

<https://doi.org/10.15407/mineraljournal.46.03.066>
УДК 550.4 (477.87)

Н.О. Крюченко¹, д-р геол. наук, проф., зав. від.

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

Е.Я. Жовинський¹, д-р геол.-мін. наук, проф., чл.-кор. НАН України

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

П.С. Папарига², 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 НАКОПИЧЕННЯ ВОДОРОЗЧИННОГО ФТОРУ У ҐРУНТАХ І РОСЛИНАХ КАРПАТСЬКОГО БІОСФЕРНОГО ЗАПОВІДНИКА

Представлено результати досліджень вмісту водорозчинного фтору у ґрунтах і рослинності Карпатського біосферного заповідника (КБЗ). Аналізи виконано за допомогою спектрометричного методу із алізарин-комплексом на спектрофотометрі Specol 11. За результатами статистичної обробки результатів установлено межі і фоновий вміст водорозчинного фтору у ґрунтах на площах, мг/кг: Ясинська 0,1—1,34 (фон 1,1), Рахівська 0,1—2,86 (фон 1,4); Богданська 1,34—1,9, (фон 1,6); загальний фоновий вміст — 1,34. Визначено, що у ґрунтах ділянок, розташованих в зоні тектонічного порушення (с. Кваси) вміст фтору більший за фоновий (1,35—1,4 мг/кг), його надходження відбувається разом з мінеральними водами та газами. Виявлено, що максимальним вміст водорозчинного фтору (1,6—2,6 мг/кг) є у дерново-підзолистих ґрунтах (легко- та середньосуглинчастих) Мармароського масиву, що пов'язано з підвищеною вологістю і наявністю каолінітової складової глинистих мінералів, яка не зв'язує фтор у важкодоступні сполуки. Доведено, що не існує залежності між висотними поясами (передгірний, низкогірний, субальпійський) і вмістом водорозчинного фтору у ґрунтах, натомість виявлено слабку негативну залежність між крутизною схилів (пологі, круті, стрімчасті) і вмістом водорозчинного фтору у ґрунтах (чим менше крутизна схилу, тим вищий вміст водорозчинного фтору). Установлено біогеохімічні властивості щодо водорозчинного фтору (за коефіцієнтом біологічного поглинання A_x) дев'яти видів рослин: хвойні вічнозелені (шпильки та гілки) — тис ягідний (*Taxus baccata* L.) — 15,5, туя (*Thuja*) — 5, ялиця біла (*Abies alba*) — 5; родини березових (гілки і листки) — ліщина (*Corylus avellana* L.) — 6,1, вільха чорна (*Alnus glutinosa* (L.) P. Gaertn.) — 2,8; трави (листки і квіти) — буквиця (*Betonica officinalis* L.) — 4,6; волошка (*Centaurea jacea*) — 6, жовтозілля (*Senecio vulgaris* L.) — 4,3; таволга (*Filipendula ulmaria*) — 3,9. Концентраторами водорозчинного фтору є шпильки та гілки тиса ягідного (*Taxus baccata* L.).

Ключові слова: водорозчинний фтор, ґрунти, рослини, висотні пояси, крутизна схилів, Карпатський біосферний заповідник.

Цитування: Крюченко Н.О., Жовинський Е.Я., Папарига П.С. Особливості накопичення водорозчинного фтору у ґрунтах і рослинах Карпатського біосферного заповідника. *Мінерал. журн.* 2024. **46**, № 3. С. 66—78.
<https://doi.org/10.15407/mineraljournal.46.03.066>

© Видавець ВД "Академперіодика" НАН України, 2024. Стаття опублікована на умовах відкритого доступу за ліцензією CC BY-NC-ND license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>)

Вступ. Проблема забруднення ґрунтів і рослин фтором стає все актуальнішою. Вміст фторидів у верхніх шарах ґрунту може зростати за рахунок газових викидів та пилу промислових підприємств, внесення фосфатних добрив, речовин захисту рослин тощо. У природних умовах фтор трапляється всюди, переважно у вигляді неорганічних фторидів. Ґрунти мають здатність фіксувати фториди, а їх зниження відбувається за рахунок вилуговування та видалення рослинами. Фізіологічна активність фтору висока і як за високих, так і за низьких концентрацій він впливає на здоров'я людей, спричинюючи ендемічні захворювання (Gabovich, 1957). Тому еколого-геохімічний моніторинг фтору в об'єктах довкілля (ґрунтах, рослинах, природних водах) є обов'язковою умовою безпечного проживання населення. Загалом дослідження поглинання рослинами водорозчинного фтору з ґрунтів є надзвичайно важливим аспектом геохімічних досліджень. Щоб надавати оцінку забрудненню територій треба знати фонові значення фтору для конкретного регіону. На території Закарпаття одним із найбільших природоохоронних об'єктів з унікальною природою, буковими лісами та чистим повітрям, де заборонено виробничу діяльність, є Карпатський біосферний заповідник (КБЗ). Вивчення геохімії водорозчинного фтору у ґрунтах і рослинності на цій території виконано уперше. Оскільки фтор є індикатором техногенної діяльності, отримані дані стосовно фонового вмісту в різних типах ґрунтів і рослинності стануть основою подальших еколого-геохімічних моніторингових досліджень.

Головна **мета** досліджень — отримання даних про вміст водорозчинного фтору в різних типах ґрунтів і рослин території КБЗ, дослідження ступеня його накопичення в системі "ґрунт — рослина".

Об'єкт дослідження — різні типи ґрунтів (легко- та середньосуглинисті, супіщані, дерново-підзолисті), наземні частини дев'яти типів рослин (дерева — хвойні та листяні, трави — багаторічні та однорічні) території КБЗ.

Предмет дослідження — вміст водорозчинного фтору у ґрунтах і рослинах.

Історія досліджень. Поведінку фтору в ґрунтах світу вивчали багато дослідників,

які виклали отримані результати у підсумкових роботах про вміст фтору у ґрунтах, рослинах, живих організмах та його гігієнічне значення (Gabovich, 1957), про міграцію фтору у системі ґрунт — рослина (Tandelov, 1997). Однак науковці висловлювали протилежні точки зору щодо кислотно-лужних умов ґрунту та ступеня сорбції фтору: одні стверджували, що в кислому та нейтральному середовищі фіксується найбільша адсорбція фтору мінеральними компонентами ґрунтів, інші — чим вища лужність ґрунту, тим більша його концентрація.

На території України фтор вивчали переважно з точки зору його впливу через діяльність людини. Тут можна згадати роботи стосовно біологічних елементів життєдіяльності рослин (Vlasyuk, 1969). Питанням фтору в природних об'єктах присвячено роботи з геохімії фтору в осадових формаціях південного заходу Східноєвропейської платформи (Zhovinsky, 1979); прикладних аспектів геохімії фтору (Zhovinsky, Kuraeva, 1987); екологічної геохімії фтору (Kryuchenko, 2001; Kryuchenko, Zhovinsky, Paparyga, 2021). У цих роботах досліджено фтористі сполуки, які надходять у ґрунти, змінюють їхні фізико-хімічні та біологічні властивості, розглянуто міграційні властивості фтору; доведено, що рівень його вмісту у ґрунтового розчині залежить від наявності глинистих мінералів, рН, концентрації кальцію і фосфору. Останніми роками фтор у ґрунтах розглядали здебільшого з позицій його впливу на урожайність чи урбоекотологічні аспекти (Murray, 1984; Konovalenko, Vinyukov and Bondareva, 2018; Muthu, Yusuf and Ahn, 2023). Досліджень відносно водорозчинних форм фтору на територіях заповідників України за останні роки у відкритих джерелах ми не знайшли.

Основну увагу у відомих дослідженнях приділено валовому вмісту фтору (Trygub, 2014), тоді як водорозчинний фтор відіграє важливішу роль під час міграції і надходження його в рослини. На нашу думку, особливий інтерес становить не накопичення валового вмісту фтору в ґрунтах, а динаміка його активних форм, зокрема транспортування у різні частини рослин.

На території Карпатського біосферного заповідника водорозчинний фтор у ґрунтах і

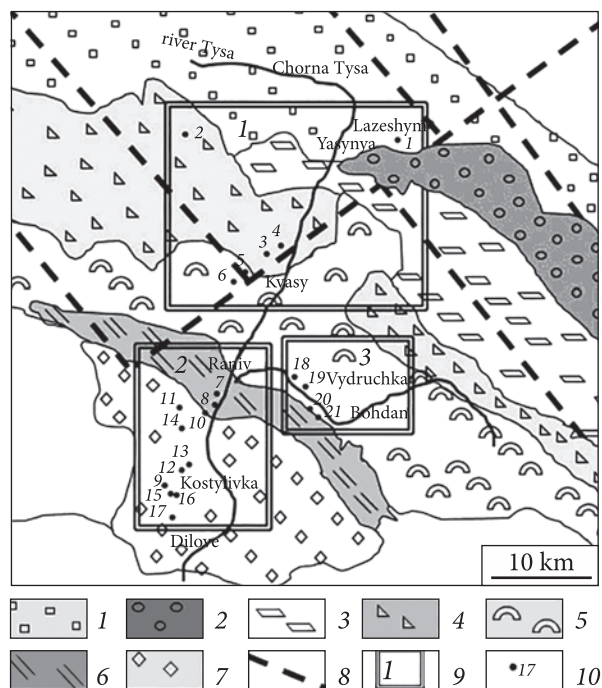


Рис. 1. Схема розташування площ і ділянок досліджень: 1 — Кросненська зона; 2 — Скупівська підзона; 3 — Чорногірська підзона; 4 — Дуклянський покрив; 5 — Поркулецький покрив; 6 — Рахівський покрив; 7 — Мармароський масив; 8 — тектонічні порушення; 9 — площі досліджень (1 — Ясинська, 2 — Рахівська, 3 — Богданська); 10 — ділянки та їх номери (згідно з табл. 1)

Fig. 1. Scheme of location of areas and areas of research: 1 — Krosnen zone; 2 — Skupiv subzone; 3 — Chornohirskaya subzone; 4 — Duklyan cover; 5 — Porkulets cover; 6 — Rakhiv cover; 7 — Marmaros massif; 8 — tectonic disturbances; 9 — research areas (1 — Yasynya, 2 — Rakhiv, 3 — Bohdan); 10 — plots and their numbers (according to Table 1)

рослинах раніше не вивчали. Для оцінювання вмісту у ґрунтах водорозчинного фтору необхідно знати його фонове (медіана) значення, що вважається природним рівнем. Саме цей показник був застосований під час оцінювання ґрунтів. Пропонована робота є однією з перших в окресленому напрямі.

Матеріали та методи дослідження. У ході досліджень використано результати власних польових (2023) і аналітичних досліджень ґрунтів і рослинності на території КБЗ. Обрано три площі — Ясинська (шість ділянок), Рахівська (11) та Богданська (чотири ділянки), де було відібрано ґрунт з глибини 0—10 см (разом 110 проб). Рослини апробовано на Рахівській ділянці (урочище Підділ) у східній частині схилу г. Рахівська (1159 м), у

верхній частині дендропарку центральної садиби КБЗ, на відстані 70—130 м західніше від правого берега р. Тиса та автодороги Мукачево — Рогатин. Досліджено наземні частини дев'яти видів рослин (разом 45 проб, по 5 проб кожної рослини): хвойні вічнозелені (шпильки та гілки): тис ягідний (*Taxus baccata* L.), туя (*Thuja occidentalis*), ялиця біла (*Abies alba*); родини березових (гілки і листки): ліщина (*Corylus avellana* L.), вільха чорна (*Alnus glutinosa* (L.) P. Gaertn); трави (листки і квіти): буквиця (*Betonica officinalis* L.), волошка (*Centaurea jacea*), жовтозілля (*Senecio vulgaris* L.), таволга (*Filipendula ulmaria*).

Визначення фтору. Пробопідготовка — озолення змоченої розчином NaOH наважки подрібненої проби в скловуглецевому тиглі у муфельній печі за $T = 550^\circ\text{C}$. Вимірювання — після вилугування гарячою водою та випарювання із карбонатом амонію, фотометричним методом із алізарин-комплексом та нітратом лантану (спектрофотометр *Specol 11*). Вміст фтору подано із розрахунку на суху речовину. Виміри виконано у сертифікованій Центральній лабораторії Державного підприємства "Українська геологічна компанія".

Розраховано коефіцієнт концентрації у ґрунтах водорозчинного фтору за формулою: $K_c = C/C_f$, де C — вміст фтору у певній пробі ґрунту, мг/кг; C_f — фоновий вміст фтору, мг/кг (Shnyukov, Shestopalov, Yakovlev, 1993).

Для характеристики біогенної міграції важких металів і біогеохімічних особливостей рослин розраховано коефіцієнт біологічного поглинання A_x ($A_x = I/n$), що дорівнює відношенню вмісту елемента в золі рослин (I) до вмісту цього ж елемента в ґрунтах (n) (Rekelman, 1989). Статистичні дані розраховано за програмою *Statistica 11*.

Природні умови території досліджень. У геологічній будові території досліджень переважає крейдово-палеогеновий фліш, трапляються виходи юрських вапняків, палеозойських кристалічних сланців. Неогенові вулканогенні утворення представлені андезитами, базальтами та їхніми туфами (Mytskiv, 2009).

Для аналізу водорозчинного фтору у ґрунтах обрано три площі — Ясинську, Рахівську та Богданську (рис. 1).

Таблиця 1. Опис ділянок досліджень і фоновий вміст водорозчинного фтору у ґрунтах
 Table 1. Description of research sites and background content of water-soluble fluorine in soils

Structural-tectonic division	Plot number (according to Fig. 1)	Site name	Height above sea level, m	Altitudinal zone	Direction of slope (angle of inclination, °)	Soil type (brown)	F, mg/kg
Yasynets square							
Krosnen zone	1	Lazeshchyna	715	Low	north-eastern (10—15°)	medium loamy gravelly	1.31
Duklyan cover	2	Yasynya — Dragobrat	1510	Subalpine	eastern (15—20°)	sandy loam	1.02
	3	Kvasy — Forest	580	Foothill	south-eastern (20—25°)		0.32
	4	Kvasy — Trostianets	670	Low			medium loamy
	Porkulets cover	5	Kvasy — Rakhiv 1		650	south-eastern (25—30°)	light loamy
6		Kvasy — Rakhiv 2	620		eastern (20—25°)	1.34	
Rakhiv square							
Rakhiv cover	7	Rakhiv — Vilshinskyi	470	Foothill	north-eastern (10—15°)	sandy loam	1.87
	8	Rahiv 1	425		north-eastern (5—9°)	medium loamy soddy-podzolic	1.16
	9	Rakhiv — Lysa Gora	770	Low	eastern (15—20°)	medium loamy gravelly	2.21
	10	Rakhiv — Tysa River	415	Foothill	south-eastern (2—5°)	medium loamy soddy-podzolic	1.87
Marmaros massif	11	Rakhiv — Bandurove	425				2.03
	12	Rakhiv — Health Waterfall	420		north-eastern (15—20°)	sandy loam	0.1
	13	Tract Subdivision	396		north-eastern (8—10°)	light loamy soddy-podzolic	1.41
	14	Krasne Plesso tract	410		eastern (6—9°)		2.86
	15	Kostylivka 1	450		south (20—25°)	medium loamy	1.07
	16	Kostylivka 2	450				0.94
	17	Kostylivka — Stream Lihy	530			light loamy	0.11
Bohdan square							
Porkulets cover	18	Vydrychka 1	530	Foothill	north-eastern (2—5°)	medium loamy soddy-podzolic	1.49
	19	Vydrychka 2	530				1.34
	20	Vydrychka 3	525				1.9
	21	Bohdan — Schaul Tract	560		south-western (2—5°)		1.67

Ясинська площа знаходиться у південно-східній частині Свидовецького масиву (Кросненська зона, Дуклянський і Поркулецький покриви). Флішеві породи представлені відкладами верхньої крейди (різнозернисті, грубошаруваті і масивні сірі слабовапнисті пісковики) (Sushchik, 1978). Характерними особливостями площі є помірно круті і круті схили (15—25°). Гірські схили південно-західної та південно-східної частини вкриті буковими лісами з домішкою явора, смереки, ялиці білої та ільма; далі, вгору схилом, змінюється склад ґрунту і на скелетних та збіднених ґрунтах бук перестає домінувати через збільшення представників інших видів — явора, ясеня та ільма, а на схилах північно-східної частини досліджуваної території переважають смерекові деревостани.

Ґрунти — легко- та середньосуглинисті, супіщані (Rudenko, 2008). Домінують кислі буроземні ґрунти потужністю до одного метра. Середньорічна температура повітря становить 6,8 °С, кількість (середнє багаторічне значення) атмосферних опадів за рік — 1382 мм, відносна вологість (середній багаторічний показник) повітря — 78 %.

Рахівська площа представлена одним гірським хребтом — Вільховатським. Метеорологічну характеристику усіх ділянок дослідження подано за даними метеопостів КБЗ. Середньорічна температура повітря становить 8,6 °С, кількість атмосферних опадів за рік — 1250 мм (середнє багаторічне значення), відносна вологість повітря — 80 % (середній багаторічний показник). Ґрунти — легко- та середньосуглинисті, часто — дерново-підзолисті, зрідка — супіщані різновиди.

Місця відбору проб Богданської площі розташовані у U-подібній долині р. Біла Тиса, переважно на надзаплавній її терасі. Тут переважають середньосуглинисті дерново-підзолисті ґрунти, які сформувались на сучасних алювіальних відкладах. Їхній профіль слабо диференційований на горизонти, має шаруватість, притаманну будові алювіальних наносів, часто сильно насичений галькою. Механічний склад дуже строкатий, але переважають легко-, середньосуглинисті і супіщані відміни. Рослинність на цих ґрунтах представлена або лучним різнотрав'ям, або сільськогосподарськими культурами (при-

садінні ділянки). Клімат помірний, атлантично-континентальний, відносна вологість повітря — 78 % (середній багаторічний показник), середньорічна температура повітря — 7,6 °С, кількість атмосферних опадів за рік — 1320 мм (середнє багаторічне значення).

Ґрунтоутворення відбувається переважно за буроземним типом (рН 4,8—5,8). Гірсько-лісові бурі ґрунти мають характерне забарвлення завдяки наявності водонепроникних сполук заліза, які осідають на поверхні мінеральних частинок ґрунту. Серед бурих ґрунтів території досліджень переважають суглинисті різновиди. Легкосуглинисті різновиди трапляються на всіх висотних рівнях у смугах переважно піщаних світів.

Результати та обговорення. Зважаючи на те, що водорозчинний фтор у ґрунтах та рослинності КБЗ визначали вперше, то роботу було розділено на декілька етапів. Перший — проаналізувати вміст фтору за ділянками досліджень (незалежно від типу ґрунту). Другий — проаналізувати можливі залежності між вмістом водорозчинного фтору — висотними поясами та крутизною схилів, оскільки на території досліджень переважають гірські ландшафти. Третій — виявити особливості розподілу водорозчинного фтору за типами ґрунтів різних тектонічних структур. Четвертий етап — визначити розподіл водорозчинного фтору у системі "ґрунт — рослина".

Після польових робіт, відбору проб ґрунту та рослинності з ділянок досліджень та отримання аналітичних даних стосовно вмісту водорозчинного фтору, ми розраховували статистичні показники. Для характеристики природних умов ділянок важливою є інформація про належність до певних геолого-структурних одиниць, ґрунотвірні породи, висотна поясність, крутизна схилів, тип ґрунту (табл. 1).

Аналіз розподілу водорозчинного фтору у ґрунтах (за ділянками досліджень). Розраховано статистичні показники водорозчинного фтору у ґрунтах на площах, мг/кг: Ясинська 0,1—1,34, фонове 1,1; Рахівська 0,1—2,86, фонове 1,4; Богданська 1,34—1,9, фонове 1,6. Для всієї території досліджень фоновий вміст водорозчинного фтору у ґрунтах становить 1,34 мг/кг.

Розраховано коефіцієнт концентрації водорозчинного фтору у ґрунтах ділянок досліджень відносно фонового вмісту (рис. 2).

На Ясинській площі — ділянки 5 і 6 (с. Кваси) розташовані в зоні тектонічного порушення. Це низкогірський пояс (620—650 м), де круті та стрімчасті схили (25—30°). Саме на цих ділянках вміст фтору становить 1,21—1,34 мг/кг (K_c 1,1—1,3), і більший за вміст на інших ділянках (хоча постійно триває вивітрювання). У зонах тектонічних порушень надходження фтору у ґрунти відбувається разом з мінеральними водами та газами.

У ґрунтах Богданської площі (ділянки 18—21, передгірський пояс, пологі схили) вміст фтору найстабільніший — 1,34—1,9 мг/кг (K_c 1,2—1,5). Ділянки періодично затоплюють паводкові води, що супроводжується привнесенням і відкладенням на поверхні ґрунту нового мінерального матеріалу (заплавна акумуляція), тож водорозчинний фтор надходить до верхніх шарів ґрунту.

У ґрунтах Рахівської площі (ділянка 14) найбільший вміст фтору — 2,86 мг/кг (K_c 2,13), що можна пояснити близькістю ґрунтових вод і постійним зволоженням ґрунтів.

Залежність між висотними поясами і вмістом водорозчинного фтору у ґрунтах. На території досліджень за висотними поясами ділянки розташовані переважно у передгір'ї (до 600 м), у низкогір'ї (600—900 м) — ділянки 4—6 Ясинської площі та ділянки 9 Рахівської площі, у субальпійському поясі (1510 м) — ділянка 2 Ясинської площі.

Ділянка 13 (урочище Підділ) розташована у передгірному поясі на висоті 396 м, вміст водорозчинного фтору у ґрунтах становить 1,41 мг/кг. Ділянка 2 (Ясиня — Драгобрат) — у субальпійському поясі (1510 м), вміст водорозчинного фтору у ґрунтах становить 1,02 мг/кг (рис. 3, а). Для виявлення кореляційної залежності висотності поясу і вмісту фтору у ґрунтах побудовано графік (рис. 3, б). Залежності не виявлено ($R^2 = 0$).

Залежність між крутизною схилів і вмістом водорозчинного фтору у ґрунтах. Всі схили пологі (3—5°) на Богданівській площі (ділянки 18—21) та ділянки 10, 11 Рахівської площі; сильно похилі (8—12°) — на Рахівській площі (ділянки 8, 13, 14); помірно круті (12—16°) — на ділянках 1 (Ясинська площа)

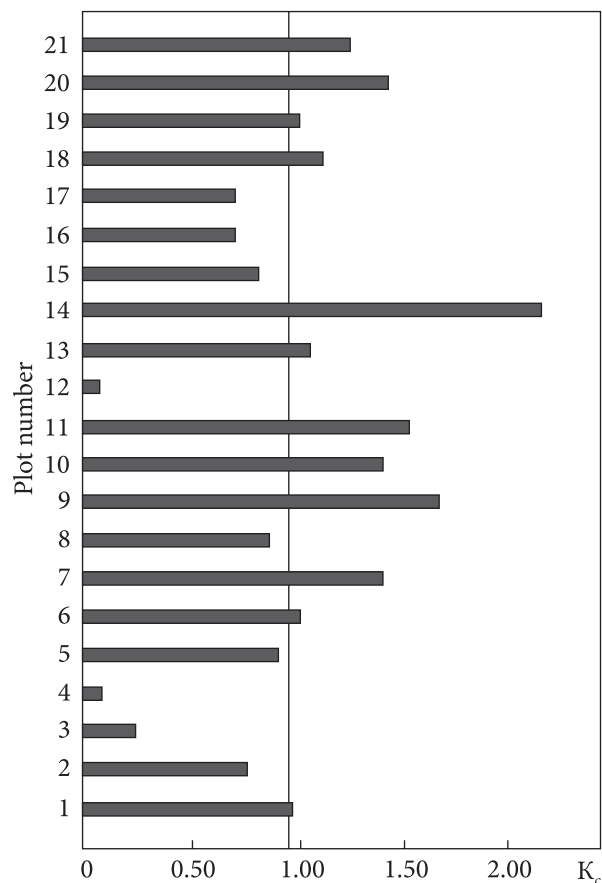


Рис. 2. Діаграма коефіцієнта концентрації (K_c) водорозчинного фтору у ґрунтах ділянок

Fig. 2. Diagram of the concentration coefficient (K_c) of water-soluble fluorine in the soils of the plots

та 7 (Рахівська площа); круті (16—20°) — ділянки 2 (Ясинська площа), 9, 12 (Рахівська площа); дуже круті (20—30°) — ділянки 3, 4, 6 (Ясинська площа), 15, 16, 17 (Рахівська площа); стрімчастий схил (30—45°) — ділянка 5 Ясинської площі.

Ділянки 10, 11, 18, 19, 20, 21 — пологі схили (вміст фтору у ґрунтах 1,5—2 мг/кг), ділянка 5 — стрімчастий схил (вміст фтору 1,2 мг/кг) (рис. 3, с). Побудова графіку залежності вмісту фтору від крутизни схилів показала слабку негативну залежність ($R^2 = 0,3$) (рис. 3, d). Тобто чим менше крутизна схилу, тим вищий вміст водорозчинного фтору у ґрунтах.

На пологих схилах вміст фтору у ґрунтах становить 1,2—2 мг/кг, на крутих — 0,1—1,4 мг/кг.

Розподіл водорозчинного фтору за типами ґрунтів різних тектонічних структур. Зва-

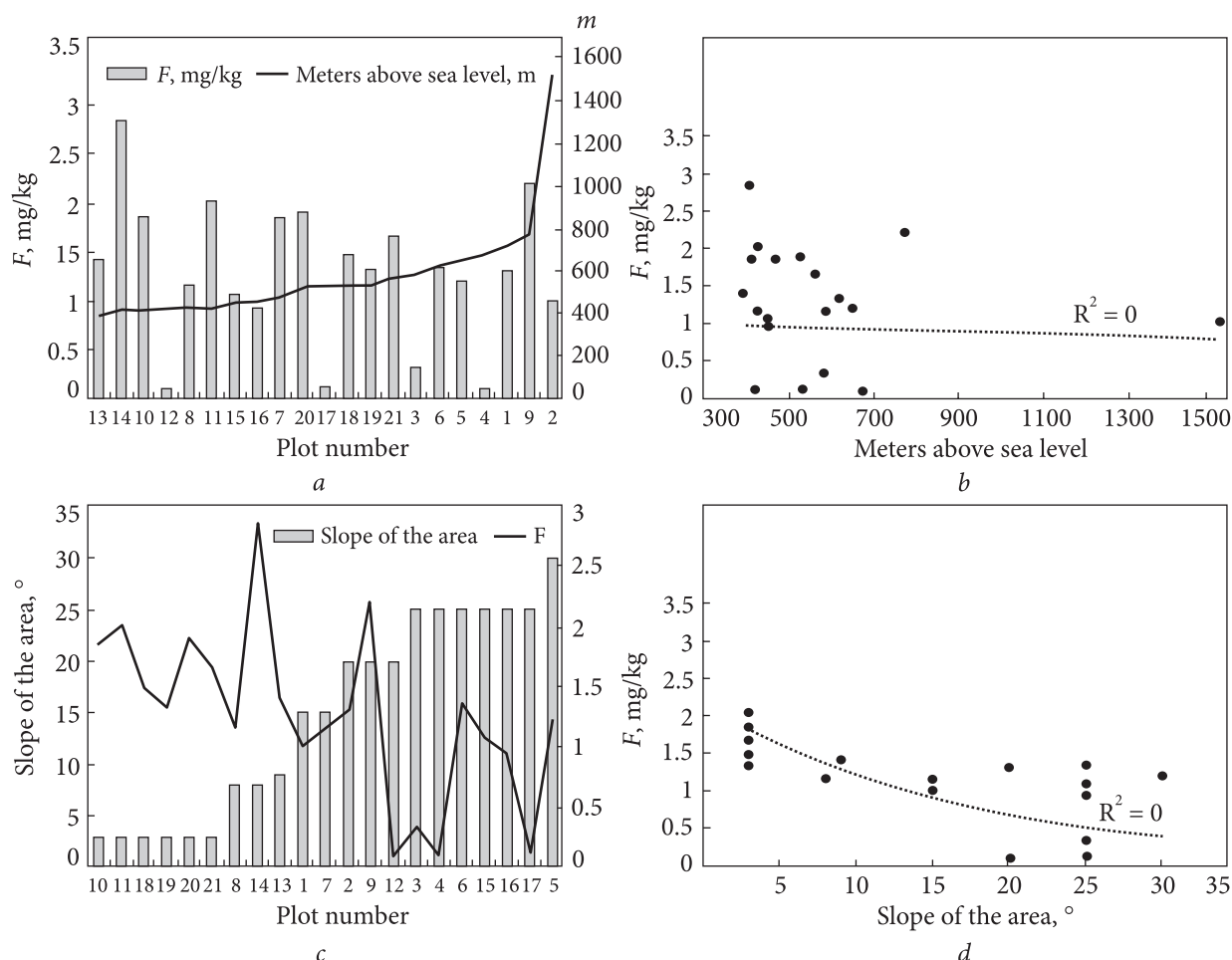


Рис. 3. Графіки залежності вмісту водорозчинного фтору у ґрунтах: від висоти над рівнем моря (а) і кореляція (b); від крутизни схилів (c) і кореляція (d)

Fig. 3. Graphs of the dependence of the content of water-soluble fluorine in soils: on the height above sea level (a) and correlation (b); from the steepness of the slopes (c) and correlation (d)

жаючи на те, що для міграції фтору велике значення мають ґрунтоутворювальні породи, ділянки досліджень було згруповано за тектонічними структурами (карта). Вони розташовані в Кросненській зоні (ділянка 1), Поркулецькому (ділянки 5, 6, 18–21), Дуклянському (ділянки 2–4) і Рахівському (ділянки 7–10) покритвах, Мармароському масиві (ділянки 11–17).

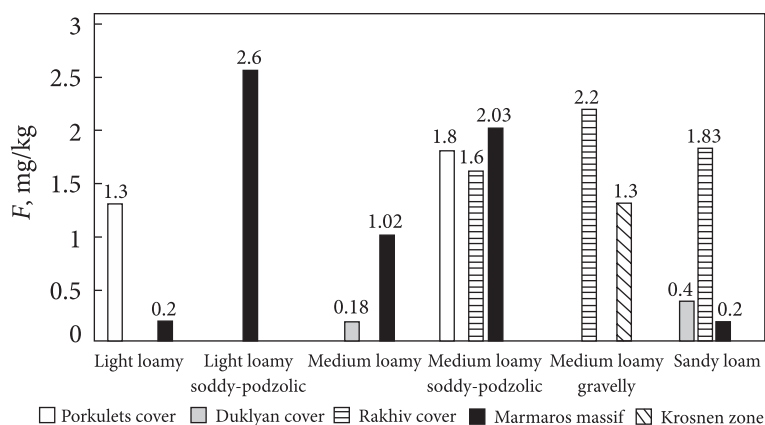
Кросненська зона складена потужними шарами пісковиків і аргілітів олігоценного віку. Поркулецький і Дуклянський покритви складені флішевими товщами, серед яких переважають пісковики крейдового та палеогенового віку. Рахівський покритв складений темним теригенно-карбонатним флішем крейдового періоду потужністю понад 1000 м, інтенсивно зім'ятим у складні складки. Мар-

мароський масив складений кристалічними сланцями, вапняками, доломітами, конгломератами та пісковиками.

Існують дві основні групи порід, які за особливостями хімічного складу суттєво впливають на геохімічний тип середовища гіпергенної міграції. Перша група характеризується високим вмістом кремнезему (SiO_2 79–81 %) та низьким Al_2O_3 — 7–9, Fe_2O_3 — 0,9–4 %. До неї належить основна маса флішевих і метаморфічних утворень. Друга група порід, навпаки, відрізняється підвищеним вмістом Al_2O_3 — 14–17, Fe_2O_3 — 4–6 % і зниженим — кремнезему (SiO_2 49–62 %) (Sushchik, 1978). Вона представлена вапняками та карбонатним флішем. Саме за цих геохімічних умов вміст водорозчинного фтору в ґрунтах буде мінімальним.

Рис. 4. Вміст водорозчинного фтору у різних типах ґрунтів за структурно-тектонічним поділом

Fig. 4. Diagram of the content of water-soluble fluorine in different types of soils by structural-tectonic division



Для надходження водорозчинного фтору у ґрунти важливим фактором є наявність глинистих мінералів. Глинисті мінерали представлені групою гідролідів із незначними домішками тонкодисперсного кварцу, мусковіту, хлориту та монтморилоніту (Mytskiv et al., 2009). У процесі вивітрювання алевролітова частина флішевих відкладів, представлена зернами кварцу, плагіоклазу, калієвих польових шпатів, лусочками мусковіту, хлориту та біотиту, піддається гідролізу з подальшим аутигенним мінералоутворенням. Склад новоутворених глинистих мінералів успадковує склад вихідних порід за відносного збільшення частки аморфних речовин,

переважно тонкодисперсного кварцу, гідратів окису заліза і алюмінію. З глинистими мінералами кальцію фтор утворює важкорозчинні сполуки, тому водорозчинний фтор тут надходить у ґрунт дуже повільно.

Для виявлення особливостей розподілу водорозчинного фтору у різних типах ґрунтів було розраховано відповідні його статистичні показники окремо щодо різних тектонічних структур (табл. 2).

На території досліджень переважають суглинисті (легко-, середньо-, щебеневі, дерново-підзолисті) та супіщані різновиди буроземів. Середній вміст водорозчинного фтору становить 1,34 мг/кг. Виявлено, що один тип

Таблиця 2. Статистичні показники вмісту водорозчинного фтору у різних типах ґрунтів за структурно-тектонічним поділом

Table 2. Statistical indicators of the content of water-soluble fluorine in different types of soils by structural-tectonic division

Structural-tectonic division	Soil type (brown), <i>n</i> *	F, mg/kg		
		min	max	med
Krosnen zone	Medium loamy gravelly, <i>n</i> — 7	1.30	1.36	1.31
Porkulets cover	Light loamy, <i>n</i> — 6	1.21	1.34	1.30
	Medium loamy soddy-podzolic, <i>n</i> — 12	1.34	1.9	1.80
Duklyan cover	Sandy loam, <i>n</i> — 9	0.32	0.45	0.40
	Medium loamy, <i>n</i> — 1	0.1	0.2	0.18
Rakhiv cover	Medium loamy gravelly, <i>n</i> — 7	1.8	2.5	2.20
	Sandy loam, <i>n</i> — 11	1.78	1.85	1.83
	Medium loamy soddy-podzolic, <i>n</i> — 7	1.16	1.87	1.60
Marmaros massif	Sandy loam, <i>n</i> — 9	0.1	0.25	0.20
	Medium loamy, <i>n</i> — 7	0.94	1.07	1.02
	Light loamy, <i>n</i> — 5	0.11	0.23	0.20
	Medium loamy soddy-podzolic, <i>n</i> — 10	1.17	2.1	2.03
	Light loamy soddy-podzolic, <i>n</i> — 9	1.41	2.86	2.6

* *n* — кількість проб; number of samples.

грунту, який сформувався на породах різного складу, має різний вміст фтору (рис. 4).

Порівняльна характеристика різних типів ґрунтів дає змогу встановити, що максимальним є вміст водорозчинного фтору (1,6—2,6 мг/кг) у дерново-підзолистих ґрунтах (легко- та середньосуглинистих). Вміст фтору контролюється складом глинистих мінералів (монтморилоніт сорбує фтор, тому водорозчинних форм у ґрунтах менша кількість, каолініт — навпаки) та крутизною схилу (чим більший кут нахилу, тим менше фтору).

Легкосуглинисті ґрунти вміщують фтор у кількості 0,2—1,3 мг/кг. У пробах ґрунту, де ґрунтоутворювальні породи представлені Поркулецьким флішем, вміст водорозчинного фтору становить 1,3 мг/кг, а Мармароського масиву — 0,2 мг/кг (у 6,5 разів менше). Річ у тім, що ґрунтам ділянок на Поркулецькому фліші притаманна підвищена вологість (тераса р. Тиса), унаслідок чого у верхніх горизонтах ґрунту фіксується вищий вміст фтору в поровому розчині.

Легкосуглинисті дерново-підзолисті ґрунти є лише у межах Мармароського масиву. В них зафіксовано найбільшу кількість водорозчинного фтору — 2,6 мг/кг, що пов'язано з наявністю каолінітової складової глинистих мінералів.

В елювіально-делювіальних утвореннях на кристалічних породах Мармароської зони у верхній частині кори вивітрювання на андезитах поширені мінерали каолінітової групи в асоціації з гідрооксидами заліза, марганцю, кремнію. І лише з глибиною істотну роль починають відігравати мінерали монтморилонітової групи (Sushchik, 1978). Глинисті мінерали каолініту менше утримують фтор, ніж монтморилоніт, тому у ґрунтах Мармароського масиву фіксується більший вміст водорозчинного фтору.

У середньосуглинистих ґрунтах вміст водорозчинного фтору становить 0,18—1,2 мг/кг: Дуклянського покрову — 0,18, а Мармароського масиву — 1,02 мг/кг (у 5,6 разів більше).

Середньосуглинисті щебенюваті ґрунти формуються у передгір'ях, горах, по долинах гірських річок, на височинах, де на денну поверхню виходять тверді гірські породи. У процесі вивітрювання частина породи руйнується до дрібнозему, а інша залишається у

виділі щебеню; їх кількість може сягати 50—60, іноді до 80 %. У них вміст водорозчинного фтору — 1,3—2,2 мг/кг (Кросненська та Рахівська зони).

Середньосуглинисті дерново-підзолисті ґрунти формуються в умовах інтенсивного промивного режиму, їм притаманний супіщаний і легкосуглинистий склад, і, як правило, дуже значна (50—70 %) кам'яниста скелетність. Вміст водорозчинного фтору коливається в незначному інтервалі — 1,6—2,03 мг/кг.

Супіщанисті ґрунти містять глинистих частинок до 15 %, вони добре пропускають воду, вміст фтору — 0,2—1,87 мг/кг. Найбільший вміст (1,87 мг/кг) притаманний ділянці у Рахівському масиві, на правому березі потоку Вільшинський.

Водорозчинний фтор у системі "ґрунт — рослина". Концентрація фтору в рослині залежить від трьох процесів — поглинання, розподілу та виведення (Weinstein, Davison, 2003). Рослини КБЗ перебувають в умовах майже чистого за складом атмосферного повітря, тому накопичення ними залежить від вмісту його рухомих сполук у ґрунті та їхніх індивідуальних особливостей.

Для визначення ступеня поглинання фтору з ґрунтів ми обрали ділянку 13 — урочище Підділ на висоті 396 м над рівнем моря (Мармароський масив), крутизна схилу 8—10°, тип ґрунту — бурий легкосуглинковий дерново-підзолистий (рН 5,4—5,9). Вміст водорозчинного фтору у ґрунтах ділянки — 1,2—1,6 мг/кг.

Досліджено наземні частини дев'яти видів рослин: хвойні вічнозелені (шпильки та гілки) — тис ягідний (*Taxus baccata* L.), туя (*Thuja occidentális*), ялиця біла (*Abies alba*) родини березових (гілки і листки) — ліщина (*Corylus avellana* L.), вільха чорна (*Alnus glutinosa* (L.) P. Gaertn); трави (листки і квіти) — буквиця (*Betonica officinalis* L.), волошка (*Centaurea jacea*), жовтозілля (*Senecio vulgaris* L.), таволга (*Filipendula ulmaria*) (рис. 5).

Хвойні вічнозелені дерева. *Taxus baccata* L. — листки (хвоя) завдовжки до 30—50 мм, завширшки 2,5 мм, зверху темно-зелені, блискучі, знизу світло-матові, без білих прожилок, м'які, кінці загострені. Вміст фтору у шпильках та гілках становить 16—23 мг/кг (фоновий 21,9 мг/кг).

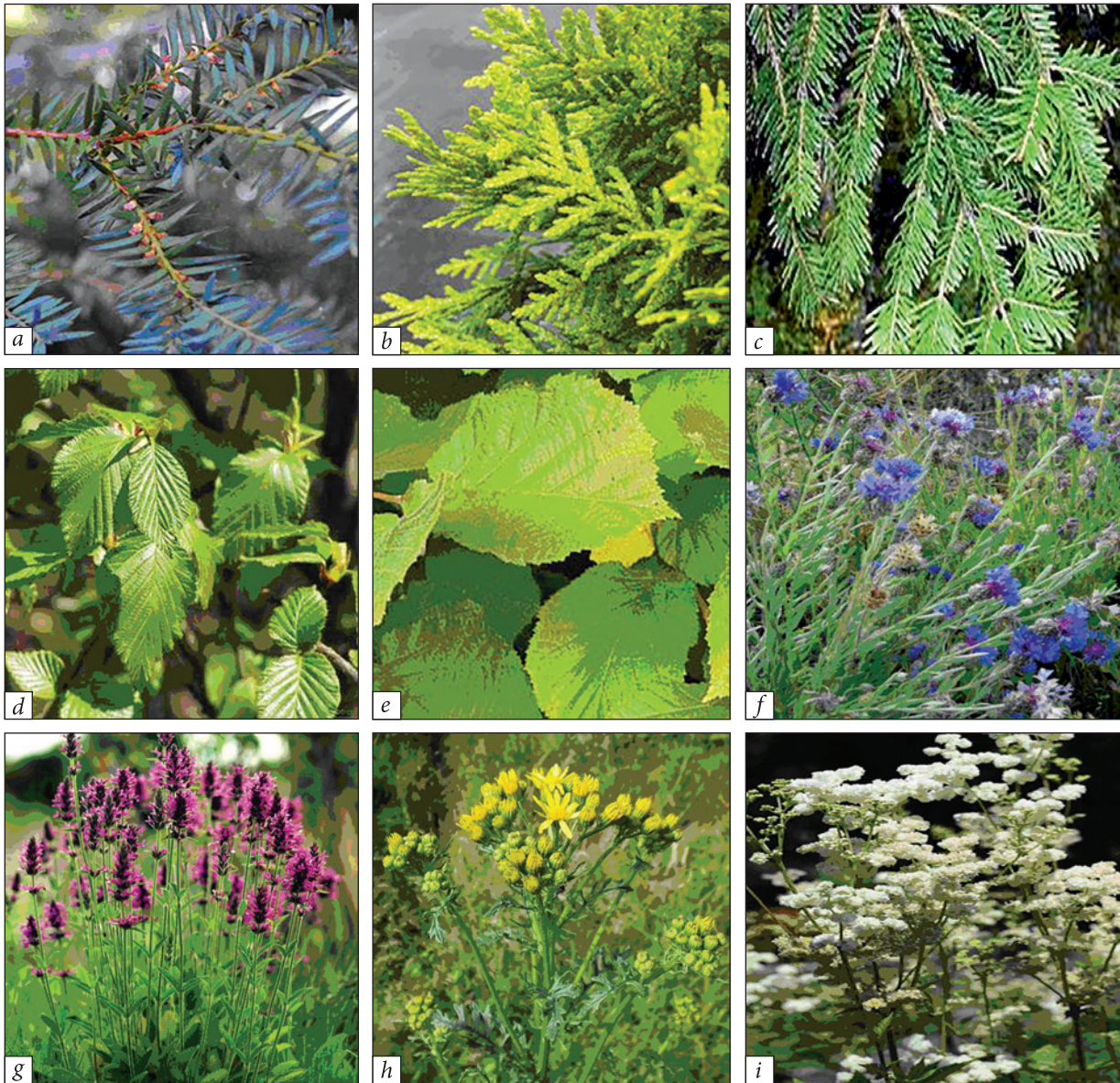


Рис. 5. Досліджені рослини: а — тис ягідний; б — туя; с — ялиця біла; d — вільха чорна; e — ліщина; f — волошка; g — буквиця; h — жовтозілля; i — таволга. Фото П.С. Папариги

Fig. 5. The studied plants: a — *Taxus baccata* L.; b — *Thuja occidentalis*; c — *Abies alba*; d — *Alnus glutinosa* (L.) P. Gaertn; e — *Corylus avellana* L.; f — *Centaurea jacea*; g — *Betonica officinalis* L.; h — *Senecio vulgaris* L.; i — *Filipendula ulmaria*. Author P.S. Paparyga

Thuja occidentalis — дерево заввишки до 20 м з пірамідальною кроною (у молодих дерев присутні короткі горизонтальні гілки, пізніше крона набуває яйцеподібної форми). У молодих рослин шпильки м'які, голчасті, у дорослих — лускоподібні, навхрест супротивні. Вміст фтору у шпильках та гілках становить 7—10 мг/кг (фоновий 8 мг/кг).

Abies alba — дерево заввишки 25—40 м. Стовбур циліндричний із тонкою, темно-сірою, дещо лускатою корою. Пагони довгі, гла-

денькі, сірі з двоядно розміщеними шпильками. Шпильки плоскі (20—30 мм завдовжки, 1,5—1,8 завширшки). Вміст фтору у шпильках та гілках — 7,5—10 мг/кг (фоновий — 8,1).

Листяні дерева сімейства березових. *Corylus avellana* L. — дерева, висотою 3—10 м, не утворюють єдиного стовбура, великі гілки розходяться у різні боки. Кора — темно-сіра з характерними сочевичками, листя круглої або овальної форми, доволі широке й велике (4—12 см завдовжки та 3,5—12 см завширш-

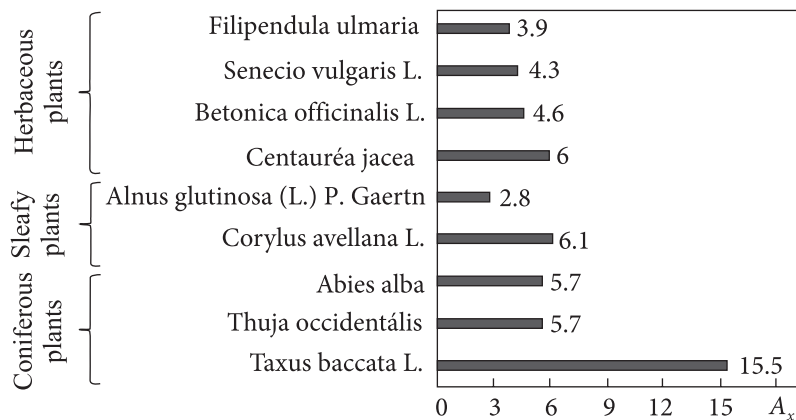


Рис. 6. Інтенсивність поглинання фтору різними типами рослин з ґрунту (A_x)

Fig. 6. Diagram of the intensity of fluoride absorption by different types of plants from the soil (A_x)

ки). Вміст фтору у гілках та листі становить 7,8—11,2 мг/кг (фоновий — 8,6 мг/кг).

Alnus glutinosa (L.) P. Gaertn — дерево до 35 м заввишки, з темно-бурою тріщинуватою корою. Гілки дугоподібно розходяться у різні боки, утворюючи оберненоконусоподібну крону. Листки — оберненояйцеподібні, широкі (завдовжки 7—16 см, завширшки 4—8 см), біля основи скошеносерцеподібні, нерівномірно зубчасті, на коротких черешках. Вміст фтору в гілках та листі становить 2,7—4,5 мг/кг (фоновий 3,9 мг/кг).

Трав'янисті рослини. *Betonica officinalis* L. — багаторічна трав'яниста рослина заввишки 30—60 см, з коротким кореневищем, яке щороку дає пучок листків з довгими черешками. Стебла висхідні, прямостоячі, мало розгалужені, чотиригранні. Листки великі, яйцеподібні, видовжені, по краю зарубчасті. Вміст фтору у листі та квітах становить 5,8—7,2 мг/кг (середній 6,5 мг/кг).

Centaurea jacea — однорічна трав'яниста рослина висотою 30—60 см. Стебло пряме, гіллясте, 30—70 см заввишки. Листки цілісні лінійні, цвіте в червні-липні, іноді упродовж усього літа. Вміст фтору у листі та квітах становить 7,4—9,3 мг/кг (фоновий 8,5 мг/кг).

Senecio vulgaris — багаторічна трав'яниста рослина. Листки еліптичні, розсічені, квітки жовті, листочки обгортки. Вміст фтору у листі та квітах становить 4,9—6,5 мг/кг (фоновий 6 мг/кг).

Filipendula ulmaria — багаторічна трав'яниста рослина. Стебло прямостояче, гіллясте, ребристе. Корінь мочкуватий, повзучий, листя загострене з п'ятьма частками. Вміст фтору у листі та квітах становить 4,9—6,3 мг/кг (фоновий — 5,5 мг/кг).

Будь-яке коливання вмісту макро- та мікроелементів у навколишньому середовищі, зокрема у ґрунті, може спричинити зміну в хімічному складі рослин. Деякі види рослин можуть виявляти вибірккову здатність накопичення одного або декількох біологічно активних елементів (Tandelov, 1997; Weinstein, Davison, 2003). Інтенсивність біологічного поглинання фтору з ґрунтів ми оцінили за допомогою емпіричного біогеохімічного показника — A_x (Perelman, 1989), що унаочнює діаграма (рис. 6).

Установлено, що шпильки і гілки тиса ягідного є концентраторами фтору: A_x 15,5, тобто у 2,7 разів вище за туя та ялицю білу, A_x яких становить 5,7. З листяних дерев — гілки і листя ліщини (A_x 6,1) вміщують у 2,2 рази більше фтору, ніж вільхи чорної. З трав'янистих рослин — листки і квіти волошки (A_x 6) вміщують у 1,5 рази більше фтору, ніж буквиця, жовтозілля і таволга. Ряди накопичення водорозчинного фтору трав'янистою рослинністю (від більшого до меншого) такі: волошка — буквиця — жовтозілля — таволга.

Ураховуючи всі типи рослин (наземну частину) можна побудувати ряди (від більшого до меншого) за біогеохімічним показником (A_x): тис ягідний (15,5) — ліщина (6,1) — волошка (6) — ялиця біла та туя (5) — буквиця (4,6) — жовтозілля (4,3) — таволга (3,9) — вільха чорна (2,8). Тобто на досліджуваній території найактивнішими концентраторами фтору є шпильки та гілки тису ягідного, а найменше накопичують фтор гілки та листя вільхи чорної (різниця становить 5,5 разів).

Виконане дослідження дало змогу визначити ступінь накопичення водорозчинного

фтору із ґрунтів наземними частинами різних типів рослин. Це вказує на можливість прогнозування ймовірного забруднення ґрунтів за індикаторними видами рослин. Наприклад, встановлено, що концентраторами фтору є шпильки та гілки тиса ягідного.

Висновки. Уперше визначено вміст водорозчинного фтору у ґрунтах і рослинності на території Карпатського біосферного заповідника. Проаналізовано вміст водорозчинного фтору на трьох площах (21 ділянка). Розраховано статистичні показники водорозчинного фтору у ґрунтах на площах, мг/кг: Ясинська 0,1—1,34 (фон 1,1); Рахівська 0,1—2,86 (фон 1,4); Богданська 1,34—1,9 (фон 1,6). Фоновий вміст водорозчинного фтору у ґрунтах становить 1,34 мг/кг. Визначено, що у ґрунтах ділянок, розташованих у зоні тектонічного порушення (с. Кваси) вміст фтору більший за фоновий (1,35—1,4 мг/кг), його надходження відбувається разом із мінеральними водами та газами. Виявлено, що максимальним є вміст водорозчинного фтору (1,6—2,6 мг/кг) у дерново-підзолистих ґрунтах (легко- і середньосуглинистих) Мармароського масиву. Це пов'язано з підвищеною вологістю та наявністю каолінітової складової глинистих мінералів, яка не зв'язує фтор у важкодоступні сполуки. Встановлено, що

не існує залежності між висотними поясами (передгірний, низькогірний, субальпійський) і вмістом водорозчинного фтору у ґрунтах, водночас виявлено слабку негативну залежність між крутизною схилів (пологі, круті, стрімчасті) та вмістом водорозчинного фтору у ґрунтах (чим менший кут нахилу, тим вищий вміст водорозчинного фтору).

Виявлено біогеохімічні властивості щодо водорозчинного фтору (за коефіцієнтом біологічного поглинання A_x) дев'яти видів рослин: хвойні вічнозелені (шпильки та гілки) — тис ягідний (*Taxus baccata* L.) — 15,5, туя (*Thuja*) — 5, ялиця біла (*Abies alba*) — 5; родини березових (гілки і листки) — ліщина (*Corylus avellana* L.) — 6,1, вільха чорна (*Alnus glutinosa* (L.) P. Gaertn.) — 2,8; трави (листки і квіти) — буквиця (*Betonica officinalis* L.) — 4,6, волошка (*Centaurea jacea*) — 6, жовтозілля (*Senecio vulgaris* L.) — 4,3, таволга (*Filipendula ulmaria*) — 3,9. Концентраторами водорозчинного фтору є шпильки та гілки тиса ягідного (*Taxus baccata* L.).

Виконане дослідження вмісту водорозчинного фтору у ґрунтах та рослинності КБЗ дало змогу визначити рослини-індикатори накопичення фтору. Результати слугуватимуть основою для подальших моніторингових еколого-геохімічних досліджень.

REFERENCES / ЛІТЕРАТУРА

- Gabovich, R.D. (1957), *Fluorine and its hygienic significance*, Medgiz, Moscow [in Russian].
[Габович, Р.Д. (1957), *Фтор и его гигиеническое значение*. Москва: Медгиз.]
- Zhovinsky, E.Ya. (1979), *Geochemistry of fluorine in sedimentary formations of the southwestern East European Platform*, Nauk. dumka, Kyiv [in Russian].
[Жовинский, Э.Я. (1979), *Геохимия фтора в осадочных формациях юго-запада Восточно-Европейской платформы*. Киев: Наук. думка.]
- Zhovinsky, E.Ya. and Kuraeva, I.V. (1987), *Geochemistry of fluorine (applied value)*, Nauk. dumka, Kyiv [in Russian].
[Жовинский, Э.Я., Кураева, И.В. (1987), *Геохимия фтора (прикладное значение)*. Киев: Наук. думка.]
- Konovaleenko, L.I., Vinyukov, O.O. and Bondareva, O.B. (2018), *Balanced nature management*, No. 3, Kyiv, pp. 73-81 [in Ukrainian]. <https://doi.org/10.33730/2310-4678.3.2018.190381>
[Коноваленко, Л.І., Вінюков, О.О., Бондарева, О.Б. (2018), *Збалансоване природокористування*. № 3. С. 73—81.]
- Kryuchenko, N.O. (2001), *Poshukova and Ecological Geochemistry*, No. 1, Kyiv, pp. 9-13 [in Russian].
[Крюченко, Н.О. (2001), *Пошукова та екологічна геохімія*. № 1. С. 9—13.]
- 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 [in Ukrainian].
[Крюченко, Н.О., Жовинський, Е.Я., Папарига, П.С. (2021). *Геохімічні аспекти моніторингових досліджень Карпатського біосферного заповідника*. Київ: ФОП Кравченко, Я.О.]
- 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 М-34-XXXVI (Хуст), Л-34-VI (Бая-Маре), М-35-XXXI (Надвірна), Л-35-I (Вишеу-Де-Сус), Карпатська серія. Поясн. записка*. Київ: УкрДГРІ.]

- Shnyukov, E.F., Shestopalov, V.M. and Yakovlev, E.A. (1993), *Ecological geology of Ukraine*, Nauk. dumka, Kyiv [in Russian].
- [Шнюков, Е.Ф., Шестопалов, В.М., Яковлев, Е.А. (1993), *Экологическая геология Украины*. Киев: Наук. думка.]
- Sushchik, Yu.Ya. (1978), *Geochemistry of the hypergenesis zone of the Ukrainian Carpathians*, Nauk. dumka, Kyiv [in Russian].
- [Сущик, Ю.Я. (1978), *Геохимия зоны гипергенеза Украинских Карпат*. Киев: Наук. думка.]
- Murray, F. (1984), *Environmental Pollution. Ser. B, Chemical and Physical*, Vol. 7, Iss. 2, pp. 83-95. [https://doi.org/10.1016/0143-148X\(84\)90010-7](https://doi.org/10.1016/0143-148X(84)90010-7)
- Perelman, A.I. (1989), *Geochemistry*, Higher School, Moscow [in Russian].
- [Перельман, А.И. (1989), *Геохимия*. Москва: Высш. школа.]
- Rudenko, L.G. et al. (2008), *Natsionalnyi atlas Ukrainy*, GNPP Kartografiya, Kyiv [in Ukrainian].
- [Руденко, Л.Г. та ін. (2008), *Національний атлас України*. Київ: ГНПП Картографія.]
- Tandelov, Yu.P. (1997), *Fluorine in the soil-plant system*, Moscow St. Univ., Moscow [in Russian].
- [Танделов, Ю.П. (1997), *Фтор в системе почва — растение*. Москва: МГУ.]
- Trygub, V.I. (2014), *Visnyk Odesa Nat. Univ., Geograph. and Geolog. Sci.*, Vol. 19, Iss. 4, pp. 77-86 [in Ukrainian]. http://nbuv.gov.ua/UJRN/Vonu_geo_2014_19_4_9
- [Тригуб, В.І. (2014), *Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Сер. Географ. та геолог. науки*. **19**, Вип. 4. С. 77—86.]
- Vlasyuk, P.A. (1969), *Biological elements in plant life*, Nauk. dumka, Kyiv [in Russian].
- [Власюк, П.А. (1969), *Биологические элементы в жизнедеятельности растений*. Киев: Наук. думка.]
- Weinstein, L.H. and Davison, A.W. (2003), in: *Fluorides in the environment: effects on plants and animals*, Publ. CAB, pp. 21-55. <https://doi.org/10.1079/9780851996837.0021>

Received 21.04.2024

N.O. Kryuchenko¹, DrSc (Geology), Prof., Head of Department

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

E.Ya. Zhovinsky¹, 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. Paparyga², 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

FEATURES OF THE ACCUMULATION OF WATER-SOLUBLE FLUORIDE IN THE SOILS AND PLANTS OF THE CARPATHIAN BIOSPHERE RESERVE

The results of research on the content of water-soluble fluorine in the soils and vegetation of the Carpathian Biosphere Reserve (KBR) are presented. Analyzes were performed using a spectrometric spectrometer with alizarin-complexone on a Specol 11 spectrophotometer. Based on the results of statistical processing of the analysis, the limits and background content of water-soluble fluorine were established in soils on the plots: Yasynska — 0.1—1.34 mg/kg (background — 1.1 mg/kg); Rakhivska — 0.1—2.86 mg/kg (background — 1.4 mg/kg); Bohdanska — 1.34—1.9 mg/kg, (background — 1.6 mg/kg) (total background content — 1.34 mg/kg). It was determined that in the soils of the areas located in the zone of tectonic disturbance (v. Kvasy) the content of fluorine is greater than the background (1.35—1.4 mg/kg), its intake occurs together with mineral waters and gases. It was found that the maximum content of water-soluble fluorine (1.6—2.6 mg/kg) in in sod-podzolic soils (light and medium loamy) of the Marmaros massif, which is associated with increased humidity and the presence of kaolinite component of clay minerals, which does not bind fluorine into hard-to-reach compounds, subalpine) and the content of water-soluble fluorine in soils, at the same time, a weak negative relationship between the steepness of slopes (gentle, steep, precipitous) and the content of water-soluble fluorine in soils (the lower the steepness of the slope, the higher the content of water-soluble fluorine) was found. Biogeochemical properties for water-soluble fluorine (according to the biological absorption coefficient, A_x) of nine types of plants were established: evergreen conifers (pins and branches) — *Taxus baccata* L. — 15.5; *Thuja* — 5, *Abies alba* — 5; birch family (branches and leaves) — *Corylus avellana* L. — 6.1, *Alnus glutinosa* (L.) P. Gaertn — 2.8; grasses (leaves and flowers) — *Betonica officinalis* L. — 4.6, *Centaurea jacea* — 6, *Senecio vulgaris* L. — 4.3, *Filipendula ulmaria* — 3.9. The concentrator of water-soluble fluorine is the pins and branches of the *Taxus baccata* L.

Keywords: water-soluble fluoride, soils, plants, altitudinal zones, steepness of slopes, Carpathian Biosphere Reserve.