

ГЕОХІМІЯ ФТОРУ ОСАДОВИХ ПОРІД РІЗНИХ МАСИВІВ КАРПАТСЬКОГО БІОСФЕРНОГО ЗАПОВІДНИКА

Н.О. Крюченко ¹,

E-mail: nataliya.kryuchenko@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-8774-9089>

Е.Я. Жовинський ¹,

E-mail: zhovinsky@ukr.net, <https://orcid.org/0000-0003-1601-5998>

П.С. Папарига ²,

E-mail: paparyga.ps@ukr.net, <https://orcid.org/0000-0002-4021-0809>

О.А. Жук ¹,

E-mail: igmof.zhuk@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-5264-0750>

М.В. Кухар ¹,

E-mail: mvk2819@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-3572-5194>

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

Вивчено карбонатні породи території Карпатського біосферного заповідника (вапняки, доломіти, мергелі) — визначено їхній мінеральний склад, карбонатність і вміст фтору. Розраховано середній вміст фтору у вапняках (0,038 %), доломітах (0,056 %), мергелях (0,06 %). Доведено, що збільшення вмісту домішок глинистих мінералів у карбонатних породах сприяє збільшенню загального вмісту фтору. Максимальний вміст фтору 0,18 % зафіксовано у глинистій фракції (<0,001 мм) мергелю Чорногірського масиву, мінімальний — 0,08 % у глинистій фракції вапняку Мармароського масиву. Результати отриманих досліджень дали змогу встановити, що вміст фтору в карбонатних породах зворотно корелює зі значенням карбонатності. Доведено, що збільшення вмісту фтору в карбонатних породах відбувається у послідовності вапняк — доломіт — мергель. За кінетичними кривими вмісту фтору у водних витяжках установлено рівновагу з твердою фазою: пісковіку та вапняку — через 3 години, мергелю — через 8,5 годин. Це можна пояснити наявністю глинистої складової у мергелі (близько 70 %), внаслідок чого фтор надходить до розчину дуже повільно.

Ключові слова: фтор, карбонатні породи, осадові породи, десорбція, Карпатський біосферний заповідник

Вступ. Дослідження умов міграції фтору у природних системах має велике теоретичне та практичне значення. В останні роки спостерігаємо появу багатьох робіт, що свідчать про важливість фізико-хімічного підходу до вирішення геохімічних проблем. Геохімічна поведінка фтору у природній системі визначена групою численних внутрішніх і зовнішніх факторів. Особливу роль відіграють процеси розчинення, сорбції, десорбції та комплексоутворення.

Дослідження геохімічних особливостей фторвмісних осадових порід Карпатського біо-

сферного заповідника (КБЗ) виконано у два етапи. На першому етапі визначено карбонатність карбонатних порід (вапняки, доломіти, мергелі) та вміст у них фтору. Завдання другого етапу — визначити ступінь десорбції фтору найрозповсюдженішими осадовими породами (вапняк, пісковик, мергель).

Карбонатність — це сумарний вміст у гірській породі карбонатних мінералів, що залежить від кількісного вмісту в породі солей вугільної кислоти: карбонату кальцію (вапняк) — CaCO_3 , доломіту — $\text{CaMg}[\text{CO}_3]_2$, карбонату натрію — Na_2CO_3 та ін. [1]. Звичайно

карбонатність порід визначають із метою обрання ефективного способу солянокислотної обробки свердловин, що збільшує вторинну пористість і проникність привибійної зони розроблюваного пласта. Але в дослідженнях екологічно чистих природних територій, котрею є КБЗ, цей параметр буде одним із тих, за яким можна передбачити вміст хімічних елементів, зокрема фтору, що перебуває в гірських породах у розсіяному стані.

Другий етап складався з експериментальних досліджень десорбції (процес видалення адсорбованої речовини з поверхні, на якій вона адсорбується) фтору з основних типів осадових порід — пісковиків, мергелів, вапняків. Вивчення сорбційно-десорбційних процесів фтору осадовими відкладами має прикладні аспекти: геологічний — для з'ясування шляхів і масштабів розсіювання та акумуляції фтору в процесі осадкоутворення; природоохоронний — для розвитку системи моніторингу довкілля з метою оцінки екологічного стану його об'єктів. Ці дані важливі також для прогнозу буферної здатності ґрунтів до забруднення фтором та його міграції за ґрунтовим профілем, для розуміння його поведінки у трофічному ланцюгу.

Аналіз попередніх досліджень, формулювання проблеми, актуальність її вирішення. Осадкові породи Закарпаття вивчають уже понад сто років [2]. Але питанню їхньої фторвмісності приділялось у край мало уваги. Було відомо, що найбільші концентрації фтору, як правило, характерні для середніх і кислих магматичних порід. Також було оцінено середній вміст фтору у різного типу породах [3], мг/кг: в гранітах — 830, у гранітоїдах — 630, у середніх породах — 500, в основних — 400, в ультрабазитах — 100, у сланцях — 740, у пісковиках — 270, у карбонатних — 330. В осадових породах південного заходу Східноєвропейської платформи основними носіями фтору є флюорит, фосфати, слюди та глинисті мінерали [4]. Характерним є підвищений вміст фтору у монтморилоніті і гідрослюдах. Наявність фтору в слюнистих і глинистих мінералах обумовлена первинним вмістом його в слюді материнських порід, а також ступенем епігенетичного перетворення та гідратації. У середньому для

карбонатних порід південного заходу Східноєвропейської платформи характерні такі рівні фтору, мг/кг: вапняки — 510, доломіти — 780, мергелі — 1030, крейда — 440 [5]. Вміст фтору у осадових породах КБЗ не було визначено, тому наші дослідження є одними з перших у цьому плані.

Мета роботи: з'ясування геохімічних особливостей фторвмісних осадових порід території КБЗ шляхом визначення розподілу фтору у карбонатних породах (вапняк, мергель, доломіт) і експериментальних досліджень з десорбції фтору (вапняк, пісковик, мергель).

Коротка геологічна характеристика території. У геологічній будові території переважають товщі крейдового та палеогенового флішу — пісковики, алевроліти і аргіліти; трапляються виходи юрських вапняків (Пенінська або Стрімчакова зона) і палеозойських кристалічних сланців (Мармароська зона) [6]. Вулканогенні утворення представлені андезитами, базальтами та туфами (Вулканічні Карпати). Флішеві Карпати складені типовими для геосинклінальних областей тонкошаровими товщами (з пісковиків, конгломератів, алевролітів, глинистих сланців тощо) крейдового та палеогенового віку. Іноді флішеві товщі, що легко піддаються розмиву, змінюються стійкішими товстошаровими пісковиками і конгломератами. На південному сході Українських Карпат, на південь від Чорногори, розташований (Мармароський) кристалічний масив, де стародавні кристалічні породи відмічено в ядрі великого антиклінорію. Масив Мармароської зони стрімчаків представлений численними скелястими виходами вапняків і доломітів тріасового, юрського та нижньокрейдного віку у вигляді ізольованих стрімчаків серед дислокованого крейдового та крейдового палеогенового флішу [7].

Заповідні масиви КБЗ є особливою зоною охорони, тому зразки порід відібрано саме там. Чорногірський масив КБЗ (досліджена ділянка) за структурно-фаціальним розподілом належить до Чорногірського покриву. Свидовецький заповідний масив КБЗ (досліджена ділянка) за структурно-фаціальним розподілом належить до Дуклянського покриву.

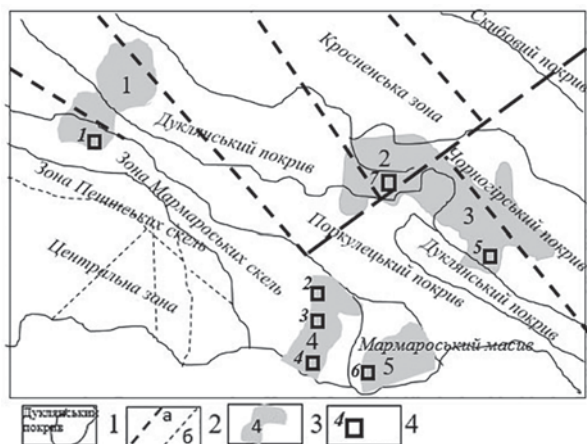


Рис. 1. Схема тектонічного районування Карпат (фрагмент): 1 — тектонічний поділ і назва, 2 — тектонічні порушення: а — головні, б — другорядні, 3 — заповідні масиви КБЗ та їхній номер (1 — Угольсько-Широколужанський, 2 — Сви́довецький, 3 — Чорногірський, 4 — Кузій-Трибушанський, 5 — Мармароський); 4 — ділянки досліджень та номери відібраних зразків порід (1–6 — карбонатних, 7 — пісковиків)

Породи представлені дрібноритмічним піщано-глинистим флішем [8]. Вище за розрізом фліш замінює товща масивних пісковиків, що містять тонкі прошарки аргілітів і малопотужні пачки тонкоритмічного флішу. Також трапляються брекчії з уламків юрських і нижньокрейдових вапняків. Глинисті мінерали крейдових і палеогенових відкладів представлені групою гідрослюд із незначними домішками тонкодисперсного кварцу, хлориту і монтморилоніту. В процесі вивітрювання алевролітова складова флішевих відкладів (зерна кварцу, плагіоклазу, калієвих польових шпатів, лусочки мусковіту, хлориту і біотиту) піддається гідролізу з подальшим аутигенним мінералоутворенням. Глинисті мінерали тут успадковують склад корінних порід за відносного збільшення частки аморфних речовин, переважно тонкодисперсного кварцу і гідратів оксиду феруму і алюмінію.

Мармароський заповідний масив КБЗ приурочено до Мармароського кристалічного масиву. Тут наявні флішові карбонатно-теригенні відклади нижньої крейди, вулканіти основного складу і карбонатні породи верхньої юри, метаморфічні породи фундаменту (верхньопротерозойські сланці та гнейси, венд-кембрійські сланці і кварцито-сланці) та карбонатно-теригенні по-

роди (конгломерати і конгломерато-брекчії, пісковики, алевроліти, вапняки та аргіліти верхнього палеозою, тріасу і юри).

Угольсько-Широколужанський масив КБЗ (досліджена ділянка) за структурно-фаціальним розподілом належить до зони Мармароських скель. Тут характерна наявність великих блоків вапняку з добре розвинутими карстовими утвореннями, висота деяких вапнякових скель сягає 70 м.

Кузій-Трибушанський масив КБЗ за структурно-фаціальним розподілом належить до зони Мармароських скель. У складовій частині Кузій-Трибушанського масиву поширені кристалічні гірські породи: гнейс та кварцит. Як крайова зона кристалічного цоколю та насувів, вона також містить доломіти, твердий вапняк і мергель. На півдні юрські вапняки подеколи виходять на поверхню і утворюють стрімчакові скелі, іноді тут трапляються сховані та спресовані вапнякові породи.

Породоутворювальними мінералами пісковиків є кварц, польові шпати, слюда, карбонатних порід — кальцит, доломіт, мергель. Глинисті мінерали заповідних масивів представлені групою гідрослюд із незначними домішками тонкодисперсного кварцу, хлориту і монтморилоніту. Також спостерігається подальше перетворення глинистих мінералів: слюд — на гідрослюди, монтморилоніту — на хлорит [9].

Матеріали і методи. Загалом відібрано зразки проб на семи ділянках КБЗ. На ділянках 1–6 це зразки карбонатних порід, на 7-й — зразки пісковиків. Відбір зразків карбонатних порід виконано на таких ділянках: зона Мармароських скель — Угольсько-Широколужанський заповідний масив (вапняк, зразок 1), Кузій-Трибушанський масив (вапняк, зр. 2, 3; мергель, зр. 4), Чорногірський покрив — Чорногірський заповідний масив (мергель, зр. 5), Мармароський масив — Мармароський масив (вапняк, зр. 6). Ділянка 7 розташована в південно-східній частині Чорногірського масиву. Місця відбору зразків вказано на схемі тектонічного районування Карпат [10] (рис. 1).

На першому етапі експериментальних робіт із карбонатними породами (вапняк, доло-

міт, мергель) пріоритетним було визначення карбонатності та вмісту фтору. Стандартним методом (ваговим із соляною кислотою) визначено загальну карбонатність порід [5]. Після розчинення карбонатної частини порід виконано гранулометричний аналіз із поділом нерозчинного залишку на фракції. Мінеральний склад глинистих фракцій нерозчинного залишку (<0,01 мм) досліджено за допомогою рентгеноструктурного аналізу з контрольним насиченням гліцерином, прожарюванням до 500 °С та промиванням в НСІ. Після цього визначали вміст фтору (фотометричним методом) у породі загалом та у кожній фракції нерозчинного залишку (мол. наук. співроб. Дмитренко К.Е., інж. І кат. Попенко Т.А.).

Другий етап робіт — визначення ступеня десорбції фтору з осадових порід (вапняк, пісковик, мергель) Чорногірської та Мармароської зон КБЗ. Досліди з десорбції фтору вапняком, пісковиком та мергелем виконували таким чином [5]: проби вагою 0,5 і 1,0 г, поміщали у поліетиленові стаканчики ємністю 50 дм³ і заливали кожну 10 дм³ дистильованої води. Оскільки нас цікавила можливість максимальної десорбції фтору породами, для експерименту зразки було подрібнено (розмір зерен до 0,01—0,001 мм).

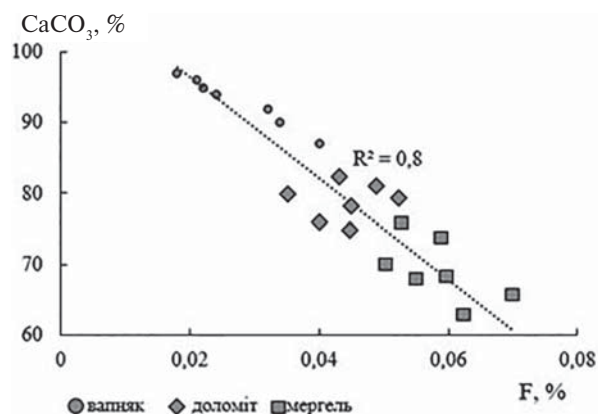


Рис. 2. Залежність вмісту фтору від карбонатності в карбонатних породах КБЗ

За постійного перемішування проби на магнітній мішалці протягом 8 годин через кожні 30 хвилин визначали активність фтору у розчині за допомогою іон-селективного електрода EF-VI. Проби перед визначенням не фільтрували, аналізували без буферного розчину (хімік-аналітик, старш. наук. співроб. Жук О.А., наук. співроб. Кухар М.В.).

Отримані результати, їх обговорення. З кожної ділянки було відібрано по 7—10 зразків карбонатних порід (вапняки, мергелі, доломіти, пісковики). Визначено мінеральний склад, розраховано карбонатність і середній вміст фтору (табл. 1).

Таблиця 1. Мінеральний склад карбонатних порід, карбонатність, вміст фтору

Місце відбору проби		Порода	Вміст CaCO ₃ , %	Вміст F, мг/кг	Фракція 0,01—0,001 мм		Фракція <0,001мм	
Заповідний масив	Номер ділянки (за рис. 1)				Склад	Вміст F, мг/кг	Склад	Вміст F, мг/кг
Угольсько-Широколузанський	1	Вапняк	95	300	Гідрослюда, кварц	450	Гідрослюда, монтморілоніт	800
Кузій-Трибушанський	2	«	86	430	Те саме	560	Те саме	1400
Кузій-Трибушанський	3	Доломіт	75	500	« «	800	Монтморілоніт, гідрослюда	1200
Кузій-Трибушанський	4	Мергель	68	800	Гідрослюда, хлорит, кварц	1300	Гідрослюда, хлорит	1600
Чорногірський	5	«	64	600	Те саме	1100	Те саме	1800
Мармароський	6	Вапняк	90	360	Монтморілоніт, гідрослюда кварц	600	Гідрослюда, монтморілоніт	1200
Чорногірський	7	Пісковик	—	150	—	—	—	—

Примітка: «—» — не визначали.

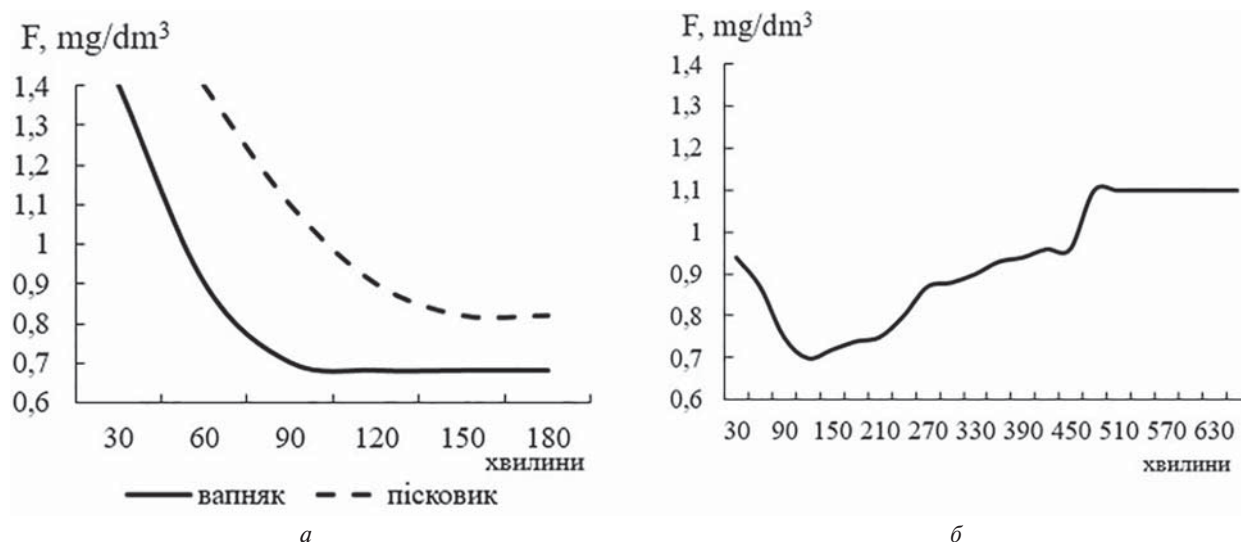


Рис. 3. Кінетичні криві вмісту фтору у водних витяжках: а — пісковіку Чорногірського масиву та вапняку Мармароського масиву, б — мергелю Кузій-Трибушанського масиву

Середній вміст фтору в породах становить, %: вапняки 0,038, доломіти 0,056, мергелі 0,06, пісковики 0,015. Збільшення вмісту домішок глинистих мінералів у карбонатних породах сприятиме збільшенню загального вмісту фтору. Максимальний вміст фтору 0,18 % зафіксовано у глинистій фракції ($<0,001$ мм) мергелю Чорногірського масиву, мінімальний, 0,8 % — у глинистій фракції вапняку Мармароського масиву.

Результати досліджень дали можливість установити, що вміст фтору в карбонатних породах зворотно корелює зі ступенем карбонатності (рис. 2). Тобто існує така закономірність: у разі збільшення карбонатності порід зменшується вміст фтору. Можна стверджувати, що за збільшенням вмісту фтору карбонатні породи КБЗ утворюють ряд вапняк — доломіт — мергель.

Другий етап робіт було присвячено процесам десорбції фтору з осадових порід КБЗ. Мікроелементний склад відкладів може бути чутливим індикатором процесу осадоутворення, оскільки форми знаходження мікроелементів змінюються відповідно до динаміки геохімічних умов середовища. Формування хімічного складу осадових порід визначено їхніми літолого-петрографічними та геохімічними особливостями, рівнем розвитку сорбційно-десорбційних процесів. Найбільший вплив на рухомість мікроелементів мають тонкодисперсні гли-

нисті та залізисті мінерали, а також органічна речовина. Існує багато даних про хімічні властивості та закономірності поглинання іонів різних мікроелементів гумусовими кислотами, глинистими та залізистими мінералами [1]. Надходження фтору в розчин обумовлено, з одного боку, процесом десорбції, з іншого — розчинністю фторвмісних пороодоутворювальних і акцесорних мінералів [5]. З експериментальних даних встановлено, що перехід фтору в природний розчин зумовлений процесом десорбції, інтенсивність якого залежить від фізико-хімічних умов середовища. У випадку десорбції фтору розчинами солей Na_2CO_3 , NaHCO_3 , Na_2SO_4 , MgSO_4 і CaCO_3 збільшення вмісту солей натрію в розчині сприяє міграції фтору, а солі CaCO_3 і MgSO_4 блокують надходження фтору у розчин. Найінтенсивніша міграція відбувається під впливом содових вод, що містять розчинені солі NaHCO_3 [5]. Величина десорбції фтору залежить від його первинного вмісту у породі, типу породи та складу розчину, з яким породи контактують [5].

Ми спробували оцінити десорбційні властивості осадових відкладів КБЗ по відношенню до фтору. Перший дослід виконано з метою встановлення часу рівноваги розчин — тверде тіло, де об'єктами досліджень слугували пісковик Чорногірського масиву (ділянка 7) і вапняк Мармароського масиву (ділянка 6). У результаті експерименталь-

них досліджень побудовано кінетичні криві вмісту фтору у водних витяжках вапняку та пісковика (рис. 3, а).

Протягом перших 10–30 хвилин у розчин десорбується максимальна кількість фтору: до 1,4–1,6 мг/дм³, потім поступово зменшується до 0,8 для пісковика і до 0,65 мг/дм³ для вапняку. Максимальна десорбція в перші 10–30 хв. пояснюється переходом фтору з тонкопилюватої частини породи. Рівновага в системі розчин — тверде тіло настає через 90 хв. для вапняку і через 120 хв. для пісковика.

Досліди із мергелем Кузій-Трибушанського масиву (ділянка 4) показали інший тип кінетичної кривої (рис. 3, б). У перші 30–100 хв. вміст фтору в розчині різко падає (від 1 до 0,7 мг/дм³), після чого поступово зростає та через 450 хв. досягає 0,9 мг/дм³, потім спостерігаємо різкий стрибок до 1,18 мг/дм³ і через 510 хв. вміст фтору в розчині стабілізується.

За кінетичними кривими вмісту фтору у водних витяжках встановлено рівновагу з твердою фазою: пісковика та вапняку — через 3 години, мергелю — через 8,5 годин. Мергель переважно глинистий, вміст глинистої речовини становить близько 70 %, саме тому для фіксації вмісту фтору в ньому необхідно утримати більше часу, ніж для інших осадових порід.

Висновки. У результаті дослідження осадових порід (вапняк, мергель, доломіт, піс-

ковик) заповідних масивів Карпатського біосферного заповідника (Угольсько-Широколужанський, Свидовецький, Кузій-Трибушанський, Чорногірський, Мармароський) визначено, що: збільшення вмісту домішок глинистих мінералів у карбонатних породах сприяє зростанню загального вмісту фтору; збільшення вмісту фтору в карбонатних породах відбувається у послідовності вапняк — доломіт — мергель; вміст фтору в карбонатних породах перебуває у зворотному кореляційному зв'язку зі ступенем карбонатності. Під час десорбції фтору осадовими породами рівновага розчин — тверде тіло встановлюється у експерименті з пісковиком і вапняком через 3 години, із мергелем — через 8,5 годин, що можна пояснити впливом глинистої складової на інтенсивність процесів хемосорбції.

Актуальність виконаних досліджень визначена необхідністю еколого-геохімічного оцінювання наявних в Україні заповідних територій через істотне скорочення заповідного фонду держави внаслідок російсько-української війни. Основою такого оцінювання є визначення мікроелементного складу об'єктів довкілля, зокрема осадових порід. Дослідження вмісту фтору в ґрунтоутворювальних осадових породах заповідних масивів КБЗ допоможе визначати фоновий вміст фтору і виявляти аномалії, пов'язані з техногенним забрудненням.

Література

1. Jolly W.L. Modern Inorganic Chemistry. New York: McGraw-Hill, 1991. 655 p.
2. Сушик Ю.Я. Геохимия зоны гипергенеза Украинских Карпат. Киев: Наук. думка, 1978. 210 с.
3. Беус А.А. Геохимия литосферы. Москва: Недра, 1972. 296 с.
4. Жовинский Э.Я., Кураева И.В. Геохимия фтора. Киев: Наук. думка, 1987. 156 с.
5. Жовинский Э.Я. Геохимия фтора в осадочных формациях юго-запада Восточно-Европейской платформы. Киев: Наук. думка, 1979. 200 с.
6. Гордиенко В.В., Гордиенко И.В., Завгородняя О.В. Украинские Карпаты (геофизика, глубинные процессы). Киев: Логос, 2011. 129 с.
7. 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.
8. Жовинський Е.Я., Крюченко Н.О., Папарига П.С. Геохімія об'єктів довкілля Карпатського біосферного заповідника. Київ: Інтерсервіс, 2012. 100 с.
9. Приходько М.Г., Пономарьова Л.Д. Геологічна будова Закарпатського прогину. Звіт про геологічне вивчення надр (заключний). Берегово: Закарпатська ГРЕ, 2004. 135 с.
10. Тектоническая карта Украинских Карпат. Масштаб 1 : 200 000. Ред. В.В. Глушко, С.С. Круглов. Киев: Министерство геологии УССР, 1986. 1 л.

Надійшла 08.08.2023

References

1. Jolly, W.L. (1991). Modern Inorganic Chemistry. New York: McGraw-Hill, 1991. 655 p.
2. Sushchik, Yu.Ya. (1978). Geochemistry of the hypergenesis zone of the Ukrainian Carpathians. Naukova Dumka, Kyiv. 210 p. [in Russian].
3. Beus, A.A. (1972). Geochemistry of the lithosphere. Nedra, Moscow. 296 p. [in Russian].
4. Zhovinsky, E.Ya., Kuraeva, I.V. (1987). Geochemistry of fluorine. Naukova Dumka, Kyiv. 156 p. [in Russian].
5. Zhovinsky, E.Ya. (1979). Geochemistry of Fluorine in Sedimentary Formations of the Southwest of the East European Platform. Naukova Dumka, Kyiv. 200 p. [in Russian].
6. Gordienko, V.V., Gordienko, I.V., Zavgorodnyaya, O.V. (2011). Ukrainian Carpathians (geophysics, deep processes). Logos, Kyiv. 129 p. [in Russian].
7. 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. UkrDGRI, Kyiv. 188 p. [in Ukrainian].
8. Zhovinsky, E.Ya., Kryuchenko, N.O., Paparyga, P.S. (2012). Geochemistry of environmental objects of the Carpathian Biosphere Reserve. Interservice, Kyiv. 100 p. [in Ukrainian].
9. Prykhodko, M.G., Ponomaryova, L.D. (2004). Geological structure of the Transcarpathian depression. Report on the geological study of the subsoil (final). Berehovo, Zakarpattia GRE. 135 p. [in Ukrainian].
10. Glushko, V.V., Kruglov, S.S. (Eds.). (1986). Tectonic map of the Ukrainian Carpathians. Scale 1 :200 000. Ministry of Geology of the Ukrainian SSR, Kyiv. 1 p. [in Russian].

Received 08.08.2023

N.O. Kryuchenko¹, E-mail: nataliya.kryuchenko@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-8774-90>

E.Ya. Zhovinsky¹, E-mail: zhovinsky@ukr.net, <https://orcid.org/0000-0003-1601-5998>

P.S. Paparyga², E-mail: paparyga.ps@ukr.net, <https://orcid.org/0000-0002-4021-0809>

O.A. Zhuk¹, E-mail: igmof.zhuk@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-5264-0750>

M.V. Kuhar¹, E-mail: mvk2819@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-3572-5194>

¹ M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of the National Academy of Sciences of Ukraine, 03142, ave. Akad. Palladina 34, Kyiv, Ukraine

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

GEOCHEMISTRY OF FLUORINE OF SEDIMENTARY ROCKS OF DIFFERENT MASSES OF THE CARPATIAN BIOSPHERE RESERVE

Carbonate rocks of the territory of the Carpathian Biosphere Reserve (limestones, dolomites, marls) were studied — their mineral composition, carbonation and fluorine content were determined. The average fluorine content was calculated — in limestones (0.038%), dolomites (0.056%), marls (0.06%). It has been proven that an increase in clay mineral impurities in carbonate rocks will contribute to an increase in the total fluorine content. The maximum fluorine content of 0.18% was recorded in the clay fraction (<0.001 mm) of the marl of the Chornohirsky massif, the minimum — 0.08% in the clay fraction of the limestone of the Marmara massif. The results of the obtained research made it possible to establish that the content of fluorine in carbonate rocks is inversely correlated with the degree of carbonation. It has been proven that the increase in the fluorine content in carbonate rocks occurs in the following sequence: limestone-dolomite-marl. According to the kinetic curves of the fluorine content in water extracts, equilibrium with the solid phase was established: sandstone and limestone — after 3 hours, marl — after 8.5 hours. This is explained by the presence of a clay component — about 70% in marl, as a result of which fluorine enters the solution very slowly.

The study of the desorption processes of fluorine by sediments has applied aspects: geological — to find out the ways and scales of dispersion and accumulation of fluorine in the process of sedimentation; nature protection — for the development of the environmental monitoring system, with the aim of assessing the ecological state of the environmental objects of the protected territories, which is the Carpathian Biosphere Reserve.

Keywords: fluorine, carbonate rocks, sedimentary rocks, desorption, Carpathian Biosphere Reserve.