

ВПЛИВ ОРГАНІЧНОЇ РЕЧОВИНИ НА ГЕОХІМІЮ ФТОРУ В БУРОЗЕМНИХ ҐРУНТАХ ЗАКАРПАТТЯ

Н.О. Крюченко¹, nataliya.kryuchenko@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-8774-9089>

Е.Я. Жовинський¹, <https://orcid.org/0000-0003-1601-5998>

П.С. Папарига², <https://orcid.org/0000-0002-4021-0809>

М.В. Кухар¹, <https://orcid.org/0000-0003-3572-5194>

О.А. Жук¹, <https://orcid.org/0000-0002-5264-0750>

Т.А. Попенко¹, <https://orcid.org/0009-0001-7524-8065>

¹ Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення імені М.П. Семененка НАН України
03142, просп. акад. Палладіна, 34, Київ, Україна

² Карпатський біосферний заповідник, Міністерство захисту довкілля та природних ресурсів України,
90600, вул. Красне Плесо, 77, Рахів, Україна

Представлені результати дослідження буроземних ґрунтів (Свидовецький масив Карпатського біосферного заповідника) різних природних таксонів (лісостанів) — смерековий, буковий, буково-смерековий ліс. Визначено вміст водорозчинних форм фтору і гумусової складової: гумусу (Сорг.), гумінових (Сгк) і фульвових кислот (Сфк) у верхньому горизонті буроземних ґрунтів. Установлено, що у всіх типах буроземних ґрунтів Свидовецького масиву тип гумусу гуматно-фульватний. Зафіксована зміна значень відношення Сгк до Сфк відповідно до лісостанів, під якими цей ґрунт утворювався. Найнижче значення Сгк : Сфк фіксується у ґрунтах під смерековими лісами, а найвище — під буковими. Значення вмісту водорозчинних форм фтору у досліджуваних ґрунтах змінюється від 0,6 до 1,8 мг/дм³. Між значеннями Сгк : Сфк та значеннями вмісту водорозчинних форм фтору у ґрунтах спостерігається обернена залежність.

Ключові слова: буроземні ґрунти, водорозчинний фтор, гумінові кислоти, фульвові кислоти, Свидовецький масив Карпатського біосферного заповідника

Еколого-геохімічний стан природних територій є еталонним показником для регіонального оцінювання природних середовищ. Важливою складовою оцінки є результати дослідження поведінки хімічних елементів у ґрунтах, яку визначає склад материнських порід і наявність техногенного навантаження. Вплив органічної речовини на геохімію фтору в ґрунті неоднозначний: вона може як сприяти його акумуляції (за рахунок зниження активності мікроорганізмів), так і впливати на мобільність, оскільки фтор є біогенним елементом, а органічна речовина може зв'язувати або вивільняти фтор залежно від умов середовища.

У ґрунті фтор зазвичай перебуває у вигляді нерозчинних мінералів, таких як флюорит, та фторвмісних мінеральних сполук, що можуть переходити в розчинну форму під дією різних чинників, наприклад, кислотності ґрунту або наявності води [6]. Органічна складова ґрунтів (гумінові та фульвові кислоти) також може сприяти переведенню мінеральних форм валового фтору в рухомий стан. Саме цьому питанню і присвячені наші дослідження.

Аналіз попередніх досліджень, формулювання проблеми, актуальність її вирішення. Вивчення стійкості та розчинення фторвмісних мінералів має важливе значення для визна-

чення умов диференціації та інтеграції фтору в різних природних процесах і формуванні родовищ. Установлено, що розчинність флюориту значно збільшується зі зростанням кислотності середовища (зменшенням рН), температури, концентрації розчинника та інших чинників [7].

Розчинність фторидів відіграє істотну роль у визначенні умов міграції фтору і його можливого накопичення в різних мінеральних формах. Нині є безліч експериментальних даних про розчинність фторидів і фторовмісних мінералів. Наприклад, у роботі [18] вказано, що розчинність за температури 18–25 °С може змінюватись від 839000 до 17,86 мг/дм³ у такій послідовності сполук: CsF (839000) — RbF (743000) — KF (334000) — NaF (39746) — AlF (5685) — Na₃AlF₆ (2850) — BaF₂ (1591) — LiF (1415) — SrF₂ (1197) — Ca₅(PO₄)₃(OH, F, Cl) (350) — CaF₂ (17,86). Саме цим пояснюється те, що значні концентрації фтору утворюють флюорит (CaF₂) і апатит Ca₅(PO₄)₃(OH, F, Cl), як найстійкіші у різних геологічних процесах. Зокрема у Закарпатті, в районі Вигорлат-Гутинської вулканічної гряди, виявлено гейзерит, який містить фтор [13]. Він також відомий як крем'янистий туф, складається здебільшого з опалу (SiO₂ · nH₂O) і має шарувату або натічну структуру.

У природних умовах фтор малорухомий і не накопичується у верхніх горизонтах ґрунтів, особливо кислих. Наявність натрію, калію, амонію зумовлює його високу розчинність у кислих ґрунтах, тоді як AlF₃, FeF₃ малорозчинні [9].

Вивчення стійкості та розчинення флюориту є важливим для визначення умов диференціації та інтеграції фтору в різних природних процесах і формуванні родовищ. Про розчинність флюориту писали українські та зарубіжні вчені [19, 23], які експериментально вивчали це питання. Вони встановили, що розчинність флюориту значно збільшується зі зростанням кислотності середовища (зі зменшенням рН).

Багато дослідників показали, що розчинність флюориту збільшується зі зростанням температури, концентрації розчинника та інших факторів [23]. У кислих ґрунтах фтор

міститься в менш зв'язаній формі та є доступнішим, ніж у лужних ґрунтах, де він сильніше зв'язаний з кальцієм, який знижує його рухливість і біодоступність [10]. Тому в кислих ґрунтах більша частина фтору перебуває в хімічному зв'язку не з кальцієм, а з іншими елементами, що утворюють із фтором рухливіші форми. Наприклад, фториди лужних елементів легко розчиняються у воді, фториди лужноземельних елементів розчиняються в ній слабо, фторсилікати металів розчиняються у воді дуже мало [21].

Є узагальнені дані щодо вмісту фтору (валового) у ґрунтах, мг/кг: супіщані ґрунти містять у середньому фтору 105, пілуваті — 181, суглинкові — 283, глинисті — 650 [11]. За даними [11], підвищений вміст фтору характерний для ґрунтів, багатих на карбонати.

Стосовно рухомих форм фтору в природних заповідних ґрунтах інформації обмаль і вона є дуже різною, концентрації залежать від типу ґрунтів, материнських порід, кліматичних показників та інших параметрів [20].

Гумусові речовини мають дуже важливе значення в ґрунтоутворенні, формуванні родючості ґрунту, живленні рослин. Роль різних компонентів гумусу в цих процесах неоднакова, оскільки вони мають різні властивості. Гумус відіграє біогеохімічну роль: залізо, алюміній, мікроелементи концентруються та мігрують у земній корі у формі органічно-мінеральних сполук. Акумуляція гумусу веде до концентрації урану, германію, ванадію, молібдену, міді, кобальту, нікелю, фтору та інших елементів. Високомолекулярні гумусові речовини — фульво- та гумінові кислоти мають у своєму складі вуглець, водень, кисень, азот та інші елементи. Їхні молекули мають складну структуру з безліччю функціональних груп, що зумовлює різноманіття властивостей [22]. Основна маса гумінових кислот перебуває в ґрунті у стані колоїдних міцел, що зумовлює підвищення ємності вбирання даного ґрунту. Колоїди гумінових кислот цементують механічні частки ґрунту у процесі формування міцних, водостійких структурних агрегатів [12].

Інакше на ґрунтоутворення впливають фульвокислоти та їх солі. Завдяки легкій розчинності вони швидко вимиваються в нижні

горизонти ґрунту і навіть за межі ґрунтового профілю. Фульвокислоти є агресивними сполуками і здатні руйнувати мінерали ґрунту (карбонати, гідроксиди, алюмосилікати), тобто здійснювати хімічне вивітрювання. Фульвокислоти, на відміну від гумінових кислот, містять меншу частку карбону і Нітрогену та більшу — Гідрогену й Оксигену; ємність поглинання катіонів у фульвокислот (600—700 ммоль/100 г речовини) вища, ніж у гумінових (350—450). Фульвокислоти добре розчиняються у воді, мають дуже сильно-кислу реакцію (рН 2,6—2,8), є агресивними й активними агентами руйнування первинних і вторинних мінералів [2].

Гумінові кислоти переважають у чорноземних ґрунтах, а фульвокислоти — у підзолистих [16]. Це пов'язано з хімічним складом і процесами формування гумусу в різних типах ґрунтів: чорноземи мають більше гуматів, а підзоли характеризуються значною часткою фульвокислот.

Досліджень щодо залежності вмісту фтору у ґрунтах від складу органічної речовини дуже мало, а їхні результати, отримані різними науковцями на різних територіях, суперечливі.

З опублікованих результатів відомо, що фтор вимивається із верхніх гумусованих горизонтів, що свідчить про його інертність до органічної речовини [20]. У зв'язку із суперечливими даними щодо гумусової складової ґрунтів ми здійснили власні експерименти з визначення вмісту водорозчинних форм фтору в гуматно-фульватних ґрунтах Карпатського біосферного заповідника (КБЗ). Ці експериментальні дослідження показали, що під дією фториду натрію збільшується вміст водорозчинних фракцій гумінових кислот. Збільшення розчинності органічної речовини веде до її вимивання з верхнього горизонту та зниження вмісту гумусу в ґрунтах; концентрація фтору в органічній речовині верхніх горизонтів не перевищує 0,03—0,12 мг/кг [17].

Мета роботи: встановити геохімічні особливості поведінки фтору у буроземних ґрунтах Свидовецького масиву КБЗ залежно від складу органічної речовини (гумусових та фульвокислот).

Об'єкт і методи досліджень. Об'єктом досліджень є буроземні ґрунти Закарпаття.

У буроземних лісових ґрунтах головним джерелом гумусових речовин є підстилка, а в ґрунтах під трав'янистою рослинністю — залишки кореневої системи, маса якої в декілька разів перевищує масу надземних органів. У ґрунтах розвинений кислотний гідроліз алюмосилікатів, нагромаджується значна кількість рухомого (обмінного) алюмінію, що є наслідком специфіки перетворення органічних решток мікроорганізмами за умов сильного вилугування ґрунотвірної породи. Насичення вбирного колоїдного комплексу алюмінієм є результатом біологічних процесів буроземоутворення [1, 3].

У лісовому поясі переважають світло- і темно-бурі ґрунти [8]. Найпоширенішими є бурі гірсько-лісові ґрунти, які утворились на безкарбонатному фліші пісковика. Вони мають таку генетичну будову, см: лісова підстилка Но 0—4 ; гумусовий горизонт Н 5—40; перехідний до породи гумусовий горизонт НР 41—59; материнська порода Р 60, глибше — карпатський фліш у вигляді вивітреного пісковика [1]. Ґрунти мають бурий колір, зумовлений наявністю гумусу та продуктів вивітрювання гірських порід, і існують в умовах промивного водного режиму, тому кількість водорозчинного фтору залежить від кліматичних умов (після дощу вміст фтору мінімальний, у суху погоду — максимальний).

Збір фактичного матеріалу, а саме зразків буроземних ґрунтів Свидовецького масиву КБЗ під природними таксонами — смерековими, буково-смерековими та буковими лісами, виконано у вересні 2023 р. Було відібрано 45 зразків ґрунту (глибина — 5—20 см) на висоті: 700—750 м (букові ліси), 850—900 м (буково-смерекові ліси), 1000—1100 м (смерекові ліси). Відбір зразків здійснено за принципом конверта (по одній пробі з чотирьох кутів і одна із центру опробованої ділянки).

Методичний підхід до визначення органічної речовини спирався на дослідження [14, 15]. Органічну речовину з ґрунтів отримували методом сухого озолення — ґрунтовий зразок нагрівали до високої температури (600—1500 °С) у печі, де кисень повітря спалює органіку, перетворюючи її на вуглекислий газ, вміст якого і вимірювали.

Отримання гумінових і фульвових кислот із ґрунту передбачало лужну екстракцію з використанням розчинів лугів (гідроксиду натрію), після чого відбувається осадження (завдяки додаванню соляної кислоти) і відділення гумінових кислот. Отриманий осад, що містить гумінові кислоти, відокремлюють від розчину. Фульвові кислоти, розчинні в кислому середовищі, залишаються в рідкій фазі (фільтраті), що дає змогу виділити їх із розчину.

Для визначення водорозчинного фтору в ґрунті спочатку було отримано водну витяжку із його проби, яку потім проаналізовано за допомогою фторидного іоноселективного електрода (потенціометричний метод). Метод полягає у вимірюванні потенціалу фторидного електрода, який залежить від концентрації фторид-іонів у розчині, відносно електрода порівняння. Вимірювання виконано у лабораторії Інституту геохімії, мінералогії та рудоутворення імені М.П. Семененка НАН України.

Природні умови території. Ділянки досліджень належать до території Свидовецького масиву. Він займає площу 6580 га у високогірній частині Свидовецького хребта, на висоті 600—1883 м над рівнем моря. Цей хребет, як і більшість Українських Карпат, має флішову будову (переважно пісковики та сланці). Вивчення породотвірних і акцесорних мінералів пісковиків та алевролітів показало, що найбільше поширений кварц у вигляді обточених, напівобточених і гострокутних уламків. Повсюдно в породах наявні польові шпати, але їх менше. Вони складаються з альбіту, олігоклазу, андезину і мікрокліну. В поодиноких випадках у пісковицях флішу наявні лусочки біотиту. Акцесорні мінерали представлені цирконом, турмаліном,

рутилом, гранатом, рідше апатитом, шпінеллю, ксенотимом, ставролітом, монацитом, сфеном, ільменітом та ін. Основну масу аргілітів становлять глинисті мінерали. Вони наявні в мергелях і входять до складу цементу пісковиків та алевролітів [13].

Клімат Свидовця вологий, прохолодний і помірно холодний. У лісовому поясі переважають світло- і темно-бурі ґрунти. Для верхньої межі лісу характерні світло-бурі ґрунти. Ґрунтово-кліматичні умови південних схилів масиву оптимальні для бука. Букові ліси підіймаються тут до висоти 1380 м, що є найвищою межею бучин в Українських Карпатах [4].

Смереково-букові та букові ліси де співіснують смерека (ялина європейська) та бук європейський, сформовані на прохолодних ділянках з меншою інсоляцією, а також у вищих ярусах гір. Ці ліси є важливим елементом екосистеми, яка охоплює букові і змішані ліси, що входять до міжнародного об'єкта Світової спадщини ЮНЕСКО.

Результати та обговорення. На території Закарпаття основний тип ґрунтів — буроземи (бурі гірсько-лісові ґрунти), що покривають 60 % площі (рис. 1).

Валовий вміст фтору у ґрунті дає уявлення про його загальні запаси, проте поведінка цього елемента в системі ґрунт — рослина — тварина — людина визначається концентрацією рухомої форми елемента, тобто кількістю фторид-аніонів, не пов'язаних міцно з компонентами ґрунту та здатних до міграції. Наймобільнішою фракцією рухомого фтору є його водорозчинна частина. Глинисті мінерали флішу представлені гідрослюдою, хлоритом, невпорядкованими змішаношаруватими утвореннями гідрослюда — монтморилоніт, гідрослюда — хлорит, іноді монтморилонітом

Таблиця 1. Вміст органічних речовин і водорозчинного фтору у ґрунтах природних таксонів Свидовецького масиву

Природний таксон (лісостан)	Вміст гумусу в верхньому горизонті (Сорг.), %	Вміст кислот, %		Тип гумусу, Сгк : Сфк	Вміст F, мг/кг
		гумінових (Сгк)	фульвових (Сфк)		
Смерекові ліси	2—6	13—15	20—24	0,65—0,75	1,5—1,8
Буково-смерекові ліси	3—8	16—17	18—22	0,75—0,85	1—1,3
Букові ліси	5—10	15—20	17—22	0,85—0,95	0,7—0,9

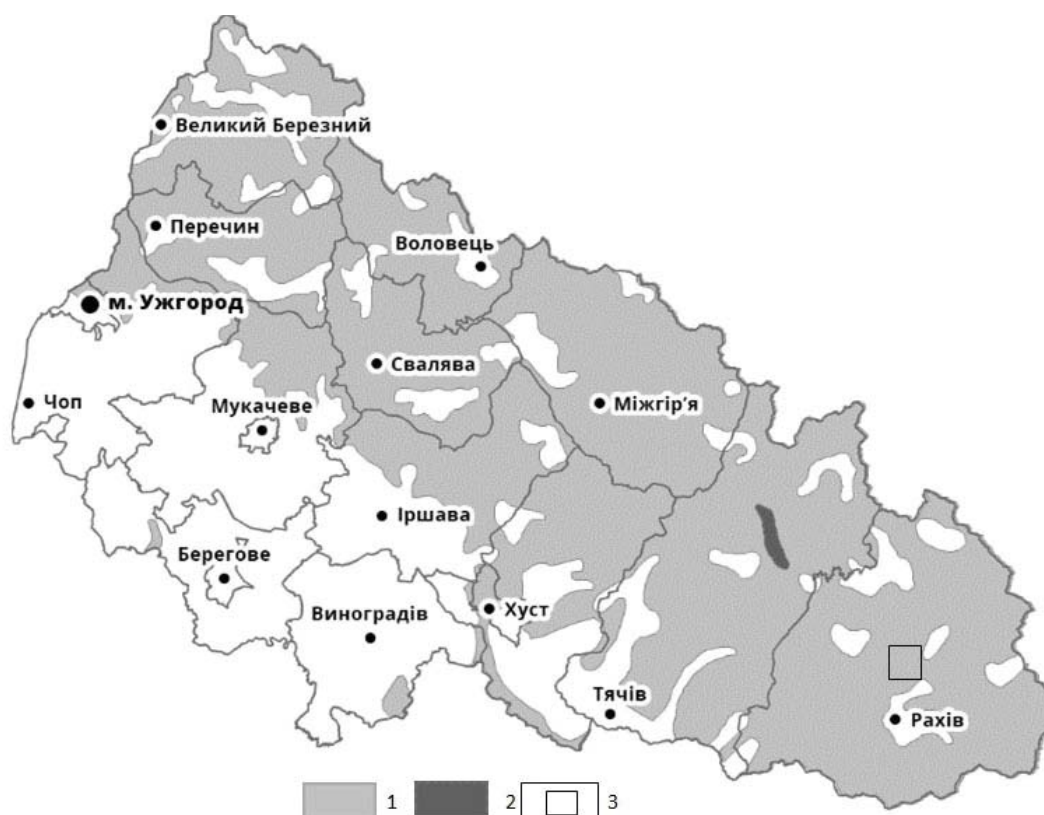


Рис. 1. Схема розповсюдження бурих гірсько-лісових ґрунтів (інтерактивна карта ґрунтів України <https://superagronom.com/karty/karta-gruntiv-ukrainy#win6>) [22]; 1 – бурі гірсько-лісові щепенюваті ґрунти, 2 – бурі гірські остеповілі щепенюваті ґрунти, 3 – ділянка досліджень (Свидовецький масив)

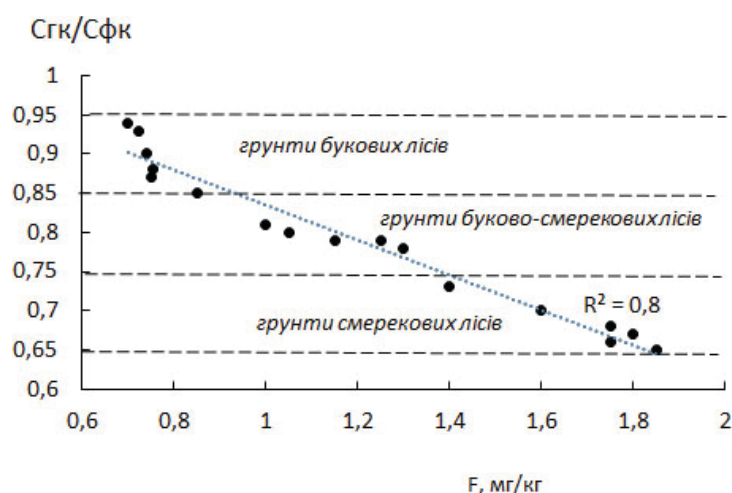


Рис. 2. Залежність вмісту водорозчинного фтору від складу гумусу у буроземних ґрунтах

у вільній фазі та каолінітом. У глинах вміст фтору складає 740 мг/кг, у пісковиках — 270. У біотиті вміст фтору (%) може бути до 26, в мусковіті 32, у хлориті 1, у калієвому польовому шпаті 2,5, плагіоклазі 5,6 [6].

Фтор має високу хімічну активність і здатний заміщувати гідроксильні групи в мінера-

лах, а також утворювати стабільні комплекси з такими елементами, як алюміній, залізо і кремній.

Ми визначили вміст валовий і водорозчинного фтору в буроземних ґрунтах, мг/кг: мінімальний 250 і 0,7, максимальний 600 і 1,9, медіанний 350 і 1,4, відповідно.

Завданням було дослідити залежність рухомості водорозчинного фтору від складу фульвових і гумінових кислот.

Питання розчинення фтору у гумінових і фульвокислотах вивчено слабо. Важливою частиною фракційно-групового складу є гумін. Усі обстежені нами ґрунти характеризуються низьким його вмістом, що можна пояснити незначною кількістю у цих ґрунтах глинистих мінералів, з якими можуть міцно з'єднуватися гумусові речовини. На відміну від гумінових кислот, які не розчиняються у воді, фульвові кислоти розчинні добре та мають меншу молекулярну масу [2].

Першим етапом досліджень було визначено вміст органічної речовини (Сорг.), гумінових (Сгк) та фульвокислот (Сфк) та розраховано співвідношення вуглецю гумінових кислот (Сгк) до вуглецю фульвокислот (Сфк) — параметр Сгк : Сфк, що допоміг визначити тип гумусу. Як відомо, розрізняють гуматний і фульватний типи гумусу. Межею поділу цих типів є співвідношення Сгк : Сфк, що дорівнює одиниці. Виділяють такі типи групового складу гумусу за співвідношенням вуглецю гумінових і фульвокислот: гуматний >2 ; гуматно-фульватний $1-0,5$; фульватно-гуматний $2-1$; фульватний $<0,5$ [5]. Результати визначень вмісту органічних речовин і водорозчинного фтору у ґрунтах наведено в табл. 1.

Установлено, що всі ґрунти мають гуматно-фульватний тип гумусу, бо Сгк : Сфк змінюється в інтервалі $0,65-0,95$. Гуматно-фульватний тип ґрунтів — це ґрунти, в яких вміст гумусу є проміжним між гуматним і фульватним, але з явним переважанням фульвокислот над гуміновими.

Результати досліджень показали: ґрунти під смерековими лісами — здебільшого бурі гірсько-лісові ґрунти та їх підтипи: дерново-буроземні та буроземно-опідзолені підтипи бурих гірсько-лісових ґрунтів, що формуються на відкладах піщовика. Значення Сгк : Сфк становить $0,65-0,75$, вміст водорозчинних форм фтору — $1,4-1,8$ мг/кг. Розкладаючись, глина впливає на формування гумусу, що містить фульвокислоти. Високий вміст водорозчинного фтору також пояснюється легким гранулометричним складом, що сприяє його міграції.

Ґрунти під буково-смерековими лісами — бурі гірсько-лісові ґрунти, мають виражену структуру з перегноем і мінеральними речовинами. Характерні межі значень Сгк : Сфк $0,75-0,85$, вміст водорозчинних форм фтору $1-1,4$ мг/кг.

Ґрунти під буковими лісами — значна їх частка є світло- і темно-бурими. Вони формувались за умов вологого прохолодного клімату і мають максимальні значення Сгк : Сфк ($0,85-0,95$) та найнижчий вміст водорозчинних форм фтору ($0,6-0,9$ мг/кг). Це може бути пов'язано з наявністю глинистої складової (хемосорбція) і підвищеним вмістом гумінових кислот. Гумінові кислоти менше закріплюються в ґрунтах, але їхні більші молекулярні структури і менша розчинність також знижують рухливість пов'язаного з ними фтору.

За результатами досліджень побудовано графік залежності вмісту водорозчинних форм фтору від складу гумусу у буроземних ґрунтах під різними лісостанами (рис. 2). На графіку показано лінію тренду з величиною достовірності апроксимації (R^2). Трендова модель пояснює 80 % мінливості вихідних даних, а решта 20 % зумовлені іншими факторами, не врахованими моделлю. Такий показник може свідчити про високу надійність цієї моделі для опису залежності даних. Також лінія тренду вказує, що між значеннями Сгк : Сфк і значеннями вмісту водорозчинних форм фтору у ґрунтах спостерігається зворотний зв'язок. Тобто за вищого вмісту фульвокислот у гумусі фіксується вищий вміст водорозчинних форм фтору в ґрунтах.

Фтор має високу хімічну активність і здатний заміщувати гідроксильні групи в мінералах, а також утворювати стабільні комплекси з такими елементами як алюміній, залізо і кремній. Фтор рухливіший у фульвокислотах, тому що вони є активнішою й агресивнішою фракцією гумінових речовин, що вирізняється вищою розчинністю у воді та кислотах. Фульвокислоти, що є більш низькомолекулярними і мають вищу катіонообмінну здатність, активно руйнують мінеральну частину ґрунту, сприяючи вилуговуванню і міграції іонів, зокре-

ма й фторидів. Гумінові кислоти, навпаки, менш розчинні й слабкіше закріплюються в ґрунтах, що знижує рухливість пов'язаного з ними фтору.

Фульвокислоти повністю розчинні у воді та кислотах, утворюють водорозчинні фульвати. Завдяки своїй високій кислотності та розчинності вони активно руйнують мінерали ґрунту, що полегшує вихід іонів, включно з фтором, з мінеральних форм. Вища катіонообмінна здатність фульвокислот також сприяє їхній здатності до мобілізації та транспортування іонів у ґрунтового розчині.

Висновки. 1. Визначено та проаналізовано вміст водорозчинних форм фтору для ґрунтів досліджуваних лісостанів. Максимальний вміст водорозчинних форм фтору зафіксовано у ґрунтах під смерковими лісами, мг/кг: 1,5—1,8, а найнижчий — під буковими лісами (0,5—0,7).

2. Установлено, що для буроземних ґрунтів Свидовецького масиву характерний гуматно-фульватний тип ґрунту, а співвідношення

вмісту гумінових і фульвокислот (Сгк : Сфк) дорівнює 0,65—0,95.

3. Найнижче значення Сгк : Сфк встановлено для ґрунтів під смерковими (0,65—0,75), найвище — під буковими (0,85—0,95) лісами. Значення Сгк : Сфк для ґрунтів під буково-смерковими лісами — 0,75—0,85.

4. Графік залежності вмісту водорозчинних форм фтору від складу гумусу у буроземних ґрунтах під різними лісостанами вказує на наявність зворотного зв'язку між цими величинами. Тобто, чим більше фульвокислот у гумусі (і відповідно менше значення Сгк : Сфк), то тим більший вміст водорозчинних форм фтору в ґрунтах.

5. На прикладі буроземів Свидовецького масиву підтверджено, що фульвокислоти активно руйнують мінерали ґрунту, що полегшує вихід іонів, включно з фтором, із мінеральних форм. Вища катіонообмінна здатність фульвокислот (ніж гумінових кислот) також сприяє їхній мобілізації та транспортуванню фтору у ґрунтового розчині.

Література

1. Баранник А.В. Особенности формирования гумусового профиля горно-лугово-буроземных почв (Cambic Umbrisols) Украинских Карпат. *Научный вестник. Серия Естественные науки*. 2016. № 25 (246). Вып. 37. С. 103—112.
2. Войтків П.С. Буроземи пралісів Українських Карпат. 2009. Львів: ВЦ ЛНУ імені Івана Франка, 244 с.
3. Войтків П.С., Іванюк Г.С. Гумусовий стан буроземів пралісів Українських Карпат. *Науковий вісник Східноєвропейського національного університету імені Лесі Українки. Серія «Географічні науки»*. 2007. № 2. С. 5—11.
4. Голубец М.А., Гаврусевич А.Н. Украинские Карпаты. Природа. Киев: Наук. думка, 1988. 208 с.
5. Гнатенко О.Ф., Капштик М.В., Петренко Л.Р., Вітвицький С.В. Ґрунтознавство з основами геології. Київ: Оранта, 2005. 648 с.
6. Жовинський Э.Я., Кураева И.В. Геохимия фтора (прикладное значение). Киев: Наук. думка, 1987. 160 с.
7. Жовинський Э.Я. Фторометрические методы поисков. Киев: Наук. думка, 1985. 164 с.
8. Інтерактивна карта ґрунтів України. <https://superagronom.com/karty/karta-gruntiv-ukrainy#win6>
9. Крюченко Н.О., Жовинський Е.Я., Папарига П.С. Особливості накопичення водорозчинного фтору у ґрунтах і рослинах Карпатського біосферного заповідника. *Мінерал. журн.* 2024. Т. 46, № 3. С. 66—78. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.46.03.066>
10. Крюченко Н.О., Жовинський Е.Я., Папарига П.С. Біогеохімічні особливості накопичення хімічних елементів рослинністю Свидовецького масиву Українських Карпат. *Вісник Дніпропетровського університету. Серія: Географія, Географія, Геокологія*. 2021. В. 30(31). С. 78—89. <https://doi.org/10.15421/112108>
11. Крюченко Н.О., Жовинський Е.Я., Папарига П.С. Рудні та техногенні геохімічні аномалії заповідних територій Українських Карпат (на прикладі Карпатського біосферного заповідника). Київ: Інтерсервіс, 2018. 146 с.
12. Лактионов Н.И. Органическая часть почвы в агрономическом аспекте. Харьков: аграрный университет им. В.В. Докучаева. 1998. 122 с.
13. Мицьків Б.В., Пукач Б.Д., Воробканич В.М. Державна геологічна карта України масштабу 1:200 000, аркуші М-34-XXXVI (Хуст), L-34-VI (Бая-Маре), М-35-XXXI (Надвірна), L-35-I (Вишеу-Де-Сус), Карпатська серія. Пояснювальна записка. Київ: УкрДГРІ. 2009. 188 с.
14. Наконечний Ю.І. Практикум з ґрунтознавства і географії ґрунтів. Львів: ЛНУ імені Івана Франка, 2013. 374 с.
15. Пономарєва В.В., Плотникова Т. А. Гумус и почвообразование (методы и результаты изучения). Ленинград: Наука, 1980. 221 с.
16. Самойлова Е.М., Сизов А.П., Яковченко В.П. Органическое вещество почв чернозёмной зоны. Киев: Наук. думка, 1990. 120 с.

17. Andreux, F. Chapter 2 — Humus in World Soils Humic Substances in Terrestrial Ecosystems. 1996, pp. 45—100. <https://doi.org/10.1016/B978-044481516-3/50003-7>
18. Elrashidi, M.A., Lindsay, W.L. Solubility Relationships of Fluorine Minerals in Soil. *Soil science society of America journal*. Vol. 49, Issue 5. September-October 1985. pp. 1133-1136. <https://doi.org/10.2136/sssaj1985.03615995004900050012x>
19. Elrashidi, M.A., Lindsay, W.L. Effect of fluoride on pH, organic matter and solubility of elements in soils. *Environmental Pollution*. Vol. 47, Issue 2, 1987, pp. 123-133. [https://doi.org/10.1016/0269-7491\(87\)90042-X](https://doi.org/10.1016/0269-7491(87)90042-X)
20. Nicholson, K. J. *Geochem. Exploration*. 1982. Vol. 16. No. 3, pp. 239-247. [https://doi.org/10.1016/0375-6742\(82\)90013-9](https://doi.org/10.1016/0375-6742(82)90013-9)
21. Prabhu, S., Yusuf, M. Fluoride occurrence in environment, regulations, and remediation methods for soil: A comprehensive review. *Chemosphere*. Vol. 324, May 2023, 138334 <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.138334>
22. Stevenson, F.J. Humus chemistry: Genesis, Composition, Reactions. NY: John Wiley, 1994. 512 p.
23. Tropper, P., Manning, E. The solubility of fluorite in H₂O and H₂O—NaCl at high pressure and temperature. *Chemical Geology*. Vol. 242, Issues 3—4, 15 August 2007, pp. 299—306. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2007.03.017>

Надійшла 02.09.2025

References

1. Barannik A.V. (2016). Features of formation of humus profile of mountain-meadow-brown soils (Cambic Umbrisols) of the Ukrainian Carpathians. Scientific Bulletin. Series Natural Sciences. No. 25 (246). **37**. P. 103-112.
2. Voytkiv, P.S. (2009). Burozemy primordial forests of the Ukrainian Carpathians. Lviv: Ivan Franko Lviv National University, 244 p.
3. Voytkiv, P.S., Ivanyuk, G.S. (2007). Humus state of brown soils of primeval forests of the Ukrainian Carpathians. *Scientific Bulletin of the Lesya Ukrainska East European National University. Series «Geographical Sciences»*. No. 2. pp. 5-11.
4. Golubets, M.A., Gavrusevich, A.N. Ukrainian Carpathians. Nature. (1988). Kyiv: Nauk. Dumka, 1988. 208 p.
5. Hnatenko, O.F., Kapshtyk, M.V., Petrenko, L.R., Vitvytsky, S.V. (2005). Soil science with the basics of geology. Kyiv: Oranta, 648 p.
6. Zhovinsky, E.Y., Kuraeva, I.V. (1987). Geochemistry of fluorine (applied significance). Kyiv: Nauk. Dumka, 1987. 160 p. [in Russian].
7. Zhovinsky, E.Y. (1985). Fluorometric methods of exploration. Kyiv: Nauk. Dumka, 1985. 164 p. [in Russian].
8. Interactive map of soils of Ukraine. <https://superagronom.com/karty/karta-gruntiv-ukrainy#win6>
9. Kryuchenko, N.O., Zhovynskiy, E.Ya., Paparyga, P.S. (2024). Peculiarities of accumulation of water-soluble fluorine in soils and plants of the Carpathian Biosphere Reserve. *Mineral. Journal*. 2024. **46**, No. 3. P. 66-78. [in Ukrainian]. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.46.03.066>
10. Kryuchenko, N.O., Zhovynskiy, E.Ya., Paparyga, P.S. (2021). Biogeochemical features of the accumulation of chemical elements by vegetation of the Svydovetskyi massif of the Ukrainian Carpathians. *Bulletin of Dnipropetrovsk University. Series: Geology, Geography, Geoecology*. 30(31). P. 78-89. [in Ukrainian]. <https://doi.org/10.15421/112108>
11. Kryuchenko, N.O., Zhovynskiy, E.Ya., Paparyga, P.S. (2018). Ore and technogenic geochemical anomalies of protected areas of the Ukrainian Carpathians (on the example of the Carpathian Biosphere Reserve). Kyiv: Interservice, 146 p. [in Ukrainian].
12. Laktionov, N.I. (1998). Organic part of the soil in the agronomic aspect. Kharkov: V.V. Dokuchaev Agrarian University. 122 p.
13. Mytskiv, B.V., Pukach, B.D., Vorobkanych, V.M. (2009). State geological map of Ukraine on a scale of 1:200,000, sheets M-34-XXXVI (Hust), L-34-VI (Baya-Maré), M-35-XXXI (Nadvirna), L-35-I (Visheau-De-Sus), Carpathian series. Explanatory note. Kyiv, UkrDGRI. 188 p. [in Ukrainian].
14. Nakonechnyi, Yu.I. (2013). Workshop on soil science and soil geography. Lviv: Ivan Franko National University of Lviv, 374 p.
15. Ponomareva, V.V., Plotnikova, T. A. (1980). Humus and soil formation (methods and results of study). Leningrad: Nauka, 1980. 221 p.
16. Samoilova, E.M., Sizov, A.P., Yakovchenko, V.P. (1990). Organic matter of soils of the chernozem zone. Kyiv: Nauk. Dumka. 120 p.
17. Andreux, F. Chapter 2 — Humus in World Soils Humic Substances in Terrestrial Ecosystems. 1996, pp. 45-100. <https://doi.org/10.1016/B978-044481516-3/50003-7>
18. Elrashidi, M.A., Lindsay, W.L. (1985). Solubility Relationships of Fluorine Minerals in Soil. *Soil science society of America journal*. **49**, Issue 5. September-October, pp. 1133-1136. <https://doi.org/10.2136/sssaj1985.03615995004900050012x>
19. Elrashidi, M.A., Lindsay, W.L. (1987). Effect of fluoride on pH, organic matter and solubility of elements in soils. *Environmental Pollution*. **47**, Issue 2, 1987, pp. 123-133. [https://doi.org/10.1016/0269-7491\(87\)90042-X](https://doi.org/10.1016/0269-7491(87)90042-X)
20. Nicholson, K. J. *Geochem. Exploration*. 1982. **16**. No. 3, pp. 239-247. [https://doi.org/10.1016/0375-6742\(82\)90013-9](https://doi.org/10.1016/0375-6742(82)90013-9)
21. Prabhu, S., Yusuf, M. (2023). Fluoride occurrence in environment, regulations, and remediation methods for soil: A comprehensive review. *Chemosphere*. **324**, May, 138334 <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.138334>
22. Stevenson, F.J. (1994). Humus chemistry: Genesis, Composition, Reactions. NY: John Wiley, 1994. 512p.
23. Tropper, P., Manning, E. (2007). The solubility of fluorite in H₂O and H₂O—NaCl at high pressure and temperature. *Chemical Geology*. **242**, Issues 3-4, 15 August, pp. 299—306. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2007.03.017>

Received 02.09.2025

N.O. Kryuchenko¹, <https://orcid.org/0000-0001-8774-9089>

E.Ya.Zhovinsky¹, <https://orcid.org/0000-0003-1601-5998>

P.S. Paparyga², <https://orcid.org/0000-0002-4021-0809>

M.V. Kukhar¹, <https://orcid.org/0000-0003-3572-5194>

O.A. Zhuk¹, <https://orcid.org/0000-0002-5264-0750>

T.A. Popenko¹, <https://orcid.org/0009-0001-7524-8065>

¹ M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of the NAS of Ukraine
03142, 34, Acad. Palladin Ave., Kyiv, Ukraine

² Carpathian Biosphere Reserve, Ministry of Ecology and Natural Resources in Ukraine,
90600, 77, Krasne Pleso str., Rakhiv, Ukraine

THE INFLUENCE OF ORGANIC MATTER ON THE GEOCHEMISTRY OF FLUORINE IN BROWN SOILS OF TRANSCARPATHIEN (SVIDOVETS MASSIF)

The content of water-soluble fluorine and humic components was determined: humus content in the upper horizon (C org), the content of humic acids (Cga), the content of fulvic acids (Cfa) in brown soils (Svidovets Massif of the Carpathian Biosphere Reserve) of various natural taxa — spruce, beech, beech-spruce forest. Research methods: the quantitative content of organic matter in soils was obtained by dry ashing; humic and fulvic acids by alkaline extraction; water-soluble forms of fluorine by potentiometric method. It was established that in all soils the humus type is humic-fulvic — Cga:Cfa 0.65—0.95. The following zonality was recorded for the Cga:Cfa values: 0.65—0.75 (soils under spruce forests), 0.75—0.85 (soils under beech-spruce forests), 0.85—0.95 (soils under beech forests). Reverse zoning is characteristic of the content of water-soluble forms of fluorine in soils, mg/kg: under spruce forests — 1.4—1.8; under beech-spruce forests — 1—1.4; under beech forests — 0.6—0.9. This dependence means that the more fulvic acids in humus, the higher the content of water-soluble fluorine in soils. It has been found that fulvic acids actively destroy soil minerals, which facilitates the release of ions, including fluorine, from mineral forms. The higher cation exchange capacity of fulvic acids (compared to humic acids) also contributes to their ability to mobilize and transport ions in soil solution.

Keywords: brown soils, water-soluble fluorine, humic acids, fulvic acids, Svidovets Massif of the Carpathian Biosphere Reserve.