входить в асоціації 2011-го і 2021-го рр. з протилежним знаком, що вказує на те, що фактори F_2^a і F_2^b діяли в цих роках у "зворотних напрямках". Але констатація того факту, що асоціації "2011" і "2021" по F_2^a і F_2^b є вкрай відмінними, ще не дає абсолютних підстав вважати, що фактори F_2^a і F_2^b також обов'язково є принципово відмінними. Це може бути один і той же чинник, але в різних роках він проявляє себе по-різному. Ми вважаємо, що таким чинником міг бути різним в обох роках такий показник, як рН атмосферних опадів та гідрометеорів. Як зазначалося, проби 2011 р. відбиралися в серпні, а проби 2021 р. – на початку травня. Це означає, що на вміст хімічних елементів у лишайниках могла впливати загальна метеобстановка, яка на початку травня і в серпні була різною, і по-різному зумовлювала накопичення хімічних елементів лишайниками з повітря. Від неї залежав також "прихід" на територію заповідника "Асканія-Нова" повітряних мас різних типів з різними кількісними і якісними показниками насичення хімічними сполуками. Про це свідчать дослідження Є.М. Моргун (*Моргун, 2003*), якими було показано, що рН атмосферних опадів над біосферним заповідником коливається в широких межах – від 3,2 до 7,7. Протягом року переважають кислі і слабокислі опади, що дослідниця пов'язує із впливом атмосферних викидів Північнокримського промвузла. Серпень характеризується здебільшого нейтральними і слабкислими опадами. На квітень же і травень припадає короткий період зменшення кислотності і підвищення лужності опадів, а в окремі роки максимальна річна лужність опадів припадає на квітень. Оскільки водно-міграційні властивості важких металів, що випадають на території заповідника, тісно пов'язані з рН атмосферних опадів, а також їхньою інтенсивністю і формою (*Моргун, 2002*), цілком вірогідним є те, що процеси сорбції-десорбції та накопичення важких металів лишайниками під час весняного пробовідбору 2021 р. і пізньолітнього пробовідбору 2011 р. значно відрізнялися – впритул до того, що під час пробовідбору-2011 ванадій сланями лишайників більше поглинався, ніж вимивався з них ("+"), а під час весняного пробовідбору 2021 р., навпаки, вимивався ("–"). Підсумовуючи вищевикладене щодо дії факторів $F_2^a - F_2^b$, слід наголосити, що коли на одній і тій самій території ми проводимо біогеохімічні ліхеноіндикаційні дослідження в різні роки, і потім зіставляємо їх результати, лишайники-індикатори для моніторингу потрібно відбирати приблизно в ідентичних метеорологічних умовах і в межах як мінімум однієї і тієї ж самої пори року, а краще – в один і той самий місяць, або, навіть, в одну й ту ж саму фенофазу розвитку дерев. Як бачимо на прикладі дії фактора-2, це є важливим методичним моментом.

Розподіл пояснюваної дисперсії як за $F_3^a, F_4^a, F_5^a, F_6^a$, так і за F_4^b, F_5^b, F_6^b , мало відрізняється за величинами. Це свідчить про приблизно однакову силу геохімічного впливу $F_3^a, F_4^a, F_5^a, F_6^a$ з одного боку, і F_4^b, F_5^b, F_6^b – з іншого, що, у свою чергу, можна розуміти як відсутність жорсткої й однозначної "прив'язки" ступеня вірогідності дії геохімічних причин до конкретних факторних навантажень. Тобто ймовірність того, що, наприклад, фактор F_4^a пов'язаний з якоюсь причиною А, є приблизно такою ж,

якби з цією ж причиною був пов'язаний фактор F_5^a або F_3^a . Інакше кажучи, в діапазоні $F_3^a - F_6^a$ і та $F_4^b - F_6^b$ припустиме відносно вільне переміщення факторів (а отже, і пов'язаних з ними асоціацій) по горизонталі – по колонках. Порядок слідування факторів один за одним у цих позиціях є дещо умовним і обраний він нами саме таким тільки для того, щоб "не псувати" загальної картини слідування величин пояснюваної дисперсії, які зліва направо повинні зменшуватися. Зроблене зауваження є важливим у тому плані, що у вказаних позиціях геохімічні причини по " F^a " і по " F^b ", що попадають в одну і ту ж саму колонку ($F_4^a - F_4^b, F_5^a - F_5^b, F_6^a - F_6^b$), із високим рівнем імовірності можуть бути зумовлені різними геохімічними причинами. Це важливий момент під час зіставлення чинників формування атмогеохімічного поля по роках, який утруднює інтерпретацію результатів факторного аналізу.

Фактор-3 маркується такими асоціаціями: по $F_3^a - V(0,91)/K(0,81)/Na(0,61)$; по $F_3^b - Zn(0,87)/Sr(0,79)/V(0,60)$. При цьому за силою дії і в 2011, і в 2021 рр., згідно з величинами пояснюваної дисперсії, він практично однаковий, хоча в той же час (згідно з маркуванням асоціацій) проявляє себе по-різному. Вважаємо, що це фактор впливу сільськогосподарського виробництва, який виявляє себе комплексно і різнобічно, а на приземну атмосферу діє шляхом пилопідйому під час виконання різноманітних агротехнічних робіт у рослинництві.

Підстави для такого висновку такі:

1. Рослинницьке господарство за межами заповідних і сельбищних територій смт Асканія-Нова інтенсивне і чинить безперечно відносно потужний вплив інтенсивного землеробства на території, що охороняються.

2. Калій та бор входять до складу мінеральних добрив; вони обидва наявні в асоціації по F_3^a , а по асоціації F_3^b – лише бор.

3. Калій, як типовий водний мігрант, з верхніх шарів ґрунту (цей елемент вноситься з добривами) гарно вимивається. У разі посилення промивного режиму ґрунту пилопідйом часточок, що містять калій, буде зменшуватися. Промивний режим ґрунту в районі дослідження з 2011 р. по 2021 р. посилюється, оскільки за цей час набули поширення системи інтенсивного зрошування. Тому зникнення калію з асоціації елементів по фактору F_3^b є закономірним.

4. Непрямо про підсилення за десятиліття промивання верхнього шару ґрунтів у районі досліджень свідчить також і випадання з асоціації F_3^b натрію. Як зазначалося вище, згідно з даними Я.П. Цвея зі співавторами (*Цвей та ін., 2001*), натрій, який приноситься сюди з морських аерозолями, у верхніх шарах ґрунтів заповідника "Асканія-Нова" накопичується найсильніше. Але будучи чудовим водним мігрантом, він, так само як і калій, у разі збільшення інтенсивності вертикального промивання ґрунту, мігрує в його нижні шари, і перестає брати участь в утворенні теригенного пилу. Тож випадання натрію по фактору 3 також є закономірним.

5. Цинк, згідно з даними Є.М. Моргун (*Моргун, 2009*), в асканійських ґрунтах під час їх зрошування збільшується, а значить, цей хімічний елемент надходить до теригенного пилу в значно більшій кількості: Тому в F_3^b Zn і з'являється в асоціації, що маркує чинник сільськогосподарського виробництва. Щодо появи в асоціації F_3^b стронцію, то тут важче зробити вірогідні припущення; можливо, його роль у зрошуваних ґрунтах зростає тому, що більш розчинний хімічний аналог цього елементу – кальцій вимивається в нижні шари ґрунту.

Фактор-4 у 2011 і 2021 рр. маркується також двома різними асоціаціями: $F_4^a - Se(0,85)/Co(0,72)/Ni(0,67)$;

$F_4^b - S(-0,71)/Na(-0,85)/Ti(0,64)$. Його можна інтерпретувати як вплив пило-аерозолів повітряних мас регіонального переносу відмінного походження (різних румбів). F_4^a – це вплив дрібнодисперсних аерозолів конденсації, що утворилися у віддалених зонах техногенезу (насамперед Північнокримського промвузла), і принесені до заповідника "Асканія-Нова" Se, Co і Ni є достатньо типовими компонентами таких аерозолів. F_4^b – це вплив повітряних мас також регіонального переносу, але насичених теригенним пилом і збіднених морськими аерозолями (Se, Na). Такі повітряні маси можуть надходити на територію заповідника "Асканія-Нова" здебільшого із західними вітрами. Зміни впливу різних типів переносу повітряних мас і румбів можуть пояснюватися або загальним підсиленням/зниженням дії повітряної маси певного типу у різні роки, або, як за факторами F_3^a та F_3^b , сезонними коливаннями регіонального руху повітряних мас. Але в обох випадках, якщо розглядати природу четвертого фактору (F_4^a та F_4^b) в загальних рисах, то його можна визначити саме як чинник регіонального повітряного переносу повітряних мас.

Фактори 5 та 6, за силою впливу, дуже мало відрізняються як між собою, так і від фактора 4 ($F_4^a \approx F_5^a \approx F_6^a$, а $F_4^b \approx F_5^b \approx F_6^b$). Це утруднює їхнє розуміння. Асоціації за $F_5^a - Mg(0,898)/Pb(0,66)$; $F_5^b - Ba(0,73)/Cu(0,698)$ і $F_6^a - Sb(0,86)/Ni(0,62)$ ми розглядаємо як фактор комплексного імпактного впливу локально забруднених повітряних мас. Цей чинник безпосередньої прямої дії проявляє себе комплексно. Насамперед це автотранспортний вплив на довкілля. Свинець та магній (F_5^a), а також сурма з нікелем (F_6^b) вказують на наявність такого місцевого джерела забруднення повітря, як автомобільний транспорт. По фактору F_6^b свинець поступається місцем нікелю, який характерний для викидів від спалювання нафтопродуктів. На зв'язок нікелю із цим чинником вказують також інші автори (*Sloof and Wolterbeek, 1991*). Щодо сурми, яка входить до складу матеріалу гальмівних колодок і може слугувати маркером автотранспортного впливу на довкілля, то вона проявила себе в 2021 р. як відносно слабкий маркер такого впливу. Отже Sb здатна виявляти свою індикаційну роль лише за умов, коли роль більш сильних елементів-маркерів, як то свинець, слабшає, що й спостерігається у нашому випадку.

Щодо двох інших асоціацій по факторах 5 та 6, то їх інтерпретація нам видається такою: $F_5^b - Ba(0,73)/Cu(0,698)$ – це теж чинник комплексного імпактного впливу, але вже не автотранспортної його складової, а агропродовольчої. Як вже зазначалося, з 2011 по 2021 рр. на територіях, прилеглих до дендропарку і селища, інтенсифікувалося сільське господарство. Воно супроводжувалося додатковим хімічним навантаженням на довкілля через внесення добрив і застосування отрутохімікатів. Неправильне і надмірне використання останніх в 2021 р. спричинило місцеву екологічну катастрофу (масове отруєння ховрахів). Мідь і барій є хімічними елементами, що входять до складу речовин захисту рослин, меліорантів та добрив. Тож поява цих елементів на одному з перших місць (F_5^b) в контексті комплексної дії імпактного забруднення на екосистему дендропарку може вважатися очікуваною. Значне зменшення в лишайниках у 2011 р. по фактору F_6^a вмісту кадмію [-Cd(-0,907)] свідчить про зниження надходження до екосистем забруднюючих речовин, які мігрують з повітряними масами на далекій відстані у складі регіонального і глобального переносу. Кадмій, за відсутності таких локальних джерел атмосферного забруднення, як кольорова металургія, приладобудування

та цементна промисловість поблизу заповідника "Асканія-Нова", є гарним маркером глобального забруднення атмосферного повітря. Якщо ж згадати, що пробовідбір-2011 відбувався у серпні, коли західний перенос над місцевістю Асканія-Нова є ослабленим, то цілком логічним виглядає припущення, що у випадку від'ємної моноасоціації "кадмій" по фактору (F_6^a) ми і маємо справу із західним переносом, але, так би мовити, від зворотного, тобто через маркування зниженням поглинання лишайниками цього хімічного елементу.

Фактор-7 представлений незвичними і неоднозначно інтерпретованими моноасоціаціями: $F_7^a - Sb(0,92)$ і $F_7^b - Se(0,90)$. Звертає на себе увагу те, що і в 2011, і в 2021 рр. елементи-індикатори фактору F_7^a мають високі КФН. Тобто, яким би незрозумілим не був цей фактор, він виявляє свою дію з високою ймовірністю, хоча і з невеликою силою. Про це свідчать величини пояснюваної дисперсії, які по 2011 і 2021 рр. між собою не дуже відрізняються.

Поза межами розглянутої факторної структури атмосферного забруднення дендропарку "Асканія-Нова" залишилися такі важливі, але не дуже потужні чинники, як мікрокліматичні умови (температура повітря, відносна вологість повітря, швидкість руху повітря та інтенсивність теплового випромінювання), а також циркуляція повітряних мас на території дендропарку, зумовлені його ландшафтно-архітектурними особливостями. Важливість цих чинників для території дендропарку і його околиць була нами показана раніше (*Тютюнник та Блюм, 2017*). Щоправда, залишається відкритим питання: чому маркерами цього чинника виступають саме сурма (Sb) у 2011 р. і селен (Se) у 2021 р.? Це питання потребує додаткового вивчення, а поки що можна зробити таке припущення. За десятиліття ландшафтно-архітектурні особливості дендропарку зазнали певних змін: мали місце санітарні та ландшафтні рубки, проведено посадочні роботи, молоді у 2011 р. дерева і чагарники підросли, змінивши свій габітус. Все це позначилося на циркуляції повітряних мас усередині насаджень на території дендропарку і зоопарку. Тож не є дивним те, що у 2011 р. особливості цієї циркуляції маркувалися однією моноасоціацією, а в 2021 р. – другою. Сурма, як вже зазначалося, надходить у приземне повітря при стиранні гальмівних колодок, тобто у формі крупнодисперсних пилоаерозолів дезінтеграції. Селен є хімічним аналогом сірки і в техногенезі поводить себе схожим на сірку чином. Сірка ж є маркером газоподібних викидів і викидів дрібнодисперсних аерозолів конденсації, що утворюються в процесах техногенного пірогенезу. Частково це можна перенести і на селен. Можливо, геохімічні особливості, які маркуються сурмою і селеном, їхня, подекуди, техногенно-геохімічна "протилежність" і зумовили те, що саме Sb та Se стали маркерами незначних, на перший погляд малопомітних, але важливих, змін у мікрокліматичній ситуації на території дендропарку. Частково ці зміни, як вже зазначалося вище, були зумовлені ландшафтно-архітектурними трансформаціями дендропарку.

Фактор-8 має ту специфіку, що він не лише моноелементний, як і фактор 7, але ще й має від'ємні значення КФН і в 2011, і в 2021 роках. F_8^a маркується зниженням вмісту в лишайниках барію: $Ba(-0,95)$; а F_8^b – зменшенням вмісту хрому: $Cr(-0,85)$. F_8^a є найслабшим за силою впливу, але водночас, згідно з величинами КФН, його прояв високовірогідний, майже обов'язковий, в обох роках. Вважаємо, що F8 – це, можливо, фактор рослинного впливу – поглинання елементів з ґрунту та їх подальше надходження у лишайники.

Висновки. Проведений у 2011 та 2021 рр. методом біогеохімічної ліхеноіндикації моніторинг із використанням епіфітних лишайників (*Parmelia sulcata*, *Xanthoria parietina* та *Evernia prunastri*) за показаннями середнього багаторічного вмісту 22 мікро- та макроелементів (Al, B, Ba, Ca, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, S, Sb, Se, Sr, Ti, V та Zn) в їх сланях та за результатами факторного аналізу цих даних дозволив оцінити стан та динаміку забруднення атмосферного повітря на території дендропарку та прилеглих до Біосферного заповідника ім. Фальц-Фейна "Асканія-Нова" територій однойменного селища. Факторний аналіз дав можливість виявити основні джерела та встановити причини надходження у приземну атмосферу зазначених елементів, з яких найбільш токсичними є такі продукти техногенезу, як важкі метали (Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, Sb, V та Zn). Основними джерелами (факторами) надходження в приземну атмосферу та впливу на її забруднення досліджуваними хімічними елементами є:

1. Загальне пилоаерозольне навантаження на приземну атмосферу, що складається як з природного теригеного пилу, так і з пилових аерозолів техногенного походження (F_1^a та F_1^b);

2. Вплив такого важливого хімічного чинника, як рН атмосферних опадів та гідрометеорів, який впливає на поглинання хімічних елементів лишайниками (F_2^a та F_2^b);

3. Загальний і різнобічний вплив сільськогосподарського виробництва (F_3^a та F_3^b), у тому числі вплив локально забруднених повітряних мас від агропромислової діяльності (F_3^b);

4. Вплив пилових аерозолів повітряних мас регіонального переносу відмінного походження (різних румбів) (F_4^a та F_4^b);

5. Вплив автомобільного транспорту (F_5^a , F_5^b);

6. Вплив локально забруднених повітряних мас (F_6^a);

7. Ймовірний вплив мікрокліматичних параметрів на повітряну міграцію, седиментацію і поглинання хімічних елементів лишайниками (F_7^a та F_7^b);

8. Ймовірний фактор рослинного впливу – поглинання елементів з ґрунту та їх подальше надходження у лишайники.

Факторна структура концентрацій хімічних елементів у лишайниках, що зростають на досліджуваній території, формувалася за регіональних умов накопичення Cr, Na, Ti, а також зниження концентрацій таких елементів, як V, Zn, Mn, Cu, Mg, K, Sr, Ba, Pb, Ni, Ca, S і Se. Крім того, Sb та Ba мають просторово неоднорідну динаміку концентрацій, а Se має дуже неоднорідну динаміку з тенденцією до зменшення.

Список використаних джерел

- Блюм, О.Б., Тютюнник, Ю.Г. (1985). Исторический биомониторинг содержания свинца в атмосфере с помощью лишайников. *Допов. НАН України*, сер. Б., 10, 53–55.
- Блюм, О.Б., Тютюнник, Ю.Г. (1989). Исторический аспект регионального мониторинга тяжелых металлов в атмосфере, осуществляемый методом биохимической лишайноиндикации (на примере Украинской ССР). *Проблемы экологического мониторинга и моделирования экосистем*, 12, 73–78.
- Блюм, О.Б., Тютюнник, Ю.Г., Пашченко, В.М. (1988). Биохимическая лишайноиндикация тяжелых металлов у приземному шару повітря міських ландшафтів. *Укр. бот. журн.*, 3, 66–71.
- Бязров, Л.Г. (2002). Лишайники в экологическом мониторинге. Москва: Науч. мир.
- Гавриленко, В.С., Моргун, С.М. (2006). Вплив екскреторної діяльності мігруючих птахів на вміст важких металів у Великому Чапельському поді. *Вісті Біосферного заповідника "Асканія-Нова"*, 8, 128–133.
- Моргун, С.М. (2003). Результати моніторингу рН атмосферних опадів та водойм на території заповідника "Асканія-Нова". *Вісті Біосферного заповідника "Асканія-Нова"*, 5, 121–125.

Моргун, С.М. (2002). Атмосферні опади як джерело надходження важких металів на територію заповідника "Асканія-Нова". *Вісті Біосферного заповідника "Асканія-Нова"*, 4, 125–129.

Моргун, С.М. (2007а). Важкі метали в ґрунтах Біосферного заповідника "Асканія-Нова". *Заповідні степи України. Стан та перспективи їх збереження: Матеріали Міжнар. наук. конф. Армянськ: ПП Андреев О.В.*, 75–77.

Моргун, С.М. (2007б). Надходження та трансформація важких металів в екосистемах Біосферного заповідника "Асканія-Нова". *Автореф. дис. ... канд. біол. наук. 03.00.16. – екологія*. Київ: Інститут агроекології УААН, 2007.

Моргун, С.М. (2009). Вміст Zn в темно-каштанових ґрунтах Біосферного заповідника "Асканія-Нова". *Вісті Біосферного заповідника "Асканія-Нова"*, 11, 112–115.

Тютюнник, Ю.Г., Блюм, О.Б. (2017). Биохимическое лишайноиндикационное исследование содержания продуктов техногенеза в приземном воздухе на территории дендропарка "Асканія-Нова". *Заповідна справа у степовій зоні України: Праці Всеукраїнської науково-практичної конференції, с. Урзуф, 14–15 березня 2017 р.*, Вип. 2., Т. 2, 170–175.

Цвей, Я.П., Широконос, А.М., Феденко, П.Я., Звягінцев, С.С. (2001). Вміст важких металів на моніторингових ділянках Біосферного заповідника "Асканія Нова". *Наукові записки НАУКМА, 19: Біологія та екологія*, 83–85.

Dörter, M., Karadeniz, H., Saklangıç, U., Yenisoay-Karakaş, S. (2020). The use of passive lichen biomonitoring in combination with positive matrix factor analysis and stable isotopic ratios to assess the metal pollution sources in throughfall deposition of Bolu plain, Turkey. *Ecological Indicators*, 113, 106212.

Folkesson, L. (1979). Interspecies calibration of heavy-metal concentrations in nine mosses and lichens – applicability to deposition measurements. *Water, Air and Soil Pollution*, 11, 253–260.

Jeran, Z., Jaćimović R., Batič F., Smodiš B., Wolterbeek, H. Th. (1996). Atmospheric heavy metal pollution in Slovenia derived from results for epiphytic lichens. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 354: 681–687.

Kuik, P., Wolterbeek, H.T. (1994). Factor analysis of trace-element data from tree-bark samples in the Netherlands. *Environ. Monit. Assess.*, 32, 207–226.

Lawrey, J.D., Hale, M.E. (1988). Lichen Evidence for Changes in Atmospheric Pollution in Shenandoah National Park, Virginia. *Bryologist*, 91, 1, 21–23.

Purvis, O.W., Chimonides P.D.J., Jeffries T.E., Jones G.C., Rusu A.-M., Read H. (2007). Multi-element composition of historical lichen collections and bark samples, indicators of changing atmospheric conditions. *Atmos. Environ.*, 41, 72–80.

Sloof, J.E., Wolterbeek, H.Th. (1991). Patterns in trace elements in lichens. *Water Air and Soil Pollution*, 57–58 (1), 785–795.

Vasilevich, M.I., Vasilevich, R.S. (2018). Features of heavy metal accumulation by epiphytic lichens in background areas of the taiga zone in the European Northwest of Russia. *Russ. J. Ecol.*, 49 (1), 14–20.

Zhang, Zh.H., Chaia, Z.F., Mao, X.Y., Chen, J.B. (2002). Biomonitoring trace element atmospheric deposition using lichens in China. *Environ. Pollution*, 120, 157–161.

References

- Blum, O.B., Tyutyunnik, Yu.G. (1985). Historical biomonitoring of lead content in the atmosphere with the help of lichens. *Dopov. Nac. akad. nauk Ukr.*, Ser. B, 10, 53–55. [In Russian]
- Blum, O.B., Tyutyunnik, Yu.G. (1989). Historical aspect of regional monitoring of heavy metals in the atmosphere, carried out by the method of biogeochemical lichenoinidication (on the example of the Ukrainian SSR). *Problems of ecological monitoring and modeling of ecosystems*, 12, 73–78. [In Russian]
- Blum, O.B., Tyutyunnik, Y.G., Pashchenko, V.M. (1988). Biogeochemical lichen indication of heavy metals in the surface air layer of urban landscapes. *Ukr. Botan. Journ.*, 3, 66–71. [In Ukrainian]
- Byazrov, L.G. (2002). Lichens in Ecological Monitoring, Moscow: Nauchnyi Mir. [In Russian]
- Dörter, M., Karadeniz, H., Saklangıç, U., Yenisoay-Karakaş, S. (2020). The use of passive lichen biomonitoring in combination with positive matrix factor analysis and stable isotopic ratios to assess the metal pollution sources in throughfall deposition of Bolu plain, Turkey. *Ecological Indicators*, 113, 106212. doi: 10.1016/j.ecolind.2020.106212
- Folkesson, L. (1979). Interspecies calibration of heavy-metal concentrations in nine mosses and lichens – applicability to deposition measurements. *Water, Air and Soil Pollution*, 11, 253–260. doi: 10.1007/BF00286637
- Jeran, Z., Jaćimović R., Batič F., Smodiš B., Wolterbeek, H.Th. (1996). Atmospheric heavy metal pollution in Slovenia derived from results for epiphytic lichens. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 354, 681–688.
- Gavrilenko, V.S., Morgun, E.M. (2006). Influence of excretory activity of migrating birds on the content of heavy metals in the Great Chapel Pod. *News Biosphere Reserve "Askania-Nova"*, 8, 128–133. [In Ukrainian]
- Kuik, P., Wolterbeek, H.T. (1994). Factor analysis of trace-element data from tree-bark samples in the Netherlands. *Environ. Monit. Assess.*, 32, 207–226. doi: 10.1007/BF00546277
- Lawrey, J.D., Hale, M.E. (1988). Lichen Evidence for Changes in Atmospheric Pollution in Shenandoah National Park, Virginia. *Bryologist*, 91, 1, 21–23. doi: 10.2307/3242735
- Morgun, E.M. (2002). Atmospheric precipitation as a source of heavy metals on the territory of the reserve "Askania-Nova". *News Biosphere Reserve "Askania-Nova"*, 4, 125–129. [In Ukrainian]

Morgun, E.M. (2003). Results of pH monitoring of precipitation and reservoirs on the territory of "Askania-Nova" reserve. *News Biosphere Reserve "Askania-Nova"*, 5, 121–125. [In Ukrainian]

Morgun, E.M. (2007a). Heavy metals in the soils of the Biosphere Reserve «Askania-Nova». *Conservations steppes of Ukraine. Status and prospects of their preservation: Materials International. Sci. Conf. Armyansk*, 75–77. [In Ukrainian]

Morgun, E.M. (2007b). Receipt and transformation of heavy metals in the ecosystems of the "Askania-Nova", Biosphere Reserve. *Extended abstract of Candidate's Thesis (Biol.): 03.00.16 – Ecology*. Kyiv: Institute of Agroecology UAAS. [In Ukrainian]

Morgun, E.M. (2009). Zn content in dark chestnut soils of "Askania-Nova" Biosphere Reserve. *News Biosphere Reserve "Askania-Nova"*, 11, 112–115. [In Ukrainian]

Purvis, O.W., Chimonides P.D.J., Jeffries, T.E., Jones, G.C., Rusu, A.-M., Read, H. (2007). Multi-element composition of historical lichen collections and bark samples, indicators of changing atmospheric conditions. *Atmos. Environ.*, 41, 72–80. doi: 10.1016/j.atmosenv.2006.08.040

Sloof, J.E., Wolterbeek, H.Th. (1991). Patterns in trace elements in lichens. *Water Air and Soil Pollution*, 57-58 (1), 785-795. doi:10.1007/BF00282942

Tyutyunnik, Yu.G., Blum, O.B. (2017). Biogeochemical lichen indication study of the content of products of technogenesis in surface air in the arboretum "Askania-Nova". *Conservation policy in the Steppe zone of Ukraine. Ser. "Conservation Biology in Ukraine": Proceed. All-Ukrainian Sci. Practical Conf., Urzuf, March 14–15, 2017, Issue 2, Vol. 2*. 170–175. [In Russian]

Tsvey, Ya.P., Shirokonos, A.M., Fedenko, P.Ya., Zvyagintsev, S.S. (2001) Content of heavy metals at the monitoring sites of the "Askania-Nova" Biosphere Reserve. *Scientific Notes of NaUKMA, 19: Biology and ecology*. 83–85. [In Ukrainian]

Vasilevich, M.I., Vasilevich, R.S. (2018). Features of heavy metal accumulation by epiphytic lichens in background areas of the taiga zone in the European Northwest of Russia. *Russ. J. Ecol.*, 49 (1), 14–20. doi: 10.1134/S1067413618010137

Zhang, Zh.H., Chaia, Z.F., Maoa, X.Y., Chenb, J.B. (2002). Biomonitoring trace element atmospheric deposition using lichens in China. *Environ. Pollution*, 120,157-161. doi: 10.1016/s0269-7491(02)00141-0

Надійшла до редколегії 04.10.23

Yu. Tyutyunnik¹, Dr. Sci. (Geog.), Prof.
e-mail: yulian.tyutyunnik@gmail.com

O. Shabatura², Dr. Sci. (Geol.)
e-mail: dard@ukr.net

O. Blum¹, PhD (Geol.), Senior Researcher
e-mail: oleg_blum@ukr.net

¹Gryshko National Botanical Garden of NAS of Ukraine,
1 Tymyryazivska Str., Kyiv, 01014, Ukraine;

²Taras Shevchenko National University of Kyiv,
Institute of Geology, 90 Vasylkivska Str., Kyiv, 03022, Ukraine

BIOGEOCHEMICAL LICHEN-INDICATION STUDY OF THE STATE AND DYNAMICS OF THE ATMOSPHERIC POLLUTION OF THE ARBORETUM OF THE FALZ-FEIN BIOSPHERE RESERVE "ASKANIA NOVA"

*By the method of biogeochemical lichen indication on the territory of the arboretum of the Falz-Fein Biosphere Reserve "Askania-Nova" (Kherson Region, UKRAINE) the temporal trends (2011-2021) in the concentrations of heavy metals and other micro- and macro-elements in the epiphytic lichens was estimated. The lichens samples of *Parmelia sulcata*, *Xanthoria parietina* and *Evernia prunastri* collected in 2011 (39 sites) and 2021 (44 sites) for the concentrations of 22 chemical elements (Al, B, Ba, Ca, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, S, Sb, Se, Sr, Ti, V and Zn) by the ICP-OES spectroscopy were analysed. In order to correctly compare the concentrations of elements in different species of lichens, their intercalibration to the base species *P. sulcata* was carried out and the calibration coefficients, the so-called biogeochemical lichen indices (BGCHL indices), were calculated. Based on these indices the arithmetically averaged hypothetical concentrations of elements in lichen samples collected at the sites, where *P. sulcata* was absent, were calculated and corresponding databases of element concentrations for all three species were created. Factor analysis was applied to identify possible sources of the elements determined in the lichens for the period of 2011 (Fa-1 – Fa-8) – 2021 (Fb-1 – Fb-8). The eight resulting factors represent crust and anthropogenic components. Some of the factors were interpreted as being associated with the agricultural activities, microclimate, pH of atmospheric precipitation and with the higher plants factor (leaching of elements and their absorption by lichens). The factor structure of the chemical elements concentrations in the lichens growing on the studied area was formed under regional conditions of the accumulation of Cr, Na, Ti, as well as a decrease in the concentrations of such elements as V, Zn, Mn, Cu, Mg, K, Sr, Ba, Pb, Ni, Ca, S and Se. Moreover, Sb and Ba have spatially heterogeneous dynamics of their concentrations, and Se has very heterogeneous dynamics with a decreasing trend of the concentrations.*

Keywords: lichens, biogeochemical lichen indication, micro- and macroelements, heavy metals, air pollution, factor analysis, "Askania-Nova" Biosphere Reserve.