МІНЕРАЛОГІЧНИЙ ЖУРНАЛ
MINERALOGICAL JOURNAL
(UKRAINE)

https://doi.org/10.15407/mineraljournal.47.04.047
УДК 550.4 (477.87)

Н.О. Крюченко [1], д-р геол. наук, проф., зав. відділу
E-mail: nataliya.kryuchenko@gmail.com; https://orcid.org/0000-0001-8774-9089
Е.Я. Жовинський [1], д-р геол.-мін. наук, проф., чл.-кор. НАН України
E-mail: zhovinsky@ukr.net; https://orcid.org/0000-0003-1601-5998
П.С. Папарига [2], канд. геол. наук, старш. наук. співроб., зав. лаб.
E-mail: paparyga.ps@ukr.net; https://orcid.org/0000-0002-4021-0809
[1] Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України
03142, м. Київ, Україна, просп. Акад. Палладіна, 34
[2] Карпатський біосферний заповідник, Міністерство захисту довкілля
та природних ресурсів України
90600, м. Рахів, Україна, вул. Красне Плесо, 77

ОСОБЛИВОСТІ НАДХОДЖЕННЯ ФТОРУ В ГІРСЬКІ РІЧКИ РАХІВСЬКОГО РАЙОНУ ЗАКАРПАТТЯ

Представлено результати досліджень вмісту фтору у водах гірських річок Рахівського району Закарпаття (Тиса, Чорна і Біла Тиса, Лазещина). Вміст фтору в породах визначено за допомогою спектрометричного методу із алізарин-комплексоном на спектрофотометрі Specol-11, у водах — потенціометричним методом. З'ясовано, що води річок подібні за макрокомпонентним складом — гідрокарбонатно-кальцієві із слабкою мінералізацією (119—183 мг/дм^3), pH 7,12—7,83. Виявлено логнормальний розподіл частоти появи фтору у водах досліджених річок, статистичний показник моди становить 0,05—0,08 мг/дм^3. Визначено вміст елемента у водах річок (мінімальний — максимальний/медіанний), мг/дм^3: Біла Тиса — 0,04—0,07/0,06; Лазещина — 0,06—0,12/0,07; Чорна Тиса — 0,05—0,12/0,08; Тиса — 0,04—0,15/0,09. З'ясовано, що склад осадових відкладів, які формують алювій гірських річок (пісковики, вапняки, аргіліти, алевроліти, гнейси), є основним джерелом фтору у водах. Визначено, що за відсотком десорбції з сумарного вмісту породи мають такі характеристики (від більшого до меншого), %: пісковик крупнозернистий (85) — пісковик тонкозернистий (50) — вапняк (6) — алевроліт (4) — аргіліт (3) — глина (0,4). Запропоновано формулу розрахунку відсотка десорбції фтору з осадових порід у розчин. Це дає змогу прогнозувати вміст елемента у водах річок залежно від осадових порід, які є джерелом алювію. Для р. Лазещини (ухил 40 м/км) виявлено помірну зворотну детерміновану залежність (R^2 = 0,5) між течією (близькістю до гирла) та вмістом фтору у водах. Констатовано, що дрібні фракції піску у вигинах річки добре вилуговують фтор, на що вказує його підвищений вміст у водах.

Ключові слова: *фтор, гірські річки, Тиса, Чорна Тиса, Біла Тиса, Лазещина, алювіальні відклади, десорбція фтору, глиниста складова, Рахівський район, Закарпаття.*

Цитування: Крюченко Н.О., Жовинський Е.Я., Папарига П.С. Особливості надходження фтору в гірські річки Рахівського району Закарпаття. *Мінерал. журн.* 2025. **47**, № 4. С. 47—57. https://doi.org/10.15407/mineraljournal.47.04.047

© Видавець ВД "Академперіодика" НАН України, 2025. Стаття опублікована на умовах відкритого доступу за ліцензією CC BY-NC-ND license (https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/)

Вступ. Фтор міститься в річкових водах у різних концентраціях. Поверхневі води, зокрема річки, зазвичай мають низький його рівень (від 0,022 до 0,094 мг/дм^3) (Rudenko, 2008), підземні води, особливо у вулканічних районах, можуть містити значно вищі концентрації (до 50 мг/дм^3) (Revelo et al., 2022). На вміст фтору у воді можуть впливати геологічний склад порід, міські та промислові викиди і випаровування. Рахівський р-н Закарпаття є екологічно чистою територією, тому антропогенний вплив на вміст фтору у водах річок можна не брати до уваги.

Зазвичай фтор у воді є предметом вивчення у випадку, коли його вміст перевищує гігієнічні норми (від 0,7 до 1,2 мг/дм^3) (Trygub, 2013, 2014). Але Закарпаття є територією з низьким вмістом цього елемента у водах (до 0,4 мг/дм^3), і для більшості сільського населення саме річкова вода є джерелом для забезпечення побутових потреб та пиття (Kryuchenko et al., 2023). Фтор належить до групи мікроелементів, які відіграють важливу роль у біохімічних процесах. Його нестача або надлишок у питній воді негативно впливають на життєдіяльність людей, тварин і рослин.

Формування хімічного складу вод річок — багатофакторний процес, у якому поряд із природними чинниками (надходженням хімічних елементів з атмосферними опадами, поверхневим і підземним стоками), значну роль відіграють і антропогенні. Останні не тільки змінюють концентрацію хімічних елементів, кислотно-лужний баланс, а й призводять до появи нових речовин. Одним із елементів, який є індикатором як природних, так і антропогенних процесів, є фтор (Neyko et al., 2001).

Ми дослідили вміст фтору у гірських річках Рахівського р-ну Закарпаття, що розташований у найвисокогірнішій частині Українських Карпат (740—360 м над рівнем моря). Саме тут бере початок р. Тиса та формується її хімічний склад. Визначення фонових концентрацій фтору та шляхів його міграції у гірських річках є основою для оцінювання якості води та виявлення можливого антропогенного забруднення.

Головна мета досліджень — визначення вмісту фтору та з'ясування шляхів його надходження у води гірських річок Рахівського р-ну Закарпаття.

Об'єкт дослідження — води річок Тиса, Лазещина, Чорна і Біла Тиса.

Предмет дослідження — вміст фтору в гірських річкових водах.

Історія досліджень. Дослідження геохімії фтору уможливило визначити, що незалежно від типу літогенезу цей елемент досить активно виноситься з гірських порід і надходить до водоймищ у вигляді завислих, колоїдних і розчинених форм (Kryuchenko et al., 2009). У перших зазвичай переважають механічні частинки фторвмісних мінералів, другі сорбують фтор, а треті найчастіше представлені фторид-іоном і комплексними сполуками фтору. Співвідношення зазначених форм міграції багато в чому залежить від розчинності фторвмісних мінералів (Zhovinsky and Kuraeva, 1987).

Ряд інтенсивності розчинення фторидів і F-вмісних мінералів за температури 18—25 °C у гіпергенних умовах має вигляд (за зменшенням), мг/дм^3: CsF (839000) — RbF (743000) — KF (334000) — NaF (39746) — AlF_3 (5685) — Na_3AlF_6 (2850) — BaF_2 (1591) — LiF (1415) — SrF_2 (1197) — $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ (350) — MgF_2 (108) — CaF_2 (17,86) (Nicholson, 1982).

Вміст фтору в річках України змінюється в межах, мг/дм^3: Дніпро — від 0,11 до 0,2; Дністер — від 0,09 до 0,31; Дунай — від 0,1 до 0,25; Південний Буг — від 0,17 до 0,3. На схід та південь концентрація елемента зростає: р. Молочна (Запорізька обл.) — 0,6, р. Кальміус (Донецька обл.) — 0,84 мг/дм^3, що збігається з підвищенням мінералізації води. Лише у випадку дренування річками водоносних горизонтів, що проходять у багатих на фтор породах, ця закономірність порушується: за порівняно низької мінералізації води (Yatsyk et al., 1991) спостерігається висока концентрація фтору р. Тясмину (Кіровоградська обл.) — 0,59 мг/дм^3. Найнижчі концентрації (до 0,1 мг/дм^3) зафіксовано у воді гірських річок та струмків високогір'я Закарпаття (Kryuchenko et al., 2021).

Нині інформації про вміст фтору в річках Закарпаття та геохімічні процеси, які призводять до його міграції у водах, дуже мало. Варто згадати статтю (Sukhareva et al., 2020),

у якій показано, що хімічний склад криничної води можна розглядати як природний (базовий) показник якості підземних вод Закарпаття, враховуючи топографічні та геохімічні особливості територій. Визначено вміст фтору в межах 0,071—0,149 мг/дм^3.

Раніше ми визначили вміст F та інших мікроелементів (As, V, Cr, Ni, Cu, Zn, Se, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Hg, Pb, Li) у природних водах 18 ділянок (поверхневі води річок Біла Тиса, Тиса; струмків, джерел, озера Бребенескул та води свердловин) Рахівського р-ну Закарпатської обл. (Kryuchenko et al., 2024). Дослідження показали, що вміст фтору в природних водах значно нижче гранично допустимого значення (1,5 мг/дм^3). У більшості проб його концентрація становить від 0,014 до 0,44 мг/дм^3. За вмістом фтору води водотоків не відповідають нормативу фізіологічної повноцінності (0,7—1,2 мг/дм^3) (Kryuchenko et al., 2021). Нові дані щодо його вмісту в річках стали наступним етапом наших досліджень.

Матеріали та методи дослідження. У ході виконання роботи використано результати власних польових (квітень 2023, 2024 рр.) і аналітичних досліджень поверхневих вод р. Тиси та її приток на території Рахівського р-ну Закарпатської обл. Опробувано поверхневі води річок Чорної Тиси (від с. Ясіні до р. Білої Тиси), Тиси (від початку р. Білої Тиси до с. Ділового), Лазещини (від с. Лазещини до р. Чорної Тиси) та Білої Тиси (від м. Рахова до с. Богдана). Пробовідбір виконано у підготовлену інертну тару на відстані 50 см від берега на глибині 20 см.

Фтор у воді визначали іон-потенціометричним методом у лабораторії Інституту геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка (ІГМР) НАН України (м. Київ) та фотометричним методом на спектрофотометрі *Specol*-11 *Analitik jena* (у породах) у сертифікованій Центральній лабораторії Державного підприємства "Українська геологічна компанія".

Макрокомпонентний склад річкових вод визначено в хімічній лабораторії Карпатського біосферного заповідника. Визначено вміст головних іонів сольового складу (SiO_4^{3-}, HCO_3^-, Cl^-, Ca^{2+}, Mg^{2+}, $Na^+ + K^+$) та заліза загального і нітратів у мг/дм^3, загальну жорсткість, а також лужність у мг-екв/дм^3, згідно зі стандартними методиками. Показник pH визначено електрометричним методом за допомогою приладу PH-150. Усі прилади, використані під час аналізів, пройшли державну повірку.

Експерименти з десорбції фтору з осадових порід проведено на лабораторному обладнанні відділу пошукової та екологічної геохімії ІГМР НАН України. Статистичні дані розраховано за програмою *Statistica*.

Природні умови території досліджень. Територія досліджень складена породами докембрію, палеозою, мезозою та кайнозою (Mytskiv, 2009). Докембрійські та палеозойські утворення представлені осадово-метаморфічними породами — слюдяними та гранатовими сланцями, кварцитами; найпоширенішими є крейдяні та палеогенові (Gordienko et al., 2011). Відклади крейди складені пісковиками, аргілітами, мергелями та вапняками; палеогену — флішевими формаціями (у вигляді перешаровування пісковиків, аргілітів, алевролітів); четвертинні — льодовиковими, флювіогляціально-алювіальними (морени, стародавні річкові тераси) та елювіально-делювіальними утвореннями (глинисті та роздроблені корінні породи) (Sushchik, 1991).

Основна маса фтору в осадових товщах концентрується в глинистих мінералах (до 70 %) у межах від 0,05 до 1,2 % (Zhovinsky and Kuraeva, 1987). Пісковики вміщують 50—270, аргіліти — 500—700 мг/кг фтору. На території досліджень проявляються різні гіпергенні геохімічні процеси — від вивітрювання материнських порід до перенесення й акумуляції їх продуктів. Гірський режим річок суттєво впливає на розподіл хімічних елементів.

Річка Тиса є найбільшою лівою притокою Дунаю. Довжина в межах України — 201 км. Утворюється злиттям річок Чорна та Біла Тиса за 4 км вище м. Рахова, ухил річки — 1,2 м/км (Gerenchuk, 1981). Алювіальні відклади р. Тиси та її приток — це намиви і наноси, утворені проточною водою, що складаються з глини, мулу, піску і гравію.

Річка Лазещина — ліва притока Чорної Тиси. Довжина 21 км, площа водозбірного басейну 159 км^2. Має швидку течію, кам'янисте дно, ухил 40 м/км. Долина заліснена (крім пониззя), вузька і глибока.

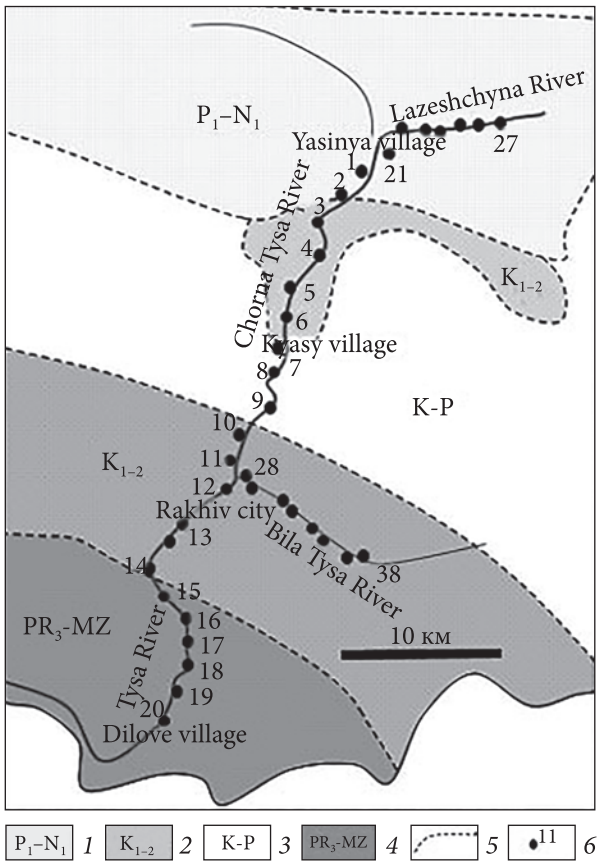

Рис. 1. Схема поширення гідрогеологічних підрозділів. Перші від поверхні водоносні горизонти (Mytskiv et al., 2009): *1* — водоносні комплекси у відкладах кросненської та менілітової світ олігоцен-міоцену (пісковики, аргіліти, алевроліти); *2* — водоносні комплекси у відкладах нижньої та верхньої крейди (аргіліти, мергелі, вапняки, пісковики); *3* — водоносні комплекси у відкладах крейди-палеогену (пісковики, аргіліти, алевроліти, вапняки, лінзи гравелітів та конгломератів); *4* — водоносний комплекс у тріщинуватих верхньопротерозойських, палеозойських та мезозойських відкладах Мармароського масиву (метаморфічні сланці, гнейси, карбонатні породи); *5* — границі поширення водоносних комплексів, які залягають першими від поверхні; *6* — місця відбору проб та їх номери

Fig. 1. Scheme of distribution of hydrogeological units. First aquifers from the surface (Mytskiv et al., 2009): *1* — water-bearing complexes in the Oligocene-Miocene Krosnenska and Menilite deposits (sandstones, mudstones, siltstones); *2* — water-bearing complexes in Lower and Upper Cretaceous sediments (mudstones, marls, limestones, sandstones); *3* — water-bearing complexes in Cretaceous-Paleogene sediments (sandstones, mudstones, siltstones, limestones), lenses of gravelites and conglomerates); *4* — water-bearing complex in fractured Upper Proterozoic, Paleozoic and Mesozoic sediments of the Marmarosh massif (metamorphic shales, gneisses, carbonate rocks). *5* — boundaries of the aquifer complexes that lie first from the surface; *6* — location of samples and their number

Річка Біла Тиса — ліва притока Чорної Тиси. Довжина 26 км, площа водозбірного басейну 489 км², ухил — до 10 м/км. Долина *V*-подібна, ширина русла 15—20 м. Є пороги й бистрини. Живлення мішане, з перевагою дощового.

Річка Чорна Тиса — права притока р. Тиси. Довжина 50 км, площа водозбірного басейну 567 км², ухил — 19 м/км. Долина *V*-подібна, шириною 20—600 м, русло слабо звивисте, кам'янисте, завширшки 10—25 м, з безліччю порогів (Yatsyk et al., 1991).

Живлення річок переважно снігове і дощове (середній вміст фтору атмосферних опадів становить 0,0524 мг/дм³) (Khilchevskyi et al., 2019).

Результати й обговорення. За течією річок відібрано 110 проб води з 38 місць (з кожного — 2—3 проби): Чорна Тиса — 11 місць відбору (пр. 1—11); Тиса — 9 (пр. 12—20); Лазещина — 7 (пр. 21—27); Біла Тиса — 11 місць відбору (пр. 28—38) (рис. 1).

Оскільки в лужних умовах фтор більш розчинний, було визначено макрокомпонентний склад вод річок (табл. 1), який впливає на вміст елемента в них.

Проникаючи в ґрунти та гірські породи, річкові води фільтруються, розчиняють основні катіони (кальцій, натрій, магній, калій) та аніони (гідрокарбонат, сульфат, хлорид) в осадовому чохлі.

Визначено, що води річок гідрокарбонатно-кальцієвого типу. Це прісні води із слабкою мінералізацією (119—183 мг/дм³), pH 7,12—7,83. Панівним аніоном є гідрокарбонатний іон, вміст якого коливається від 68,8 (р. Біла Тиса) до 122,1 мг/дм³ (р. Чорна Тиса). Вміст кальцію, магнію, сульфатів і хлоридів показує, що вода річок є "чистою" і не схильною до техногенного забруднення. Макрокомпонентний склад досліджуваних річок дуже подібний (Paparyga et al., 2022).

Міграційна здатність фтору у водах значно залежить від вмісту в них іонів кальцію, які утворюють з іонами F^- малорозчинний CaF_2 (Zhovinsky et al., 2016).

Фтор у воді існує у вигляді фторид-іонів (F^-), основним природним джерелом яких є фторвмісні мінерали. Ми визначили вміст фтору у водах річок і провели статистичний аналіз за частотою появи його концентрацій (рис. 2).

Аналіз показав логнормальний розподіл значень вмісту фтору у водах річок, найчастіше трапляються 0,05—0,08 мг/дм^3. Для детального опису можливих змін вмісту фтору у водах необхідно комплексно схарактеризувати місця відбору проб, зазначивши гідрогеологічний поділ, джерела уламкового матеріалу для алювію, висоту над рівнем моря та вміст елемента у водах (табл. 2).

Середній вміст фтору в породах, %: вапняки — 0,038, доломіти — 0,056, мергелі — 0,06, пісковики — 0,015. Підвищення вмісту домішок глинистих мінералів у карбонатних породах сприятиме підвищенню загального вмісту фтору.

Алювій високогірних річок значною мірою формується за рахунок обвалень з крутих схилів долин (Gopchenko and Shakirzanova, 2005). Алювіальні відклади можуть бути утворені з 1) пісковику (містять різні типи уламків, зокрема пісковик, гравій, гальку й інші осадові породи); 2) аргілітів та алевролітів (багаті на глину та мул); 3) вапняку (містять різні фракції — від великих валунів і гальки до піску та мулу); 4) метаморфічних сланців (мають вигляд пухкого матеріалу, основним компонентом якого є фрагменти сланців, а також продукти їхнього розпаду — глинисті частинки, кварц, слюда тощо).

Як видно з табл. 2, джерело алювію Чорної та Білої Тиси — пісковики, аргіліти, алевроліти, вапняки. Однак, вміст фтору в р. Чорній Тисі становить 0,05—0,12 мг/дм^3 (медіанне значення 0,08 дм^3), тоді як у р. Білій Тисі — 0,05—0,07 мг/дм^3 (медіанне значення 0,06 дм^3).

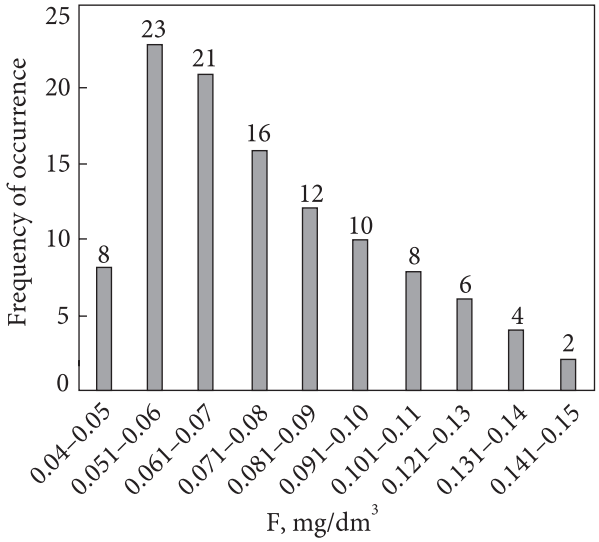

Рис. 2. Частота появи концентрацій фтору у водах річок

Fig. 2. Frequency of occurrence of fluorine concentrations in rivers

Можна помітити, що у водах р. Чорної Тиси, де джерелом алювію є пісковики, вміст фтору вищий (0,07—0,12 мг/дм^3), ніж у водах р. Лазещини, де джерелом алювію є аргіліти (0,04—0,07 мг/дм^3).

Вміст фтору у водах р. Тиси за переважання алювію з аргілітів становить 0,05, пісковиків — 0,11 мг/дм^3. Найвищий вміст (0,08—0,15 мг/дм^3) зафіксовано у нижній течії, де річка проходить через тріщинуваті верхньопротерозойські, палеозойські та мезозойські відклади Мармароського масиву, більшість з яких — метаморфічні сланці та гнейси. Алювіальні відклади характеризуються переважанням піску.

Таблиця 1. **Лужність, загальна жорсткість і макрокомпонентний склад вод річок (медіанні значення, мг/дм^3)**

Table 1. **Alkalinity, total hardness and macrocomponent composition of river waters (median values, mg/dm^3)**

Component, parameter	Lazeshchyna River	Bila Tysa River	Chorna Tysa River	Tysa River
pH	7.12	7.13	7.51	7.83
Hardness, mg-eq/dm^3	1.70	1.16	2.25	2.15
Ca^{2+}	27.1	18.90	35.40	33.50
Mg^{2+}	4.30	2.60	6.0	5.80
$Na^+ + K^+$	6.10	6.20	3.90	5.30
HCO_3^-	101.50	68.80	122.10	115.70
Cl	2.20	3.50	2.70	5.10
SO_4^{2-}	15.10	9.80	13.0	16.20
Total mineralisation	167.70	119.0	183.0	181.0

У водах р. Лазещини, де русло складено алювієм, джерелом якого є пісковики, аргіліти та алевроліти, середній вміст фтору становить 0,07 мг/дм^3. Однак, за переважання пісковиків у алювіальних відкладах підвищується до 0,012 мг/дм^3.

Води р. Білої Тиси, де в алювіальних відкладах переважають аргіліти, мергелі, вапняки, а пісковиків невелика кількість, характеризуються мінімальним вмістом фтору — 0,04—0,07 мг/дм^3.

Сорбційно-десорбційні процеси суттєво впливають на диференціацію та інтеграцію

Таблиця 2. **Статистичні характеристики розподілу фтору у воді річок**
Table 2. **Statistical data on fluorine content in rivers**

Sample numbers (according to Fig. 1)	Hydrogeological division (aquifer complexes in sediments)	Source of debris for alluvium	m a.s.l.	F content, mg/dm^3
		Chorna Tysa River		
1—2	Oligocene-Miocene	Sandstones, mudstones, siltstones	620—590	0.05—0.12 / 0.09
3—7	Lower and Upper Cretaceous	Marls, siltstones, limestones, sandstones	580—520	0.04—0.08 / 0.07
8—9	Cretaceous-Paleogene	Sandstones, mudstones, siltstones, limestones, marls	510—480	0.07—0.12 / 0.09
10—11	Lower and Upper Cretaceous	Marls, siltstones, limestones, sandstones	460—440	0.06—0.10 / 0.08
			General content	0.05—0.12 / 0.08
		Tysa River		
12—14	Lower and Upper Cretaceous	Marls, limestones, sandstones	420—410	0.04—0.10 / 0.09
15—20	Fractured Upper Proterozoic, Paleozoic and Mesozoic sediments of the Marmarosh massif	Metamorphic shales, gneisses, carbonate rocks	360—400	0.08—0.15 / 0.09
			General content	0.04—0.15 / 0.09
		Lazeshchyna River		
21—27	Oligocene-Miocene	Sandstones, mudstones, siltstones	635—740	0.06—0.12 / 0.07
		Bila Tysa River		
28—37	Lower and Upper Cretaceous	Marls, limestones, sandstones	440—540	0.04—0.07 / 0.06

Примітка. m a.s.l. — метри над рівнем моря. Вміст фтору: чисельник — мінімальний — максимальний; знаменник — медіанний.
Note. m a.s.l. — metres above sea level. Fluoride content: numerator — minimum — maximum; denominator — median.

Таблиця 3. **Результати експерименту з десорбції фтору осадовими породами**
Table 3. **Results of the experiment on fluorine desorption by sedimentary rocks**

Rock type	Fluorine content			Rock type	Fluorine content		
	C_{F1}, mg/kg	C_{FS}, mg/dm^3	C_{F2}, mg/kg		C_{F1}, mg/kg	C_{FS}, mg/dm^3	C_{F2}, mg/kg
Clay	80	0.008	0.32	Limestone	14	0.021	0.84
Siltstone	8	0.006	0.24	Fine Sandstone	28	0.35	14
Mudstone	14	0.014	0.56	Coarse Sandstone	16	0.34	13.6

фтору у воді та породах, що контактують з нею. Надходження елемента в розчин зумовлене процесом десорбції та розчинністю фторвмісних мінералів (Zhovinsky and Kuraeva, 1987). Оскільки вміст фтору у водах залежить від джерела алювію, ми експериментально визначили ступінь десорбції із зразків кожного типу порід — глини, алевроліту, аргіліту, вапняку, пісковику тонкозернистого, пісковику крупнозернистого (табл. 3).

Експеримент з десорбції проводили у такий спосіб. У наважках проб вагою 0,5 г визначали вміст фтору (C_{F1}, мг/кг) фотометричним методом на спектрофотометрі *Specol*-11 *Atlantik jena*. Потім кожну пробу поміщали в склянку місткістю 0,05 дм^3, заливали 0,02 дм^3 дистильованої води, ставили на електричний змішувач до досягнення рівноваги (приблизно 8 год). Вміст фтору в розчині (C_{FS}, мг/дм^3) визначали за допомогою іонселективного електрода *EF*-VI.

Відсоток десорбованого фтору (D_F, мг/кг) обчислювали за певним алгоритмом, який включав декілька кроків.

1. Визначаємо вміст фтору, який надійшов з породи у 0,02 дм^3 розчину:

$$C_{F0,02} = C_{FS} \cdot 0,02 \text{ (мг)}.$$

2. Розраховуємо кількість фтору (C_{F2}), що надійшла з 1 кг породи. Знаючи, скільки ($C_{F0,02}$) надійшло з 0,5 г породи, складаємо пропорцію:

$$C_{F0,5} = C_{F0,02} \cdot 1000/0,5 \text{ (мг/кг)}.$$

3. Розраховуємо відсоток десорбції фтору з породи. Загальної формули для визначення десорбції хімічного елемента з породи у розчин не існує, оскільки цей процес залежить від багатьох чинників і є складним термодинамічно і кінетично. Однак можна виділити основні компоненти та підходи до його опису. Ми пропонуємо спрощене рівняння, у якому швидкість десорбції пропорційна кількості адсорбованої речовини:

$$D_F = C_{F0,5} \cdot 100/C_{F1} \text{ (\%)}.$$

Розраховані дані показано на рис. 3.

Величина десорбції залежить від первинного вмісту фтору в породі та її речовинного складу. Розрахувавши відсоток десорбції, можна дійти деяких висновків. Так, глини, що містять 80 мг/кг фтору, мають величину десорбції 0,32 мг/кг, що становить 0,4 % сумарного вмісту елемента в породі. Для крупнозернистого пісковика, який містить 16 мг/кг фтору, величина десорбції 13,6 мг/кг, що становить 85 % сумарного вмісту елемента в породі; для тонкозернистого пісковика ця величина становить 50 %.

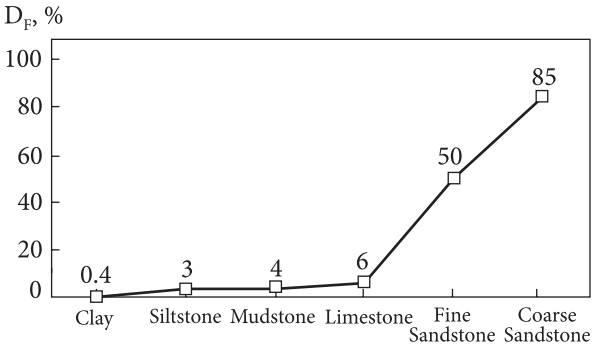

Рис. 3. Десорбція фтору осадовими породами
Fig. 3. Graph of fluorine desorption by sedimentary rocks

За відсотком десорбції з сумарного фтору осадові породи можна поставити у такий ряд (від вищого до нижчого), %: пісковик крупнозернистий (85) — пісковик тонкозернистий (50) — вапняк (6) — алевроліт (4) — аргіліт (3) — глина (0,4). Це дає змогу прогнозувати вміст фтору у водах річок залежно від осадових порід, що складають алювій. Це можна пояснити процесами сорбції (Zhovinsky et al., 1984). Так, за переважання глинистої складової можна припускати процеси хемосорбції, внаслідок чого утворюються важкорозчинні сполуки з фтором (Chaudhuri et al., 2024).

З іншого боку, за переважання піщаної складової в алювії відбуваються процеси фізичної сорбції, за якої поглинання речовини відбувається за рахунок міжмолекулярних сил (Murray, 1984). У цьому разі надходження фтору у воду буде інтенсивнішим.

Ще одне питання потребувало відповіді, — чи відбувається збільшення вмісту фтору за течією гірської річки? Річ у тім, що за однакового складу алювію і рівнинних умов вміст хімічних елементів підвищується за течією, бо відбувається інтенсивніше вилуговування внаслідок подрібнення порід.

Для відповіді на це питання ми обрали гірську р. Лазещину (ухил 40 м/км). За її течією на ділянці протяжністю 3 км (705—650 м над рівнем моря) відібрано 21 пробу

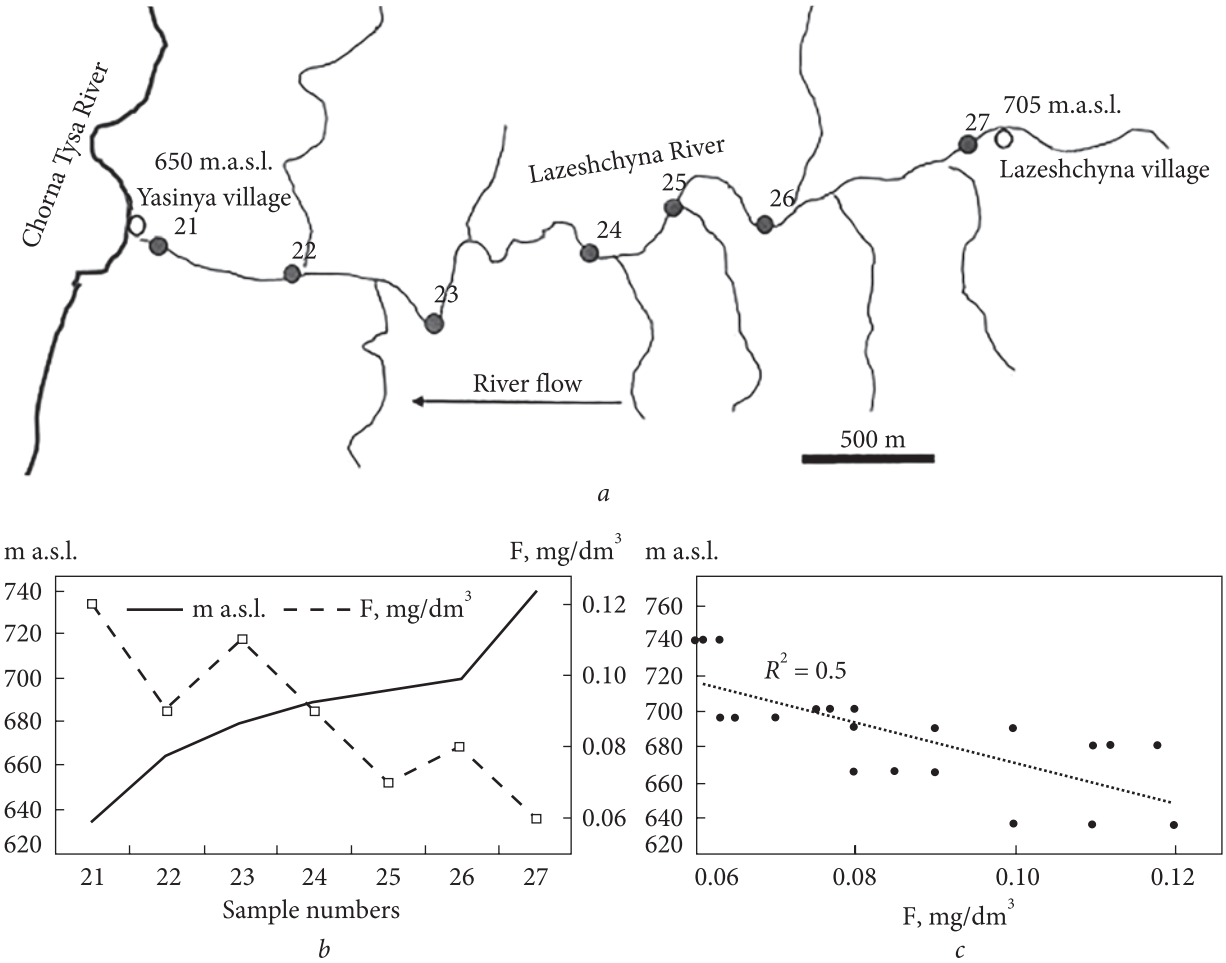

Рис. 4. План відбору проб води з р. Лазещини (*a*); висота над рівнем моря і вміст фтору у водах (*b*) та детермінована залежність між цими характеристиками (*c*)

Fig. 4. Plan of water sampling from the Lazeshchyna River (*a*); graphs of fluorine content in water and m a.s.l. (metres above sea level) flow direction (*b*); and deterministic dependence (*c*)

Таблиця 4. **Вміст фтору у водах р. Лазещини (за течією річки)**

Table 4. **Fluorine content in the waters of the Lazeshchyna River (downstream)**

Sample number (according to Fig. 4)	F content, mg/dm^3	m a.s.l.	Sample number (according to Fig. 4)	F content, mg/dm^3	m a.s.l.
27/1	0.060	740	23/1	0.11	680
27/2	0.061		23/2	0.10	
27/3	0.063		23/3	0.11	
26/1	0.090	700	22/1	0.09	665
26/2	0.080		22/2	0.08	
26/3	0.085		22/3	0.09	
25/1	0.070	695	21/1	0.12	635
25/2	0.075		21/2	0.11	
25/3	0.077		21/3	0.10	
24/1	0.090	690			
24/2	0.10				
24/3	0.00				

води (по три зразки з кожного місця) і визначено вміст фтору в них (табл. 4; рис. 4).

Швидкість потоку гірської річки зростає у нижній частині. Це пов'язано зі зміною ухилу русла і збільшенням обсягу води. У верхній течії ухил крутий, але річка мілководна і потік повільніший. У нижній течії ухил зменшується, але збільшуються ширина і глибина русла, що призводить до прискорення потоку. Що швидше тече річка, то більше частинок вона вимиває і забирає своїми водами. Ми дослідили ділянку за 3 км до гирла. Швидкість течії р. Лазещини у місці впадіння в р. Чорну Тису (у гирлі) знижується через збільшення ширини русла, зменшення ухилу і обсягу води.

Швидкість потоку р. Лазещини знижується у нижній течії. За існування зворотного зв'язку між напрямом течії та вмістом фтору у водах (рис. 4, *b*, *c*) коефіцієнт детермінації (R^2 = 0,5) потрапляє в діапазон, який інтерпретують як помірну кореляцію. Це означає, що між змінними існує певний зв'язок, але він не дуже сильний. Тому значення однієї змінної на основі іншої не завжди можливо передбачити з високою точністю. Тобто, на висоті 720 м вміст фтору становив 0,06 мг/дм^3, а у нижній течії на висоті 640 м — 0,12 мг/дм^3. У пр. 26 (700 м) і 23 (680 м) зафіксовано підвищений вміст фтору, оскільки місця їх відбору є вигинами річки, утвореними внаслідок ерозії на внутрішньому боці дрібних фракцій піску, які добре вилуговують фтор. Так, у пр. 26 0,08 мг/дм^3 фтору, тоді як у пр. 27 — 0,06, а у пр. 25 — 0,07 мг/дм^3. У пр. 23 вміст фтору 0,11 мг/дм^3, тоді як у пр. 24 та 22 — 0,09 мг/дм^3.

Ураховуючи викладене, можна дійти висновку, що у гірських річках вміст фтору за течією річки зростає не завжди. Тут важливо враховувати породи алювію, ухил річки (швидкість течії) та її вигини.

Висновки. 1. Виявлено логнормальний розподіл частоти появи фтору у водах досліджених річок, статистичний показник моди становить 0,05—0,08 мг/дм^3.

2. Визначено вміст фтору у водах річок (мінімальний — максимальний/медіанний), мг/дм^3: Біла Тиса — 0,04—0,07/0,06; Лазещина — 0,06—0,12/0,07; Чорна Тиса — 0,05—0,12/0,08; Тиса — 0,04—0,15/0,09.

3. Результати експериментальних досліджень показали, що породи характеризуються таким відсотком десорбції з сумарного вмісту фтору (від більшого до меншого), %: пісковик крупнозернистий (85) — пісковик тонкозернистий (50) — вапняк (6) — алевроліт (4) — аргіліт (3) — глина (0,4). Запропоновано формулу розрахунку відсотка десорбції фтору з осадових порід у розчин. Це дає змогу прогнозувати вміст елемента у водах річок залежно від його первинного вмісту в осадових породах, що є джерелом алювію, та їхнього речовинного складу.

4. Для р. Лазещини (ухил 40 м/км) виявлено зворотну помірну детерміновану залежність (R^2 = 0,5) між висотою над рівнем моря (напрямом течії) та вмістом фтору у водах. Констатовано, що дрібні фракції піску у вигинах річки добре вилуговують фтор, що фіксується його підвищеним вмістом у водах.

Проведені дослідження вмісту фтору у гірських річках Рахівського р-ну дали змогу визначити основні фактори, що впливають на міграцію елемента у водах та є основою для проведення еколого-геохімічного оцінювання території.

REFERENCES / ЛІТЕРАТУРА

Chaudhuri, R., Sahoo, S., Debsarkar, A. and Hazra, S. (2024), *Geospatial Practices in Natural Resources Management*, pp. 331-354. https://doi.org/10.1007/978-3-031-38004-4_15

Gerenchuk, K.I. (1981), *Nature of the Transcarpathian region*, Vyshcha shkola, Lviv, 156 p. [in Ukrainian].
[Геренчук, К.І. (1981), *Природа Закарпатської обл*асті. Львів: Вища шк. 156 с.]

Gopchenko, E.D. and Shakirzanova, Zh.R. (2005), *Hydrochemistry of Ukraine,* Ecology, Odesa, 89 p. [in Ukrainian].
[Гопченко, Є.Д., Шакірзанова, Ж.Р. (2005), *Гідрохімія України*. Одеса: Екологія. 89 с.]

Gordienko, V.V., Gordienko, I.V. and Zavgorodnyaya, O.V. (2011), *Ukrainian Carpathians (geophysics, deep processes),* Logos, Kyiv, 129 p. [in Russian].
[Гордиенко, В.В., Гордиенко, И.В., Завгородняя, О.В. (2011), *Украинские Карпаты (геофизика, глубинные процессы)*. Киев: Логос. 129 с.]

Khilchevskyi, V.K., Osadchyi, V.I. and Kurylo, S.M. (2019), *Regional hydrochemistry of Ukraine*, Publ. and Printing Center of Kyiv Univ., Kyiv, 343 p. [in Ukrainian].

[Хільчевський, В.К., Осадчий, В.І., Курило, С.М. (2019), *Регіональна гідрохімія України*. Київ: ВПЦ Київський ун-т. 343 с.]

Kryuchenko, N.O., Paparyga, P.S. and Osadchuk, Yu.K. (2009), *Prospecting and Environmental Geochem.*, No. 1, Kyiv, pp. 53-55 [in Ukrainian].

[Крюченко, Н.О., Папарига, П.С., Осадчук, Ю.К. (2009), *Пошукова та екологічна геохімія.* № 1. С. 53—55.]

Kryuchenko, N.O., Zhovinsky, E.Ya. and Paparyga, P.S. (2021), *Geochemical aspects of monitoring studies of the Carpathian Biosphere Reserve,* FOP Kravchenko, Ya.O., Kyiv, 137 p. [in Ukrainian].

[Крюченко, Н.О., Жовинський, Е.Я., Папарига, П.С. (2021), *Геохімічні аспекти моніторингових досліджень Карпатського біосферного заповідника*. Київ: ФОП Кравченко, Я.О. 137 с.]

Kryuchenko, N.O., Zhovynsky, E.Ya., Paparyga, P.S., Zhuk, O.A. and Kukhar, M.V. (2023), *Geochemistry and ore formation*, Iss. 44, Kyiv, pp. 28-34 [in Ukrainian]. https://doi.org/10.15407/gof.2023.44.028

[Крюченко, Н.О., Жовинський, Е.Я., Папарига, П.С., Жук, О.А., Кухар, М.В. (2023), *Геохімія та рудоутворення*. Вип. 44. С. 28—34.]

Kryuchenko, N.O., Zhovynskyi, E.Ya., Paparyha, P.S., Kukhar, M.V., Zhuk, O.A. and Popenko, T.A. (2024), *Geochemistry and ore formation,* Vol. 45, Kyiv, pp. 3-12 [in Ukrainian]. https://doi.org/10.15407/gof.2024.45.003

[Крюченко, Н.О., Жовинський, Е.Я., Папарига, П.С., Кухар, М.В., Жук, А.О., Попенко, Т.А. (2024), *Геохімія та рудоутворення.* Вип. 45. С. 3—12.]

Murray, F. (1984), *Environmental Pollution. Series B, Chem. and Physical*, Vol. 7, Iss. 2, pp. 83-95. https://doi.org/10.1016/0143-148X(84)90010-7

Mytskiv, B.V. et al. (2009), *State geological map of Ukraine at a scale of 1:200,000, Sheets M-34-XXXVI (Khust), L-34-VI (Baia-Mare), M-35-XXXI (Nadvirna), L-35-I (Visheu-De-Sus), Carpathian series. Explanatory note*, UkrDGRI, Kyiv [in Ukrainian].

[Мицьків, Б.В. та ін. (2009), *Державна геологічна карта України м-бу 1 : 200 000, аркуші M-34-XXXVI (Хуст), L-34-VI (Бая-Маре), M-35-XXXI (Надвірна), L-35-I (Вішеу-Де-Сус), Карпатська серія. Поясн. записка.* Київ: УкрДГРІ.]

Neyko, E.M., Rudko, G.I. and Smolyar, N.I. (2001), *Medical and geoecological analysis of the state of the environment as a tool for assessing and monitoring the health of the population*, Ekor, Ivano-Frankivsk, 163 p. [in Ukrainian].

[Нейко, Є.М., Рудько, Г.І., Смоляр, Н.І. (2001), *Медико-геоекологічний аналіз стану довкілля як інструмент оцінки та контролю здоров'я населення*. Івано-Франківськ: Екор. 163 с.]

Nicholson, K. (1982), *J. Geochem. Exploration,* Vol. 16, No. 3, pp. 239-247. https://doi.org/10.1016/0375-6742(82)90013-9

Paparyga, P.S., Pipash, L.I., Dovhanych, V.Ya. and Andriychuk, N.F. (2002), *Nature of the Carpathians: sci. yearbook of the Carpathian Biosphere Reserve and the In-te Ecology Carpathians Nat. Acad. Sci. Ukraine*, No. 1(7), pp. 48-56.

[Папарига, П.С., Піпаш, Л.І., Довганич, В.Я., Андрійчук, Н.Ф. (2002), *Природа Карпат: наук. щорічник Карпатського біосферного заповідника та Ін-ту екології Карпат НАН України.* № 1(7). С. 48—56.]

Revelo-Mejía, I.A., Gutiérrez-Idrobo, R., López-Fernández, V.A., López-Rosales, A., Astaiza-Montenegro, F.C., Garcés-Rengifo, L., López-Ordoñez, P.A., Hardisson, A., Rubio, C., Gutiérrez, Á.J. and Soraya, Paz (2022), *Environ. Monit. and Assess.,* Vol. 194, No. 327. https://doi.org/10.1007/s10661-022-09999-2

Rudenko, L.G. (2008), *Natsionalnyi atlas Ukrainy,* GNPP Kartografiya, Kyiv [in Ukrainian].

[Руденко, Л.Г. (2008), *Національний атлас України.* Київ: ГНПП Картографія.]

Sukharev, S., Bugyna, L., Pallah (Sarvash), O., Sukhareva (Riabukhina), T., Drobnych, V. and Yerem, K. (2020), *Heliyon*, Vol. 6, Iss. 3, e03535. https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e03535

Sushchik, Yu.Ya. (1991), *Geology of the Carpathian region*, Nauk. dumka, Kyiv, 270 p. [in Ukrainian].

[Сущик, Ю.Я. (1991), *Геологія Карпатського регіону.* Киев: Наук. думка. 270 с.]

Trygub, V.I. (2013), *Bull. Odesa Nat. Univ. Ser. Geograph. and Geolog. Sci.,* Vol. 18, Iss. 2, Odesa, pp. 93-100 [in Ukrainian]. URL: http://nbuv.gov.ua/UJRN/Vonu_geo_2013_18_2_12 (Accessed: 11.07.2025).

[Тригуб, В.І. (2013), *Вісн. Одеського нац. ун-ту. Сер.: Географ. та геол. науки*. **18**, вип. 2. С. 93—100.]

Trygub, V.I. (2014), *Bull. Odesa Nat. Univ., Ser.: Geograph. and Geolog. Sci.,* Vol. 19, Iss. 4, Odesa, pp. 77-86 [in Ukrainian]. URL: http://nbuv.gov.ua/UJRN/Vonu_geo_2014_19_4_9 (Accessed: 11.07.2025).

[Тригуб, В.І. (2014), *Вісн. Одеського нац. ун-ту. Сер. Географ. та геол. науки*. **19**, вип. 4. С. 77—86.]

Yatsyk, A.V., Byshovets, L.B. and Bogatov, Ye.O. (1991), *Small rivers of Ukraine,* Handbook, Urozhai, Kyiv, 293 p. [in Ukrainian].

[Яцик, А.В., Бишовець, Л.Б., Богатов, Є.О. (1991), *Малі річки України.* Довідн. Київ: Урожай. 293 с.]

Zhovynskyi, E.Ya., Kryuchenko, N.O., Zhuk, O.A. and Klos, V.R. (2016), *Geochemistry and ore formation,* Iss. 37, Kyiv, pp. 100-105 [in Ukrainian]. https://doi.org/10.15407/gof.2016.37.100

[Жовинський, Е.Я., Крюченко, Н.О., Жук, О.А., Клос, В.Р. (2016), *Геохімія та рудоутворення*. Вип. 37. С. 100—105.]

Zhovinsky, E.Ya. and Kuraeva, I.V. (1987), *Geochemistry of fluorine (applied value),* Nauk. dumka, Kyiv, 160 p. [in Russian].

[Жовинский, Э.Я., Кураева, И.В. (1987), *Геохимия фтора (прикладное значение*). Киев: Наук. думка. 160 с.]

Zhovinsky, E.Ya., Novikova, L.B. and Kuraeva, I.V. (1984), *Coll. sci. theses: "Sedimentary rocks and ores)*, Nauk. dumka, Kyiv, pp. 130-141 [in Russian].

[Жовинский, Э.Я., Новикова, Л.Б., Кураева, И.В. (1984), *Сб. науч. тез.: "Осадочные породы и руды"*. Киев: Наук. думка. С. 130—141.]

Received 11.07.2025

N.O. Kryuchenko [1], DrSc (Geology), Prof., Head of Department
E-mail: nataliya.kryuchenko@gmail.com; https://orcid.org/0000-0001-8774-9089
E.Ya. Zhovinsky [1], DrSc (Geology and Mineralogy), Prof., Corresp. Member of NAS of Ukraine
E-mail: zhovinsky@ukr.net; https://orcid.org/0000-0003-1601-5998
P.S. Paparyga [2], PhD (Geology), Senior Research Fellow, Head of the Laboratory
E-mail: paparyga.ps@ukr.net; https://orcid.org/0000-0002-4021-0809
[1] M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of the NAS of Ukraine
34, Acad. Palladin Ave., Kyiv, Ukraine, 03142
[2] Carpathian Biosphere Reserve of the Ministry of Ecology and Natural Resources of Ukraine
77, Red Pleso Str., Rakhiv, Ukraine, 90600

PECULIARITIES OF FLUORINE INTAKE IN MOUNTAIN RIVERS OF THE RAKHIV DISTRICT OF TRANSCARPATHIA

The article presents the results of studies of fluorine content in the waters of mountain rivers of the Rakhiv district of Transcarpathia (Tysa, Chorna Tysa, Bila Tysa, Lazeshchyna). Fluorine analyses in rocks were performed using the spectrometric method with alizarin complex on a Specol 11 spectrophotometer, and in waters — by the potentiometric method. It was determined that the waters of the rivers are similar in macrocomponent composition — bicarbonate-calcium with low mineralization (119-183 mg/dm^3), pH 7.12-7.83. A lognormal distribution of fluoride occurrence was found, with the highest value of 0.05-0.08 mg/dm^3. The fluoride content in river waters (minimum-maximum/median), mg/dm^3, was determined: Bila Tysa River (0.04-0.07/0.06), Lazeshchyna River (0.06-0.12/0.07), Chorna Tysa River (0.05-0.12/0.08), Tysa River (0.04-0.15/0.09). It was found that the composition of sediments forming the alluvium of mountain rivers (sandstones, limestones, mudstones, siltstones, gneisses) is the main source of fluorine in water. It has been proved that the rocks have the following characteristics (from greater to lesser), %: coarse sandstone (85) — fine sandstone (50) — limestone (6) — siltstone (4) — argillite (3) — clay (0.4), in terms of the percentage of desorption from the total fluorine content. A formula for calculating the percentages of fluorine desorption from sedimentary rocks into solution is proposed. This makes it possible to predict the fluorine content in river waters depending on the sedimentary rocks that are the source of alluvium. On the example of the Lazeshchyna River (slope 40 m/km), a moderate inverse deterministic relationship (R^2 = 0.5) between the flow (proximity to the mouth) and the fluorine content in the waters was found. It is stated that fine sand fractions in the river bends are good at removing fluorine, which is recorded by its increased content in the waters.

Keywords: fluoride, mountain rivers, Tysa, Chorna Tysa, Bila Tysa, Lazeshchyna, alluvial sediments, fluoride desorption, clay component, Rakhiv district, Transcarpathia.