

<https://doi.org/10.15407/mineraljournal.44.01.056>
УДК 550.42(477.87)

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

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України
03142, м. Київ, Україна, пр-т Акад. Палладіна, 34

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

Е.Я. Жовинський, д-р геол.-мін. наук, чл.-кор. НАН України, проф., гол. наук. співроб.

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України
03142, м. Київ, Україна, пр-т Акад. Палладіна, 34

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

П.С. Папарига, канд. геол. наук, старш. наук. співроб. зав. лаб.

Карпатський біосферний заповідник

Міністерство захисту довкілля та природних ресурсів України
90600, м. Рахів, Україна, вул. Красне Плесо, 77

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

ЕКОЛОГО-ГЕОХІМІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ГОЛОВНИХ РІЧОК УГОЛЬСЬКО-ШИРОКОЛУЖАНСЬКОГО МАСИВУ КАРПАТСЬКОГО БІОСФЕРНОГО ЗАПОВІДНИКА

Представлено результати досліджень хімічного складу вод гірських річок та їхніх притоків Угольсько-Широколужанського заповідного масиву Карпатського біосферного заповідника — річки Велика Уголька та її лівої притоки — потік Кам'янський; річки Мала Уголька та її правої притоки — потік Вежанський; р. Лужанка та її лівої притоки — потік Воняча Зворина. За результатами статистичної обробки результатів аналізу хімічного складу вод встановлено середній вміст компонентів сольового складу — SO_4^{2-} , Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- , $\text{Na}^+ + \text{K}^+$, а також мінералізація та значення рН. За результатами багаторічних досліджень (2003—2019 роки) визначено іонний склад вод та виявлено подібність річок Велика і Мала Уголька (гідрокарбонатні кальцієві води) і відмінність р. Лужанка (гідрокарбонатні натрієві води). Головною різницею складу вод р. Лужанка є малий вміст магнію і кальцію, за підвищеного вмісту натрію і калію; значення рН становить 7,04, тоді як у інших річках — 7,1—7,5. Отримано пряму залежність між HCO_3^- та мінералізацією (від найменшого до найбільшого): р. Лужанка — р. Велика Уголька — р. Мала Уголька. Виокремлено природні фактори формування хімічного складу вод — склад гірських порід та атмосферних опадів (снігу), клімат та рельєф. Виявлено, що основним фактором, що впливає на формування вод річок — є склад гірських порід: фліш з переважанням пісковика (р. Лужанка), фліш з переважанням вапняку (р.р. Велика і Мала Уголька). Згідно з нормативами для питної води встановлено недостатній вміст кальцію і магнію (р. Лужанка) та у всіх річках — сульфатів, хлоридів, натрію. Надано рекомендації населенню щодо поповнення раціону макроелементами, яких не вистачає для фізіологічних потреб організму в разі використання річкових вод як питних.

Ключові слова: Угольсько-Широколужанський масив, макрокомпоненти, сольовий склад вод, головні річки, підстилаючі породи, екологічний фактор.

Цитування: Крюченко Н.О., Жовинський Е.Я., Папарига П.С. Еколого-геохімічні особливості головних річок Угольсько-Широколужанського масиву Карпатського біосферного заповідника. *Мінерал. журн.* 2022. 44, № 1. С. 56—70. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.44.01.056>

Вступ. Головні ріки (Велика і Мала Угольки та Лужанка) Угольсько-Широколужанського масиву Карпатського біосферного заповідника (КБЗ) беруть свій початок на горі Менчул та полонині Красна. Ці річки викликають інтерес у фахівців з гідрохімії, геохімії, екології, оскільки їхні водозбірні басейни, аж до місць відбору проб, знаходяться у заповідній зоні пралісових екосистем. У природних водах солі наявні здебільшого у вигляді іонів, де переважають три аніона (HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-}) і чотири катіона (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+), яким і приділено основну увагу досліджень.

Сольовий склад є базовим показником для характеристики умов функціонування водних екосистем, тому важливо мати уяву про формування хімічного складу вод. З цією метою ми виокремили дві групи факторів: прямі, що безпосередньо впливають на воду, — склад гірських порід та атмосферних опадів (снігу); та непрямі — клімат, рельєф [1]. Вплив господарської діяльності людини не розглядався, тому що територія досліджень знаходиться у абсолютній заповідній зоні, де сконцентрована найбільша за площею у Європі ділянка букових пралісів та заборонена будь-яка діяльність, окрім науково-дослідної. Проте дана територія може піддаватися деякому техногенному впливу шляхом транскордонних перенесень забруднювальних речовин повітряними течіями.

Важливо не тільки дослідити формування вод, а і визначити їхні екологічні особливості в сенсі впливу сольового складу на людину під час вживання вод як питних. Цьому і присвячено дослідження еколого-геохімічних особливостей елементного складу вод. Вони є основою у ході встановлення ступеня забруднення річок заповідної території Закарпаття.

Головною метою здійсненого дослідження було виявлення особливостей формування макрокомпонентного складу (SO_4^{2-} , Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- , Na^+ + K^+ , мінералізації та рН) головних річок Угольсько-Широколужанського заповідного масиву КБЗ (Велика Уголька, Мала Уголька, Лужанка та їхніх приток) та його вплив на здоров'я населення.

Об'єктом дослідження є води річок Угольсько-Широколужанського заповідного масиву КБЗ (Велика Уголька, Мала Уголька, Лужанка та їхніх приток).

Предметом дослідження є сольовий склад — SO_4^{2-} , Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- , Na^+ + K^+ , мінералізація та рН головних річок Угольсько-Широколужанського заповідного масиву КБЗ (Велика Уголька, Мала Уголька, Лужанка та їхніх приток), також фізіологічна повноцінність вод як питних.

Історія дослідження головних водотоків Угольсько-Широколужанського масиву КБЗ.

Моніторинг гідрохімічного складу води у головних водотоках Угольсько-Широколужанського масиву Карпатського біосферного заповідника науковим відділом установи започатковано 2002 р. одночасно із створенням гідрохімічної лабораторії. У подальшому, починаючи з 2006 р. структурним підрозділом наукового відділу КБЗ започатковані систематичні спостереження за гідрохімічним станом атмосферних опадів (снігу) [2]. Далі до вивчення мікрокомпонентного складу снігу долучились науковці Інституту геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семченка НАН України [3, 4].

Найвивченішими є гідрохімічні параметри води у водотоках верхнього басейну Тиси в межах території КБЗ та проведено екологічну оцінку її якості за середньорічними показниками [5]. З'ясовано, що водотоки є еталоном під час проведення подібних досліджень на антропогенно порушених територіях Карпат.

Методика досліджень. У ході проведення досліджень автори використали матеріали власних напрацювань щодо хімічного складу поверхневих вод та атмосферних опадів (снігу) території Угольсько-Широколужанського масиву; проаналізували картографічні матеріали (карта ґрунтів, гідрологічні параметри, геологічна карта) [6, 7]. Застосували комплексний системний підхід для створення загального стану формування хімічного складу головних водотоків цього масиву — річки Велика Уголька та її лівої притоки — потік Кам'янський; річки Мала Уголька та її правої притоки — потік Вежанський; р. Лужанка та її лівої притоки — потік Воняча Зворина.

Всі проби відібрано у передгір'ї до висоти 600 м (рис. 1) на шести ділянках: р. Мала Уголька — 70—80 м до злиття з потоком Вежанський; р. Велика Уголька — 50—60 м до злиття з потоком Кам'янський; р. Лужанка — 50—70 м до злиття з потоком Воняча Зворина.

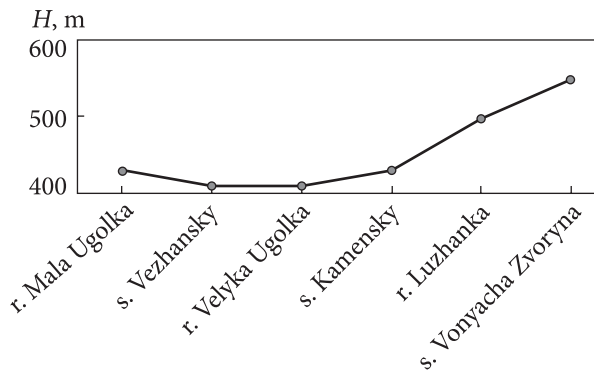


Рис. 1. Графік відбору проб води з річок за висотним рівнем

Fig. 1. The schedule of selection of water samples from rivers at a high level

Проби води проаналізовано в хімічній лабораторії КБЗ: на вміст головних іонів соляного складу — SO_4^{2-} , Cl^- , Ca^{2+} (мг/дм^3); загальну жорсткість (мг-екв/дм^3) за стандартними методиками [8, 9]. Загальна жорсткість та Ca^{2+} визначались за допомогою комплексометричного методу, титруванням трилоном Б, хлориди — аргентометричним титруванням із застосуванням хромату калію як індикатора (згідно базових методик). Визначення сульфатів здійснили за допомогою турбідиметричного методу в кислому середовищі з допомогою гліколевого реагенту. Іони Mg^{2+} , HCO_3^- , Na^+ + K^+ визначались за допомогою розрахункового методу (мг/дм^3). Загальна мінералізація (мг/дм^3), визначалась як сума головних іонів хімічного складу води, а саме: SO_4^{2-} , Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- , Na^+ + K^+ . Показник рН (активна реакція води) — за допомогою електрометричного методу та

приладу рН-150. Всі прилади, що використовувались під час аналізування, пройшли державну повірку. Статистичні розрахунки виконано за допомогою програми *Statistica 10*.

Природні умови території досліджень. Угольсько-Широколужанський масив КБЗ розташований у межах Тячівського району Закарпатської обл., на південних схилах г. Менчул (1501 м) та на південних і південно-західних схилах полонини Красна (1568 м) на висоті 400—1600 м над рівнем моря, загальна площа масиву — 15580 га [9].

Клімат району теплий, помірний і вологий у передгір'ї; прохолодний і дуже вологий на високогір'ї. Середньомісячна температура січня становить $+4,5$ °С, липня — $+17,2$ °С, середньорічна — $+7,1$ °С, середньорічна кількість опадів — 1390 мм. Полонинський хребет є потужним бар'єром на шляху холодних північних і північно-східних повітряних течій. Панівні західні та північно-західні вітри приносять з Атлантичного океану вологе повітря, яке впливає на формування мікроклімату території [10]. Загальний нахил досліджуваної території — південний.

Характеристика водотоків. Головними водотоками Угольсько-Широколужанського масиву КБЗ є річки Велика, Мала Уголька та р. Лужанка (рис. 2). Вони є притоками річок Тересви та Терєблі, які, насамперед, є правими притоками р. Тиса — головної водної артерії Закарпаття.

Нами проаналізовано хімічний склад р. Велика Уголька та її лівої притоки — потоку Кам'янський; р. Мала Уголька та її правої притоки — потоку Вежанський; р. Лужанка

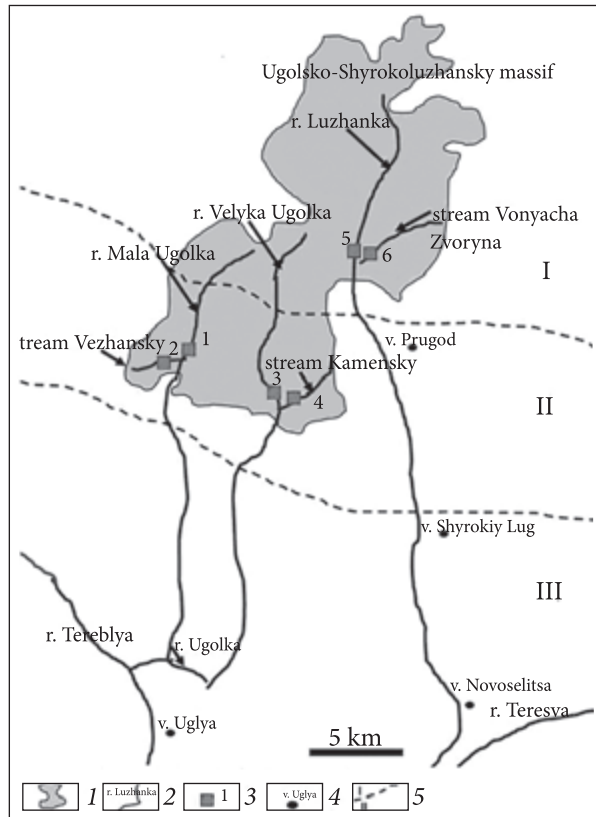


Рис. 2. Фотографія головних річок Угольсько-Широколужанського масиву Карпатського біосферного заповідника (КБЗ): а — р. Лужанка, б — р. Велика Уголька (витік річки), с — Мала Уголька

Fig. 2. Photograph of the main rivers of the Ugolsk-Shyrokoluzhansk massif of the Carpathian Biosphere Reserve (CBR): a — Luzhanka river, b — Velyka Ugolka river (source of the river), c — Mala Ugolka river

Рис. 3. Схема розташування головних річок Угольсько-Широколужанського масиву КБЗ з елементами структурно-фаціального районування: 1 — Угольсько-Широколужанський масив, 2 — річки та їхня назва, 3 — ділянки досліджень та їхній номер (1 — р. Мала Уголька, 2 — потік Везжанський, 3 — р. Велика Уголька, 4 — потік Кам'янський, 5 — р. Лужанка, 6 — потік Воняча Зворина), 4 — населені пункти та їхня назва, 5 — структурно-фаціальні зони та їхній номер. I — Поркулецький покрив (фліш, аргіліти, мергелі, пісковики, алевроліти), II — Монастирський покрив (конгломерати, мергелі, пісковики, аргіліти з гравелітами, вапняками, алевролітами); III — Закарпатський внутрішній прогин

Fig. 3. Scheme of the location of the main rivers of the Ugolsk-Shyrokoluzhansk massif CBR with elements of structural-facies zoning: 1 — Ugolsk-Shyrokoluzhansk massif, 2 — rivers and their names, 3 — research sites and their number (1 — Mala Ugolka riv., 2 — stream Vezhansky, 3 — Veluka Ugolka riv., 4 — stream Kamensky, 5 — Luzhanka riv., 6 — stream Vonyacha Zvoryna), 4 — villages and their names, 5 — structural-facies zones and their number: I — Porkuletsk layer (flysch, mudstones, marls, sandstones, siltstones), II — Monastyretsk layer (conglomerates, marl, sandstones, mudstones with gravelstones, limestones, siltstones), III — Transcarpathian inner trough



та її лівої притоки — потоку Воняча Зворина (рис. 3). Варто зазначити, що з місця витоку річок до місць взяття проб немає населених пунктів, тобто прямий антропогенний вплив відсутній.

Річка Велика Уголька бере початок на південних схилах г. Менчул (Полонинський хребет), її загальна довжина — 27 км, площа водозбірного басейну — 159 км² (впадає до р. Теребля). Долина V-подібна, ширина — 20—70 м, зрідка до 100—150 м [10]. Річище слабозвивисте, багато порожистих ділянок, іноді наявні невеликі водоспади, загальний ухил річки 42 м/км. Живлення мішане, з переважанням дощового, льодостав триває від грудня до середини березня.

Річка Мала Уголька бере початок на південно-західних схилах г. Менчул, і є правою притокою р. Велика Уголька, її загальна довжина — 21,1 км, площа водозбірного басейну — 51,1 км², загальний ухил річки — 48 м/км [10]. Річка типово гірська, зі швидкою течією і кам'янистим дном. Долина вузька, у верхній та середній течії V-подібна, заліснена, річище слабозвивисте. Водонесними породами є прошарки пісковиків, а та-

кож тріщинуваті породи. Дебіти джерел — 0,001—0,4 дм³/с, води безнапірні, гідрокарбонатно-кальцієві або кальцій-магнієві. Загальна мінералізація 0,08—0,2 г/дм³, жорсткість 1,0—4,4 мг-екв/дм³ [6].

Річка Лужанка бере початок на південно-західних схилах, полонини Красна (Полонинський хребет), у районі с. Нересниця та впадає у р. Тересву. Її загальна довжина 34 км, площа водозбірного басейну — 150 км², долина V-подібна, ширина річки — від 10 до 200—400 м [10]. Річище помірно звивисте, на деяких ділянках розгалужене, трапляються порожисті місця. Біля витоку ширина річища 1—2 м, у пониззі — до 60 м, ухил річки 31 м/км. Живлення мішане, з переважанням дощового. Замерзає у середині грудня, скресає до середини березня.

Підстелювальними породами річищ річок Лужанка та потік Воняча Зворина є товщі карпатського флішу [11, 12]. Численні джерела мають дебіт 0,1—3,5 дм³/с, води прісні, м'які з мінералізацією 0,1—0,3 г/дм³, гідрокарбонатно-натрієві та гідрокарбонатно-кальцієві з загальною жорсткістю 1—3 мг-екв/дм³. Водночас, з пісковиковими верствами даного

комплексу пов'язані виходи мінеральних вод. Вміст вуглекислоти у водах — 0,6—1,7 г/дм³, мінералізація 0,4—3,4 г/дм³, відзначаються сірководень 1—2 мг/дм³ та залізо — до 8 мг/дм³ [6].

Підсумовуючи наведене, можна вважати, що водотоки є типово гірськими, зі швидкою течією і кам'янистим дном. Долини їхні вузькі, у верхній та середній течії V-подібні, заліснені, живлення переважно атмосферне.

Результати та обговорення. Завдяки статистичному аналізу даних визначено максимальні, мінімальні та середні (медіанні) значення макрокомпонентного складу вод (табл. 1).

Іон HCO_3^- — основний компонент соляного складу вод, його джерелом є вапняки і доломіти. Розчиняючись у воді, збагачені на CO_2 , вони насичують воду іонами Ca^{2+} і HCO_3^- . У водах досліджуваних річок вміст HCO_3^- невеликий і становить 57—27 мг/дм³.

Кальцій переважає серед катіонів, його іони утворюють важкорозчинні сполуки — карбонати, які випадають в осад. У воді кальцій діє як відновник, утворюючи гідроксид кальцію $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Основним джерелом надходження кальцію у воду є його вимивання з вапняків і доломіту [13]. Через надходження снігових і дощових вод з низьким вмістом кальцію, його концентрація у воді падає і становить 16—19 мг/дм³, тоді як за відсутності опадів — 40—50 мг/дм³.

Магній надходить у воду під час вивітрювання доломіту. Сульфати потрапляють у води у ході вивітрювання гірських порід і

окиснення сульфідів та утворюють малорозчинні сульфати кальцію (CaSO_4), які осідають на дно річок і обмежують їхню розчинність [14]. Також вони у незначних концентраціях накопичуються у річках в процесі відмирання організмів і окиснення наземних і водних речовин рослинного і тваринного походження.

Основним джерелом натрію в природних водах є поклади солі NaCl , що утворилися на місці древніх морів. Калій трапляється у водах рідше, адже він краще поглинається ґрунтом і витягується рослинами.

Іонний склад досліджуваних вод знаходиться у межах, мг/дм³: HCO_3^- 50,8—177, Ca^{2+} 16,4—42,1, Mg^{2+} 0,5—11, SO_4^{2-} 6,8—23, $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ 0,3—11,8, Cl^- 1,6—10,1, мінералізація 77,5—265; рН — 6,2—9,12; жорсткість 0,95—2,9 мг-екв/дм³. Аналізуючи макрокомпонентний склад річок (медіанний), можна виявити особливості — подібність (за сольовим складом, значенням рН, мінералізацією) річок Велика і Мала Уголька і відмінність р. Лужанка. Головною різницею складу р. Лужанка є малий вміст хлоридів, магнію, кальцію, гідрокарбонатів та невелика мінералізація, за підвищеного вмісту натрію і калію; рН становить 7,04, тоді як у інших річках — 7,1—7,5 (рис. 4).

За результатами багаторічних досліджень виявлено, що мінералізація вод залежить від сезону року. У пік весняної повені (березень-квітень) мінералізація води знижується внас-

Таблиця 1. Статистичний аналіз розподілу показників макрокомпонентного складу вод основних річок Угольсько-Широколужанського масиву КБЗ
Table 1. Statistical analysis of the distribution of macrocomponent composition of the waters of the main rivers of the Ugolsk-Shyrokoluzhansk massif CBR

Показник	р. Велика Уголька			р. Мала Уголька			р. Лужанка		
	med	max	min	med	max	min	med	max	min
рН	7,14	8,06	6,42	7,5	9,12	6,5	7,02	7,7	6,2
Жорсткість, мг-екв/дм ³	1,85	3,0	0,95	2,1	3,35	1,05	1,58	2,90	1,13
	мг/дм ³								
Ca^{2+}	30,3	42,0	17,0	33,6	51,1	16,4	25,8	42,1	18,6
Mg^{2+}	4,1	11,0	1,2	4,2	10,0	0,5	3,5	9,7	2,1
$\text{Na}^+ + \text{K}^+$	5,1	10,0	1,0	5	13,0	0,3	6,7	11,8	4,0
HCO_3^-	107,3	177,0	50,8	113,6	179,6	57,1	90,1	164,9	63,4
Cl^-	3,1	10,1	1,6	2,7	7,9	1,6	2,2	7,9	1,8
SO_4^{2-}	10,5	23,0	6,8	12,6	20,1	4,1	12,7	21,5	8,6
Загальна мінералізація	160,5	265,0	77,5	179,4	264,0	87,9	142	258,0	100,0

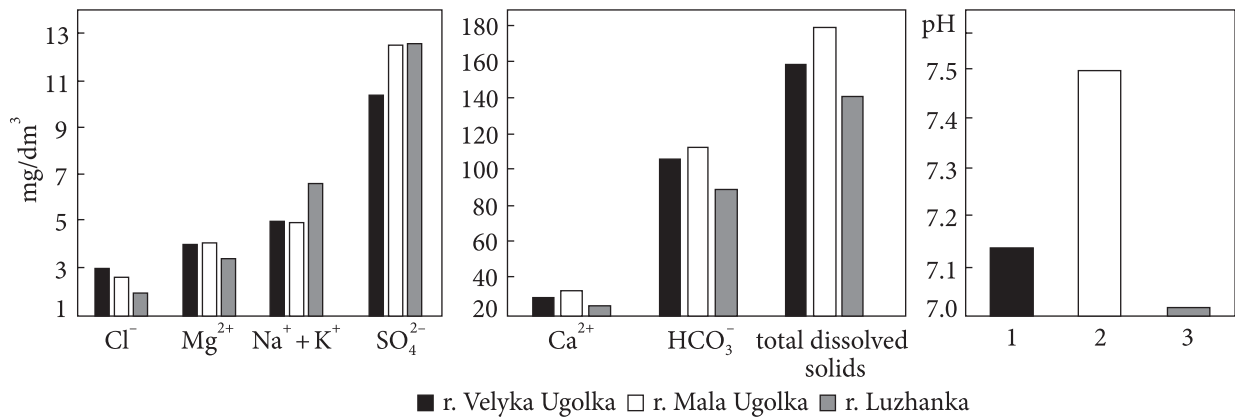


Рис. 4. Діаграма вмісту макрокомпонентів у водах річок Угольсько-Широколужанського масиву КБЗ
 Fig. 4. Diagram of the content of macrocomponents in the waters of the rivers of the Ugolsk-Shyrokoluzhansk massif CBR

лідок надходження снігових вод і становить 91—126 мг/дм³ (р. Лужанка) та 141—170 мг/дм³ (р.р. Велика і Мала Уголька). У травні-червні вміст солей підвищується до 170—220 мг/дм³ (р.р. Велика і Мала Уголька) та 130—175 мг/дм³ (р. Лужанка). Найменші значення мінералізації спостерігаються також в теплий період року під час дощів, коли відбувається розведення річкової води.

Зважаючи на те, що води річок відносять до гідрокарбонатного типу, побудовано графіки залежності цього показника від мінералізації. Для цього проаналізовано результати досліджень HCO₃⁻ і мінералізації у березні-квітні 2011—2021 рр. (рис. 5).

Найпростішим способом апроксимації є лінії тренда, які дають змогу прогнозувати дані, а коефіцієнт детермінації (R^2) вказує на якість моделі. Цей показник для р.р. Лужанка і Мала Уголька має однакову величину — 0,9. Відомо, що чим ближче коефіцієнт детермінації до 1, тим більше лінія тренда відповідає дійсності [15]. Стосовно р. Велика Уголька, де коефіцієнт детермінації становить 0,7, можна припустити, що в моделі не враховано деякі вагомні чинники, передовсім, техногенний вплив.

Побудувавши графіки залежностей вмісту гідрокарбонатів та мінералізації вод (вісь x — мінералізація, y — HCO₃⁻), отримано такі рівняння: $y = 0,694x - 7,3038$ (р. Лужанка); $y = 0,7166x - 7,1907$ (р. Велика Уголька), $y = 0,6611x + 3,0361$ (р. Мала Уголька). Тобто, на основі багаторічного моніторингу можна визначити прогнозний вміст HCO₃⁻ за вста-

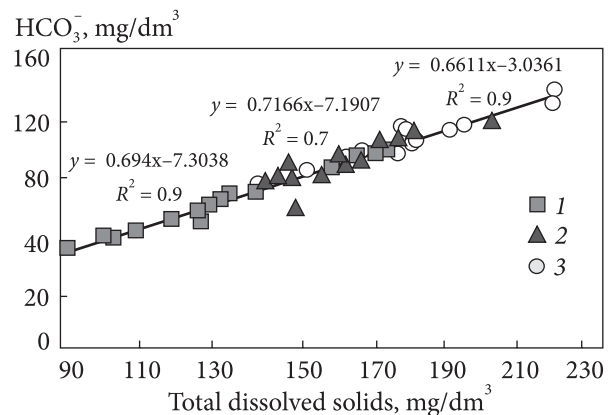


Рис. 5. Графік залежності між мінералізацією та HCO₃⁻ у водах річок: 1 — Лужанка, 2 — Велика Уголька, 3 — Мала Уголька

Fig. 5. Graph of dependence between total dissolved solids and HCO₃⁻ in river waters: 1 — Luzhanka river, 2 — Velyka Ugolka river, 3 — Mala Ugolka river

новленої мінералізації; чи мінералізацію за визначеного значення вмісту HCO₃⁻ для березня-квітня місяців. Виходячи з графіка залежності, ми маємо чітку градацію за вмістом HCO₃⁻ та мінералізацією (від найменшого до найбільшого): р. Лужанка — р. Велика Уголька — р. Мала Уголька.

З метою виявлення подібності річок та їхніх приток проведено обробку щодо макрокомпонентного складу (рис. 6).

Наявно, що у притоках р.р. Велика і Мала Уголька мінералізація, вміст гідрокарбонатів, кальцію, магнію, натрію та калію більше, ніж у річках, тоді як у притоці р. Лужанка — менше.

Потік Воняча Зворина є лівою притокою р. Лужанка. Ця вода має дуже слабкий специ-

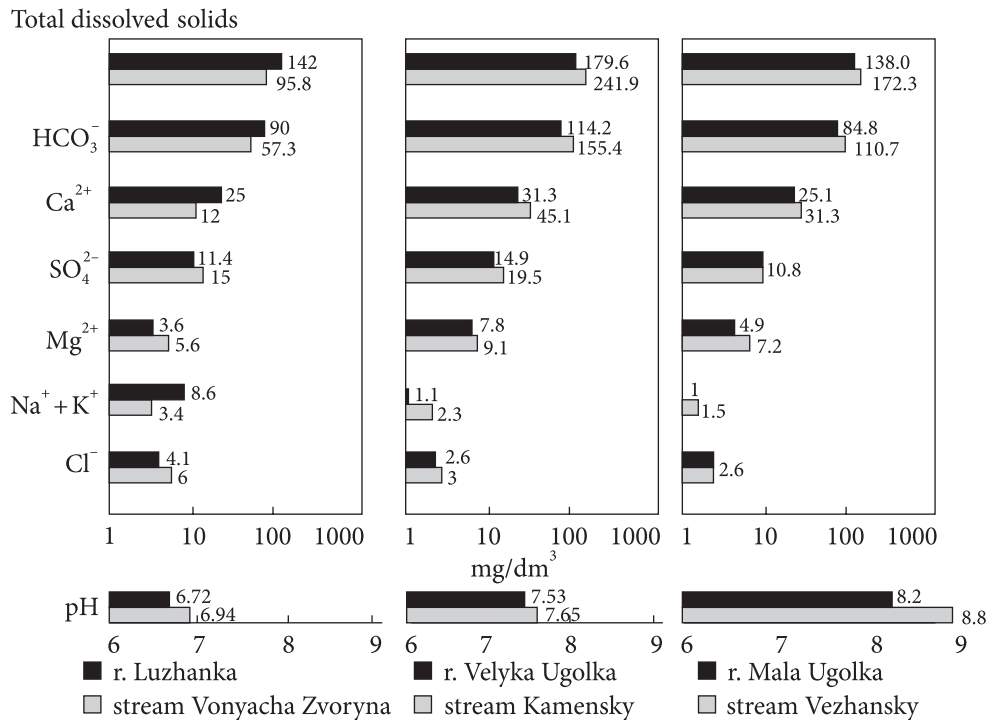


Рис. 6. Діаграма вмісту (медіана) макрокомпонентів основних річок та їхніх приток Угольсько-Широколужанського масиву КБЗ

Fig. 6. Diagram of the content (median) of the macrocomponents of the main rivers and their tributaries Ugolsk-Shyrokoluzhansk massif CBR

фічний запах (тухлого яйця), що вказує на наявність в ній сірководню. Потік протікає по заболоченій місцевості, що і впливає на склад води. Мінералізація вод помітно менше, ніж в розглянутих притоках і річках. У катіонному складі води потоку Воляча Звора значно зростає частка іонів натрію і магнію, а в аніонному — посилюється частка іонів хлору і сульфату. Цей факт пов'язаний зі зворотною залежністю між мінералізацією вод та інтенсивністю водообміну.

Для визначення джерел постачання макрокомпонентів проаналізовано природні фактори, що впливають на формування хімічного складу вод, одним з яких є склад гірських порід. Геологічний фундамент масиву складений потужними шарами флішу.

Для Угольської ділянки масиву (р.р. Велика та Мала Уголька) характерна наявність великих блоків вапняку з добре розвинутими карстовими утвореннями, висота деяких вапнякових скель сягає 70 м. Річище складає Поркулецький покрив, складений темно-сірими алевролітами, аргілітами із лінзами і включеннями вапняків На вапняках утво-

рилися щебеністі, а в долинах річок — дернові, іноді глеєві ґрунти.

Щодо р. Лужанка — основою підстелювальних порід є крейдово-міоценовий фліш Кросненської зони (прошарки аргілітів, алевролітів, пісковіку). Ґрунти — світло-бурі середньо-суглинисті та темно-бурі лісові.

Тобто, підстелювальні породи річок різні — фліш з переважанням пісковіку (р. Лужанка), фліш з переважанням вапняку (р.р. Велика і Мала Уголька). Зважаючи на різний склад підстелювальних порід річок, проведено аналіз вмісту Ca, Mg, K, Na, S, Cl у осадових породах [13, 16] — глини та сланці, пісковіки, карбонатні породи (рис. 7).

Глинисті мінерали, переважно, гідролітичного типу з домішкою частинок кварцу, слюди, польового шпату. Породоутворювальними мінералами пісковіків є кварц, польові шпати, слюда, карбонатних порід — кальцит, доломіт (переважно).

Виявлено таку тенденцію накопичення елементів осадовими породами: глини, сланці та пісковіки — Ca > K > Mg > Na > S > Cl; карбонатні породи — Ca > K > Mg > S > Na >

> Cl. Однак, кількісний вміст елементів має суттєві відмінності. Так, елементний склад карбонатів (медіанне значення, %): Ca — 30,2, Mg — 4,7; K — 27, Na — 0,04; S — 0,12, Cl — 0,015; пісковиків: Ca — 3,9, Mg — 0,7; K — 1, Na — 0,33; S — 0,02, Cl — 0,001. Перевищення вмісту елементів у вапняку відносно пісковиків становить — для Ca, Mg, S — у 5—8 разів, Cl та K — у 15—25 разів. Вміст Na, навпаки, більше у пісковиках у 12 разів. Тобто, карбонатні породи (відносно пісковиків) насичені Ca, Mg, K, S, Cl та збіднені на Na.

Відомо, що мінімальна швидкість розчинення вапняку становить 1,8—5 мм/рік [17]. У природних умовах гідрокарбонат кальцію утворюється під час взаємодії розчиненого в природній воді вуглекислого газу з вапняками: $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$. Завдяки цій реакції та розчинності гідрокарбонату у воді відбувається постійне переміщення карбонатів у природі. Просочуючись крізь ґрунт і шари вапняку, природні води, які завжди містять розчинний вуглекислий газ, розчиняють карбонати кальцію і виносять його у вигляді гідрокарбонату в річки. Незважаючи на невелику швидкість процесу, хімічна абразія призводить до насичення вод карбонатами. Окрім того, розчинність карбонатів активно відбувається за рН понад 8,3 [18]. З огляду на те, що у водах р. Мала Уголька показник рН знаходиться в межах 7,5—9,17, відбувається насичення вод іонами HCO_3^- .

Склад атмосферних опадів теж є прямим фактором формування хімічного складу річкових вод. Живлення річок відбувається за рахунок атмосферних опадів, найактивніше у період танення снігового покриву гірських вершин. Нами відібрано проби снігу та проаналізовано їхній хімічний склад. Річки беруть початок на схилах г. Менчул — р.р. Велика і Мала Уголька та на схилах полонини Красна — р. Лужанка (відстань між горами — 5 км). Проби снігу у горах відібрано у березні, що передбачає однорідність дослідження. Снігові води є гідрокарбонатно-натрієвими. Панівна роль належить гідрокарбонатам, значення рН 5,2—5,4. Статистична обробка проб дала змогу встановити подібність макрокомпонентного складу проб снігу з гірських вершин досліджуваного ре-

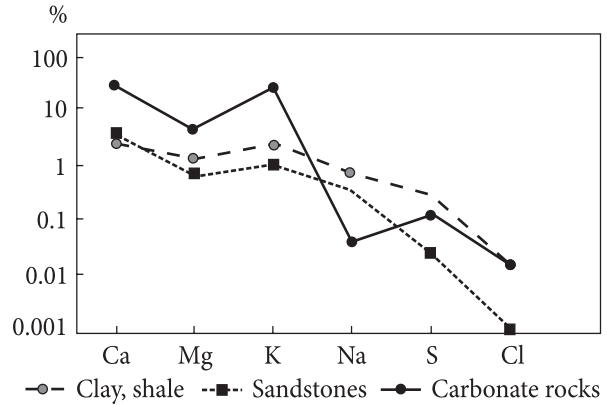


Рис. 7. Графік вмісту Ca, Mg, K, Na, S, Cl у породах, які розмивають ріки Угольсько-Широколужанського масиву КБЗ

Fig. 7. Graph of the content of Ca, Mg, K, Na, S, Cl in the rocks that erode the rivers of the Ugolsk-Shyrokoluzhansk massif CBR

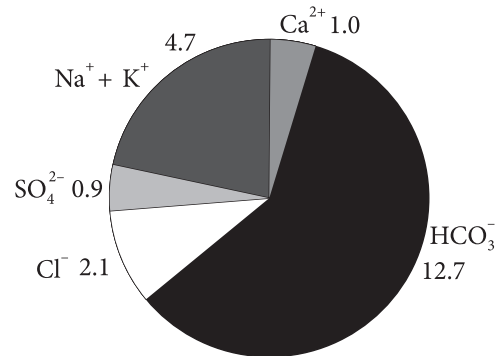


Рис. 8. Діаграма середнього вмісту макрокомпонентів у сніговому покриві гірських вершин — г. Менчул та полонина Красна (березень-квітень 2012—2021 рр.)

Fig. 8. Diagram of the average content of macrocomponents in the snow cover of mountain peaks — Menchul and Krasna mountain meadow (March-April 2012—2021)

гіону, мг/дм³: HCO_3^- 10—15; Ca^{2+} 0,8—1,5; $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ 3—5,7; SO_4^{2-} 0,6—1,3; Cl^- 1,5—2,5. Медіанний вміст макрокомпонентів у пробах снігу представлено на рис. 8.

Мінералізація снігових вод — 20—25 мг/дм³, нижче від показника мінералізації річкових вод — 77—265 мг/дм³. Мінеральні солі, що містяться в атмосферних опадах, тою чи іншою мірою впливають на формування хімічного складу поверхневих вод. Іони хлору, що надходять з атмосфери, значно збагачують річкові води (вміст у снігу — 1,8—2,5 мг/дм³, за середнього значення у річках — 2,2—3,2 мг/дм³).

Також ми розглянули вплив непрямих факторів (клімат, рельєф) на формування складу вод. Спостереження за хімічним складом води залежно від температури здійснювалося у лютому та травні. Обрано потік Воляча Зворина, на який практично немає антропогенного тиску. У лютому температура повітря — 6 °С, температура води — +1 °С, тоді як у травні температура повітря — +15 °С, а води — +10 °С. Зі зміною температури атмосферного повітря пов'язане промерзання і відтаювання ґрунтів та порід, що позначається на умовах живлення поверхневих вод, отже, на їхню мінералізацію і хімічний склад. Коливання температури води обумовлює зміну розчинності мінеральної складової порід і збагачення макрокомпонентного складу природних розчинів (табл. 2).

Під час аналізу рН вод помічено, що у лютому воно становило 7,34, тоді як у травні — 6,72. Зменшення рН вод у травні відбувається за рахунок розчинення фульвокислот. У лютому між льодом і промерзаючим розчином відбувається перерозподіл солей. Одночасно з кристалізацією льоду виділяються важкорозчинні сполуки, а в розчинах збері-

гаються найлегкорозчинні. Мінералізація у лютому становить 45,7 мг/дм³, тоді як у травні — 90,2 мг/дм³. Вміст хлору у водах однаковий — 2,7 мг/дм³, це доводить, що його джерелом є атмосферні опади. У травні (порівняно з лютим) у водах майже удвічі збільшується вміст магнію, кальцію і гідрокарбонатів, що пов'язано з хімічним та фізичним вивітрюванням.

Рельєф також впливає на умови водообміну, від нього залежать мінералізація і хімічний склад вод [19]. Розчленований рельєф створює деякі орографічні одиниці з самостійним гідрологічним режимом, де спостерігається тісний зв'язок хімічного складу вод зі складом гірських порід. Наприклад, ухил р. Мала Уголька — 48 м/км, ухил р. Велика Уголька — 42 м/км, тоді як у р. Лужанка — 31 м/км. Зважаючи на це, можна зазначити, що ступінь вивітрювання порід, які дрениують річки, більша на р. Мала Уголька, тобто мінералізація річки буде більшою, ніж на інших річках (за рівних гідрологічних умов).

Вплив хімічного складу води на здоров'я населення. Варто зазначити, що мешканці використовують води з річок для внутріш-

Таблиця 2. Середній (медіанний) вміст макроелементів (мг/дм³) у лютому та травні місяці потоку Воляча Зворина
Table 2. The average (median) content of macronutrients (mg/dm³) in February and May of the Vonyacha Zvoryna stream

Місяць	Головні іони						Загальна мінералізація
	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ + K ⁺	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	
Лютий	6	1,6	4,6	22,2	2,7	8,6	45,7
Травень	12	5,6	3,4	57,3	2,7	9,2	90,2

Таблиця 3. Нормативні показники макрокомпонентного складу питних вод [21]
Table 3. Normative indicators of macrocomponent composition of drinking water [21]

Показник	Нормативи	Джерело інформації	Показник	Нормативи	Джерело інформації
Загальні мінералізація, мг/дм ³	200—500	[ГОСТ] *	Бікарбонати, мг/дм ³	30—400	[21]
Жорсткість, мг-екв/дм ³	1,5—7	"	Сульфати	250	[ГОСТ]
рН	6,5—8,5	"	Хлориди	300	"
Кальцій, мг/дм ³	25—75	"	Натрій	2—20	"
Магній, мг/дм ³	10—50	"	Калій	2—20	"
Калій, мг/дм ³	2—20	"	Нітрати	10—50	"

* ГОСТ — Державні санітарні норми та правила "Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною" (ДСанПіН 2.2.4-171-10).

* НОСТ — Derzhavni sanitarni normy ta pravyla "Hihiyenichni vymohy do vody pytnoyi, pryznachenoyi dlya spozhyvannya lyudynoyu" (DSanPiN 2.2.4-171-10).

нього споживання. Як зазначено, проби вод відібрано на територіях, де не було антропогенного впливу. Проте униз за течією розташовані населені пункти, де воду використовують як питну. Річка Велика Уголька протікає через населені пункти Велика Уголька та Угля, р. Мала Уголька — через села Мала Уголька та Угля, р. Лужанка — через села Широкий Луг, Новоселиця та Нересниця. Тому питання екологічної оцінки вод річок є важливим.

Люди отримують різні біологічні елементи з їжі, води і повітря. Пріоритетний вплив на формування здоров'я людини мають особливості води [20]. Якість вод, їхній макро- і мікрокомпонентний склад визначаються мінеральною складовою гірських порід і природними умовами. Нормування вмісту хімічного складу вод — першочергове завдання науковців [21, 22, 23] різних країн. В Україні використовують Державні санітарні норми та правила "Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною" (ДСанПіН 2.2.4-171-10), зважаючи на те, що дефіцит або надлишок мінеральних солей у воді може викликати порушення обміну речовин і розвиток захворювань населення [20].

Зазвичай, роботи, що стосуються якості питних вод, присвячені питанням підвищеного вмісту елементів у результаті техногенного забруднення, проте у нашому випадку — це знижений вміст солей. Розглянемо нормативи до фізіологічної повноцінності питної води, тісно пов'язаної з нормативами її якості (табл. 3).

Моніторинг (2003—2019 рр.) хімічного складу вод річок Велика і Мала Уголька та Лужанка дав змогу визначити загальну тенденцію щодо фізіологічної повноцінності питної води, що відповідає біологічним потребам організму людини (рис. 9).

Згідно з графіками, мінералізація вод річок не відповідає нормативам якості питних вод (200—500 мг/дм³), лише поодинокі проби води р. Мала Уголька досягли показника 215 мг/дм³, інші знаходяться в межах 95—200 мг/дм³. Оптимальна мінералізація питних вод, згідно з європейськими стандартами, становить 400 мг/дм³ [23].

Жорсткість вод р.р. Велика і Мала Уголька відповідає нормативним показникам і стано-

вить 1,5—2,8 мг-екв/дм³, води р. Лужанка, у більшості вимірів, нижче цих значень — 0,8—1,4 мг/дм³. Споживання жорсткої або м'якої води, зазвичай, не є небезпечним для здоров'я, проте низька жорсткість незначно збільшує ризик серцево-судинних захворювань [20].

Нормативний вміст кальцію у питних водах — 25—75 мг/дм³ [21], це відповідає якості вод р.р. Велика і Мала Уголька (25—45 мг/дм³), проте здебільшого виміри вод р. Лужанка мають значення 15—24 мг/дм³. Нестача кальцію в організмі може провокувати судомні скорочення серця, порушення процесів згортання крові та нормального формування кісток [24].

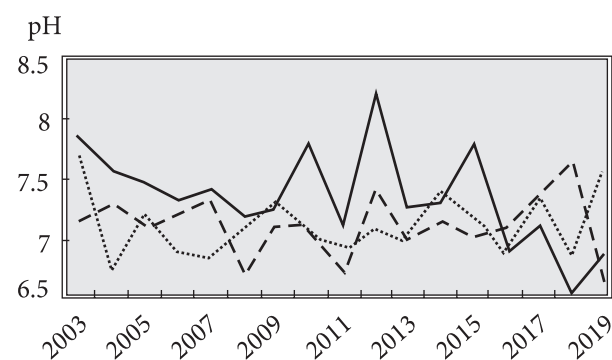
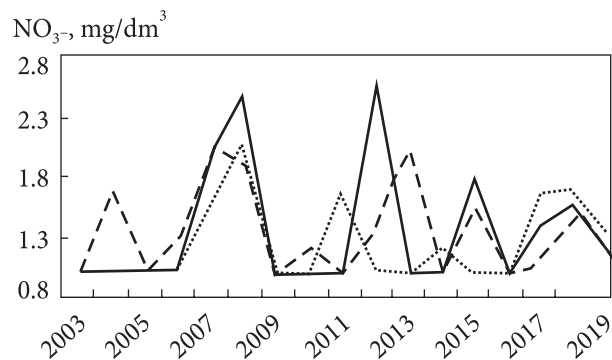
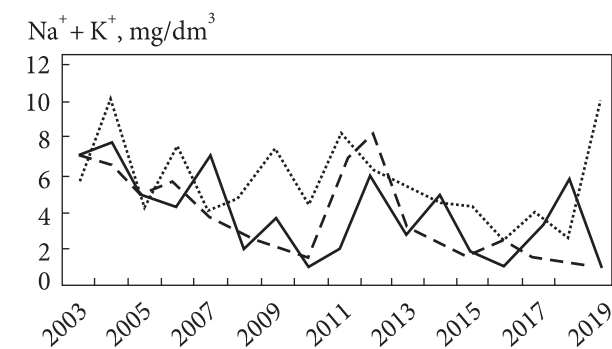
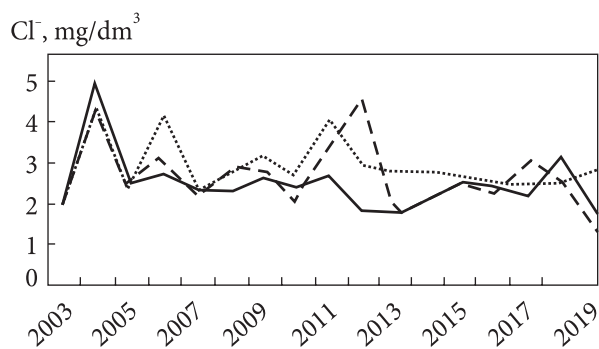
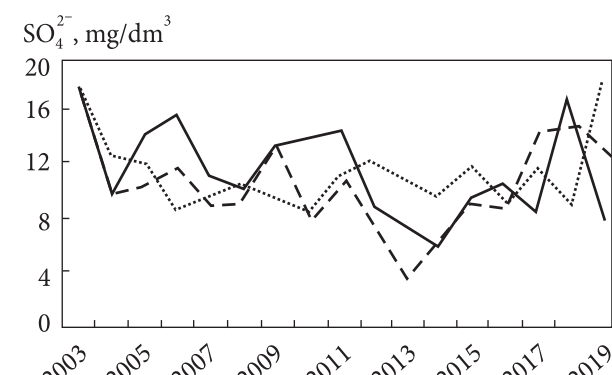
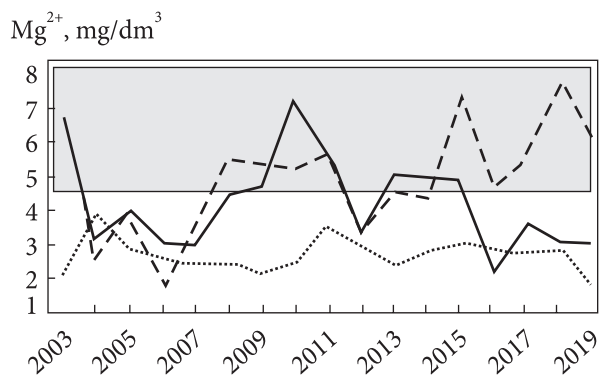
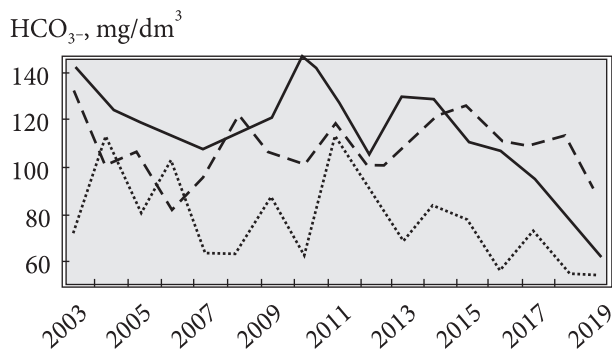
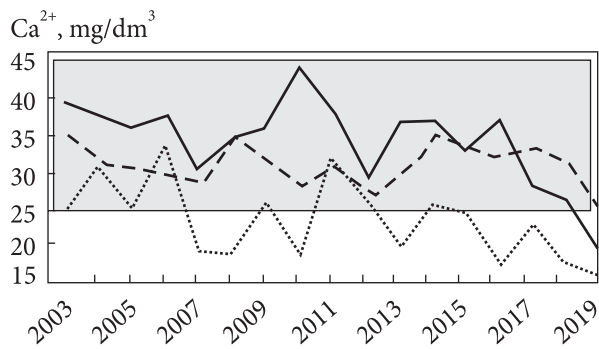
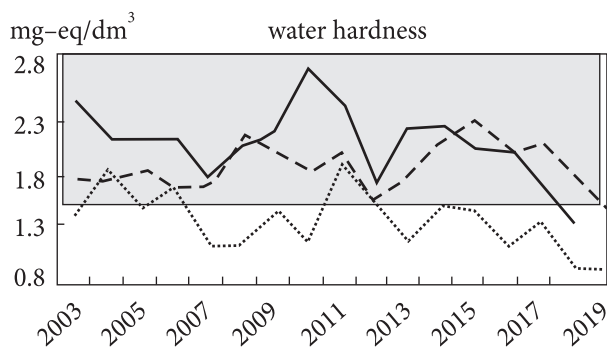
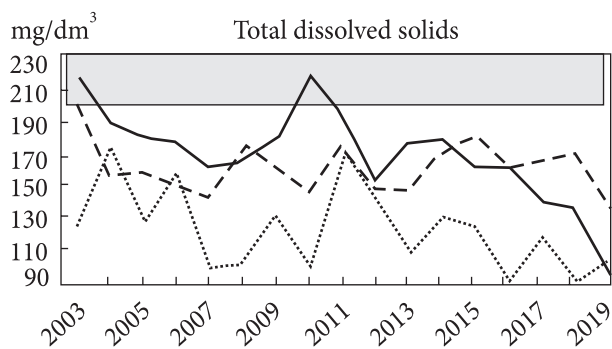
Вміст гідрокарбонатів у досліджуваних водах річок відповідає нормативним (30—400 мг/дм³) і становить 50—150 мг/дм³.

Нормативний вміст магнію у питних водах має бути у межах 10—50 мг/дм³ [19], менше половини проб вод р.р. Велика і Мала Уголька мають значення 5—8 мг/дм³, р. Лужанка — 1—4 мг/дм³, що є недостатнім. Для організму людини, в першу чергу, небезпечною є нестача магнію, що може привести до розвитку синдромів дихальних паралічів і серцевої блокади, подразнення шлунково-кишкового тракту, тахікардії та фібриляції серцевого м'яза. Під час вагітності нестача магнію може спровокувати синдром раптової дитячої смертності [18].

Щодо сульфатів, хлоридів, натрію та калію — їхня концентрація у водах є меншою, ніж необхідно для фізіологічної повноцінності людини у десятки разів. Наприклад, за норми вмісту сульфатів для питної води — 250 мг/дм³, у водах річок його вміст 2—18 мг/дм³. Однак, сульфати необхідні для шлункового травлення [24], тобто поповнення для фізіологічних потреб організму.

Хлориди мають високу міграційну здатність завдяки розчинності. У питній воді має бути до 300 мг/дм³ хлоридів [25], у водах досліджуваних річок їхній вміст становить 1—5 мг/дм³. Властивості хлору — зберігає баланс води в організмі, сприяє виведенню шлаків, покращує функцію печінки, допомагає травленню.

Натрію і калію у водах також недостатня кількість — 2—10 мг/дм³, за норми фізіологічної повноцінності питної води: натрію —



 1
 2
 3
 4

2—20 мг/дм³ і калію — 2—20 мг/дм³. Регулярне вживання води з нестачею натрію може привести до проблем з нирками. Дефіцит калію в організмі веде до порушення функції нервово-м'язової (параліч) і серцево-судинної систем і проявляється депресією, артеріальною гіпотонією та іншими захворюваннями [24].

У водах річок мало нітратів (1—2 мг/дм³), що вказує на віддаленість антропогенного впливу.

Щоб збалансувати нестачу елементів у питній воді кращим рішенням буде прийняття відповідних мінерально-вітамінних комплексів. Населенню, яке користується водою для внутрішнього споживання з р. Лужанка, необхідно поповнювати баланс кальцію і магнію. Дорослим людям необхідно споживати 1000 мг кальцію щодня [26]. Однак він засвоюється у разі споживанні білка і вітаміну D. Найшвидшим способом поповнення добової дози кальцію є вживання 0,5 чайної ложки розмеленої яєчної шкаралупи (що замінює 1,2 кг сиру). Ще можна запропонувати тверді сири, в 100 г яких міститься добова норма кальцію.

Магній відноситься до життєво необхідних мікроелементів, добова норма магнію становить 400—500 мг [23]. Цю норму забезпечить — бура водорість (ламінарія), де вміст елемента становить 760 мг на 100 г, і висівки пшениці — 490 мг на 100 г [24]. Алкоголь, кава і чай посилюють виведення магнію з організму.

Всі води річок бідні сульфатами. Добова норма сірки для дорослої людини — 500 мг [18]. Нестача сірки веде до появи стомлюваності, послаблення імунітету та підвищення схильності до вірусних захворювань. Свіжовичавлений овочевий сік надасть добову

норму сірки, ще можна рекомендувати вводити в раціон яєчний порошок, де вміст сірки — 625 мг на 100 г та молоко сухе — 338 мг сірки на 100 г продукту [24].

Води річок бідні калієм. Середньодобова потреба в калії для дорослої людини — 2500 мг [27]. Поповнити нестачу калію допоможуть білі сушені гриби — 3937 г калію на 100 г грибів (157 % добової потреби).

Стосовно натрію і хлору, то головним джерелом хлору в їжі вважається NaCl (хлорид натрію) — кухонна сіль, яка охоплює 40 % натрію і 60 % хлору. Добова потреба в хлорі людини становить 2—4 г, натрію — 1,3 г [24]. Щодня рівень споживання солі знаходиться на позначці в 12—15 г NaCl (8—9 г "чистого" хлору і 4—5 г натрію). Ця кількість є завищеною для здоров'я людини, що пов'язано зі смаковими уподобаннями кожного.

Висновки. 1. Встановлено іонний склад вод гірських річок (SO_4^{2-} , Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- , Na^+ + K^+) та їхніх притоків Угольсько-Широколужанського масиву Карпатського біосферного заповіднику — річки Велика Уголька та її лівої притоки — потік Кам'янський; річки Мала Уголька та її правої притоки — потік Вежанський; р. Лужанка та її лівої притоки — потік Воняча Зворина. Визначено подібність річок за іонним складом — Велика і Мала Уголька (гідрокарбонатні кальцієві води) і відмінність — р. Лужанка (гідрокарбонатні натрієві води). Води р. Лужанка характеризуються малим вмістом кальцію, за підвищеного — натрію і калію; значення рН становить 7,04, тоді як у інших річках — 7,1—7,5. На основі багаторічного моніторингу (2003—2019 рр.) отримано пряму залежність між HCO_3^- та мінералізацією (від найменшого до найбільшого): р. Лужанка — р. Велика Уголька — р. Мала Уголька. Виокремлено природні фактори формування хімічного складу вод — склад гірських порід та атмосферних опадів (снігу), клімат та рельєф. Виявлено, що основним фактором, що впливає на формування вод річок — є склад гірських порід: фліш з переважанням пісковика (р. Лужанка), фліш з переважанням вапняку (рр. Велика і Мала Уголька). Згідно з нормативами для питної води, встановлено недостатній вміст кальцію і магнію (р. Лужанка) та у всіх річках — сульфатів, хло-

◀ *Рис. 9.* Графіки розподілу макрокомпонентів у річних водах (2003—2019 рр.) з урахуванням нормативних показників до питних вод: 1 — область нормувальних показників; 2 — р. Велика Уголька, 3 — р. Мала Уголька, 4 — р. Лужанка

Fig. 9. Diagrams of distribution of macrocomponents in river waters (2003-2019), taking into account the normative indicators of drinking water: 1 — area of normalizing indicators; 2 — Velyka Ugolka river, 3 — Mala Ugolka river, 4 — Luzhanka river

ридів, натрію. Надано рекомендації населенню щодо поповнення раціону макроелементами, яких не вистачає для фізіо-

логічних потреб організму в разі використання річкових вод для внутрішнього споживання.

ЛІТЕРАТУРА

1. Двинских С.А. Факторы формирования и элементы химического состава поверхностных вод. Пермь: ПГНИУ, 2020. 77 с.
2. Піпаш Л.І., Папарига П.С., Андрійчук Н.Ф., Веклюк А.В. Динаміка гідрохімічного складу атмосферних опадів у Карпатському біосферному заповіднику. *Природа Карпат*. 2020. № 1 (5). С. 71—78.
3. Жовинський Е.Я., Крюченко Н.О., Папарига П.С. Геохімія об'єктів довкілля Карпатського біосферного заповідника. Київ: Інтерсервіс, 2012. 100 с.
4. Жовинський Е.Я., Крюченко Н.О., Папарига П.С. Оцінка мікрокомпонентного забруднення снігового покриву гірських вершин Українських Карпат. *Вісн. Харків. нац. ун-ту імені В.Н. Каразіна, сер. Геол. Географ. Екол.* 2021. 54. С. 278—288. <https://doi.org/10.26565/2410-7360-2021-54-21>
5. Піпаш Л.І., Папарига П.С. Моніторинг гідрохімічного складу атмосферних опадів у Карпатському біосферному заповіднику. *Природа Карпат*. 2016. № 1. С. 95—100.
6. Мицьків Б.В., Пукач Б.Д., Воробканич В.М. Державна геологічна карта України м-бу 1 : 200 000, аркуші М-34-XXXVI (Хуст), L-34-VI (Бая-Маре), М-35-XXXI (Надвірна), L-35-I (Вішеу-Де-Сус), Карпатська серія. Поясн. записка. Київ: УкрДГРІ, 2009. 188 с.
7. Національний атлас України. За ред. Л.Г. Руденко. Київ: ГНПП Картографія, 2008. 440 с.
8. Щербатюк Л.К. Методические рекомендации по сбору и анализу атмосферных осадков для контроля состояния окружающей среды. Ялта: Никитский ботан. сад, 1985. 23 с.
9. Резников А.А., Муликовская Е.П., Соколов И.Ю. Методы анализа природных вод. Москва: Недра, 1970. 488 с.
10. Природні ліси Українських Карпат. Ред. А. Смалійчук, У. Гребенер. Львів: Карти і атласи, 2018. 104 с.
11. Ляшкевич З.М., Медведев А.П., Крупский Ю.З. Тектоно-магматическая эволюция Карпат. Киев: Наук. думка, 1995. 132 с.
12. Гопченко Є.Д., Шакирзанова Ж.Р. Гідрохімія України. Одеса: Екологія, 2005. 89 с.
13. Алексеенко В.А. Экологическая геохимия. Москва: Логос, 2000, 627 с.
14. Иванов В.В. Экологическая геохимия элементов. Москва: Недра, 1994. Т. 1. S-элементы. 304 с.
15. Боровиков В.П., Ивченко Г.И. Прогнозирование в системе *Statistica* в среде *Windows*. Москва: Финансы и статистика, 2006. 368 с.
16. Сущик Ю.Я. Геохимия зоны гипергенеза Украинских Карпат. Киев: Наук. думка, 1978. 210 с.
17. Федоренко В.И. Физико-химические свойства воды как основа для технологических расчетов мембранных систем водоподготовки. *Критические технологии. Мембраны*. 2002. 16. С. 28—38.
18. Крюченко Н.О., Жовинський Е.Я., Сухарюк Д.Д., Папарига П.С. Рухомі форми металів у ґрунтах Карпатського біосферного заповідника (Угольсько-Широколужанський масив). *Мінерал. журн.* 2006. 28, № 4. С. 53—58. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal>
19. Lewin J., Ashworth P. The negative relief of large river floodplains. *Earth-Sci. Revs.* 2014. 129. P. 1—23. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2013.10.014>
20. Гагарина О.В. Оценка и нормирование качества природных вод: критерии, методы, существующие проблемы. Ижевск: Удмуртский ун-т, 2012. 199 с.
21. Кашинцева Л.М., Черникова О.А., Соколова С.А. Перечень рыбохозяйственных нормативов: предельно допустимые концентрации (ПДК) и ориентировочно безопасные уровни воздействия (ОБУВ) вредных веществ для воды водных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение. Москва: ВНИРО, 1999. 306 с.
22. Питиевая вода. Гигиенические требования к качеству воды, расфасованной в емкости. Контроль качества. СанПиН 2.1.4.1116-02. Москва: Минздрав России, 2002. 17 с.
23. Guidelines for drinking-water quality — 4th ed. Recommendations of the World Health Organization. World Health Organization: Geneva, 2011. 564 p.
24. Скальный А.В. Химические элементы в физиологии и экологии человека. Москва: Оникс 21 век, 2004. 216 с.
25. Иванов В.В. Экологическая геохимия элементов. Т. 2. Главные р-элементы. Москва: Недра, 1994. 303 с.
26. Нормы физиологических потребностей в энергии и пищевых веществах для различных групп населения Российской Федерации. Методические рекомендации. Москва: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009. 36 с.
27. Коденцова В.М., Вржесинская О.А. Пищевые продукты, обогащенные витаминами и минеральными веществами: их роль в обеспечении организма. *Вопросы питания*. 2008. 77(4). С. 16—25.

Надійшла 23.09.2021

REFERENCES

1. Dvinskikh, S.A. (2020), *Formation factors and elements of the chemical composition of surface waters*, Perm'skiy Gos. Nat. Issledovat. Univ., Perm', RU, 77 p. [in Russian].
2. Pipash, L.I., Paparyga, P.S., Andriychuk, N.F. and Veklyuk, A.V. (2020), *Nature of the Carpathians*, Vol. 1 (5), Rakhiv, UA, pp. 71-78 [in Ukrainian].
3. Zhovinsky, E.Ya., Kryuchenko, N.O. and Paparyga, P.S. (2012), *Geochemistry of environmental objects of the Carpathian Biosphere Reserve*, Interservice publ., Kyiv, UA, 100 p. [in Ukrainian].
4. Zhovinsky, E.Ya., Kryuchenko, N.O. and Paparyga, P.S. (2021), *Visnyk Kharkiv Nat. Univ. V.N. Karazina, Ser. Geol. Geography. Ecol.*, Vol. 54, Kharkiv, UA, pp. 278-288 [in Ukrainian]. <https://doi.org/10.26565/2410-7360-2021-54-21>
5. Pipash, L.I. and Paparyga, P.S. (2016), *Nature of the Carpathians*, No. 1, Rakhiv, UA, pp. 95-100 [in Ukrainian].
6. Mytskiv, B.V., Pukach, B.D. and Vorobkanych, V.M. (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 publ., Kyiv, UA, 188 p. [in Ukrainian].
7. Rudenko, L.G. (ed.) (2008), *Natsionalnyi atlas Ukrainy*, GNPP Kartografiya, Kyiv, UA, 440 p. [in Ukrainian].
8. Shcherbatyuk, L.K. (1985), *Methodical recommendations for the collection and analysis of atmospheric precipitation for monitoring the state of the environment*, Nikitsky Botanical Garden, Yalta, UA, 23 p. [in Russian].
9. Reznikov, A.A., Mulikovskaya, E.P. and Sokolov, I.Yu. (1970), *Methods for the analysis of natural waters*, Nedra, Moscow, RU, 488 p. [in Russian].
10. Smaylichuk, A. and Grebener, U. (eds) (2018), *Natural forests of the Ukrainian Carpathians*, Maps and Atlases, Lviv, UA, 104 p. [in Ukrainian].
11. Lyashkevich, Z.M., Medvedev, A.P. and Krupsky, Yu.Z. (1995), *Tectonic-magmatic evolution of the Carpathians*, Nauk. dumka, Kyiv, UA, 132 p. [in Russian].
12. Gopchenko, E.D. and Shakirzanova, Zh.R. (2005), *Hydrochemistry of Ukraine*, Ecology publ., Odessa, UA, 89 p. [in Ukrainian].
13. Alekseenko, V.A. (2000), *Environmental geochemistry*, Logos, Moscow, RU, 627 p. [in Russian].
14. Ivanov, V.V. (1994), *Ecological geochemistry of elements*, Vol. 1. S-elements, Nedra, Moscow, RU, 304 p. [in Russian].
15. Borovikov, V.P. and Ivchenko, G.I. (2006), *Forecasting in the Statistica system in the Windows environment*, Finance and Statistics publ., Moscow, RU, 368 p. [in Russian].
16. Sushchik, Yu.Ya. (1978), *Geochemistry of the hypergenesis zone of the Ukrainian Carpathians*, Nauk. dumka, Kyiv, UA, 210 p. [in Russian].
17. Fedorenko, V.I. (2002), *Critical technologies. Membranes*, Vol. 16, Moscow, RU, pp. 28-38. [in Russian].
18. Kryuchenko, N.O., Zhovinsky, E.Ya., Sukharyuk, D.D. and Paparyga, P.S. (2006), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 28, No. 4, Kyiv, UA, pp. 53-58 [in Ukrainian]. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal>
19. Lewin, J. and Ashworth, P. (2014), *Earth-Sci. Revs.*, Vol. 129, Amsterdam, Netherlands, pp. 1-23. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2013.10.014>
20. Gagarina, O.V. (2012), *Assessment and regulation of the quality of natural waters: criteria, methods, existing problems*, Udmurt University, Izhevsk, RU, 199 p. [in Russian].
21. Kashintseva, L.M., Chernikova, O.A. and Sokolova, S.A. (1999), *List of fishery standards: maximum permissible concentration (MPC) and tentatively safe exposure levels (TSEL) of harmful substances for water of water bodies of fishery importance*, VNIRO, Moscow, RU, 306 p. [in Russian].
22. (2002), *Drinking water. Hygienic requirements for the quality of water packaged in containers. Quality control. SanPiN 2.1.4.1116-02*, Ministry of Health of Russia, Moscow, 17 p. [in Russian].
23. (2011), *Guidelines for drinking-water quality - 4th ed. Recommendations of the World Health Organization*, World Health Organization: Geneva, Switzerland, 564 p.
24. Skalny, A.V. (2004), *Chemical elements in human physiology and ecology*, Onyx 21st century press, Moscow, RU, 216 p. [in Russian].
25. Ivanov, V.V. (1994), *Ecological geochemistry of elements*. Vol. 2. The main p-elements, Nedra, Moscow, RU, 303 p. [in Russian].
26. (2009), *Norms of physiological needs for energy and nutrients for various groups of the population of the Russian Federation. Methodical recommendations*, Federal Center for Hygiene and Epidemiology of Rospotrebnadzor, Moscow, RU, 36 p. [in Russian].
27. Kodentsova, V.M. and Vrzhesinskaya, O.A. (2008), *Voprosy Pitaniia*, Vol. 77 (4), Moscow, RU, pp. 16-25 [in Russian].

Received 23.09.2021

N.O. Kryuchenko, DrSc (Geology), Prof., Head of Department
M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of the NAS of Ukraine
34, Acad. Palladin Ave., Kyiv, Ukraine, 03142

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

E.Ya. Zhovinsky, DrSc (Geology & Mineralogy), Prof., Corresp. Member of NAS of Ukraine,
Chief Research Fellow. M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy
and Ore Formation of the NAS of Ukraine

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

P.S. Paparyga, PhD (Geology), Senior Research Fellow, Head of the Laboratory
Carpathian Biosphere Reserve of the Ministry of Ecology and Natural Resources of Ukraine
77, Red Pleso Str., Rakhiv, Ukraine, 90600

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

ECOLOGICAL-GEOCHEMICAL FEATURES OF THE MAIN RIVERS OF THE UGOLSK-SHYROKOLUZHANSK MASSIF OF THE CARPATHIAN BIOSPHERE RESERVE

Presented are the results of studies of the chemical composition of the waters of mountain rivers and their tributaries of the Ugolsk-Shyrokoluzhansk protected massif of the Carpathian Biosphere Reserve (CBR) — the Velyka Ugolka river and its left tributary — the Kamensky stream; the Mala Ugolka river and its right tributary — the Vezhansk stream; the Luzhanka river and its left tributary — the Vonyacha Zvoryna stream. According to the results of statistical processing of the chemical composition of the waters, the average content of the salt composition was established — SO_4^{2-} , Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- , Na^+ + K^+ , total dissolved solids (mineralization) and pH values. Based on the results of many years of research (2003-2019), the ionic composition of the waters was determined and the similarity of the Velyka and Mala Ugolka rivers (hydrocarbonate-calcium waters) and the difference between the Luzhanka river (hydrocarbonate-sodium waters) were revealed. The main difference in the composition of the waters of the river. Luzhanka has a low content of magnesium and calcium, with an increased content of sodium and potassium, the pH value is 7.04, while in other rivers it is 7.10-7.5. A direct relationship was established between HCO_3^- and mineralization (from lower to higher): the Luzhanka river — the Velyka Ugolka river — the Mala Ugolka river. The natural factors of the formation of the chemical composition of waters are identified — the composition of rocks and atmospheric precipitation (snow), climate and relief. It was revealed that the main factor influencing the formation of river waters is the composition of rocks: flysch with a predominance of sandstone (Luzhanka river), flysch with a predominance of limestone (Velyka and Mala Ugolka rivers). According to the standards for drinking water, there is an insufficient content of calcium and magnesium (Luzhanka river) and in all rivers — sulfates, chlorides, sodium. Recommendations are given to the population on replenishing the diet with microelements, which are not enough for the physiological needs of the body in the case of using river waters as drinking.

Keywords: Ugolsk-Shyrokoluzhansk massif, macrocomponents, salt composition of waters, main rivers, underlying rocks, ecological factor.