

Пошукова геохімія

УДК 550.84:549.454.2

Прикладное значение геохимии фтора

Жовинский Э. Я., Крюченко Н. О.

*Институт геохимии, минералогии и рудообразования им. Н. П. Семеновко
НАН Украины, Киев*

В статье приведены данные по геохимии фтора, дан анализ содержания фтора в природных водах Украины и различных стран мира, а также показано прикладное значение фтора при решении экологических и поисковых задач.

Вступление. Название "фтор" происходит от греческого слова "фториос", что означает "разрушающий", другое название этого элемента – "флюор", что в переводе с латыни означает "текучий". Фтор и его соединения широко распространены в биосфере, они содержатся в литосфере, гидросфере, атмосфере и во всех живых организмах, участвующих в круговороте фтора в природе.

Из-за высокой реакционной способности фтор не существует в природе в свободном состоянии, он образует соединения со всеми элементами, кроме азота и некоторых благородных газов. Кислород вытесняется фтором из большинства соединений.

Фтор называют элементом удивительных свойств: самым электроотрицательным, самым реакционноспособным и агрессивным, непроницаемым, разрушительным, элементом неожиданных реакций.

Свободный фтор состоит из двуатомных молекул и представляет собой почти бесцветный газ, имеющий резкий запах, напоминающий одновременно запах хлора и озона. Уже в небольших концентрациях он поражает дыхательные пути и обладает сильным общетоксическим действием, из-за чего в прошлом некоторые известные химики, пытавшиеся получить фтор, трагически погибли или тяжело болели (Г. Дэви, Ж. Гей-Люссак и др.).

Соединений фтора очень много, использование их непрерывно возрастает, и поэтому человек в процессе своей производственной деятельности и в быту все чаще вступает в контакт с соединениями фтора, подвергаясь их воздействию.

Мощный сдвиг в развитии химии фтора произошел во время второй мировой войны, когда особые его свойства были использованы для решения задач, связанных с освоением ядерной энергии – с помощью летучих фторидов урана (шестифтористый уран) удалось осуществить разделение радиоактивных и стабильных изотопов урана и решить проблему получения ядерного горючего.

Содержание фтора в горных породах и минералах. Содержание фтора в материнских горных породах (табл. 1) обуславливается наличием фторсодержащих минералов (табл. 2), присутствующих в породах в большинстве случаев в рассеянном состоянии.

Число фторсодержащих минералов, входящих в состав горных пород велико, но главным образом среди них встречаются соединения фтора с кальцием и алюминием. Чаще других обнаруживаются фтористый кальций (флюорит или плавиковый шпат), апатиты, фосфориты, криолит, фторсиликаты и др.

Апатит содержит до 3,8 % фтора и находится обычно в изверженных породах в рассеянном состоянии. Крупные месторождения апатита установлены на Кольском полуострове (запасы – свыше миллиарда тонн), в Северной Африке и США. До 60 % мировых запасов фосфоритов находится в России; богатые залежи открыты в США и Северной Африке.

Промышленные месторождения фосфоритов, а также не имеющие промышленного значения отложения фосфоритовых "песков" имеют большое значение в формировании состава подземных вод, в частности – обогащения их фтором. Так, широко распространенные на территории Украины залежи силурийских, меловых и третичных фосфоритов служат причиной обогащения фтором воды ряда водоносных горизонтов.

Содержание фтора в почве. Содержание фтора в почве определяется большим или меньшим содержанием в ней фторсодержащих минералов, происходящих из выветренных материнских горных пород. К этому добавляется фтор, поступающий с остатками животных и растений, с осадками, удобрениями, вулканическими и промышленными выбросами.

Фтор в почве находится, в основном, в составе апатита, флюорита, алюмосиликатов, силикатов, турмалина и других фторсодержащих минералов. Глинистые почвы значительно богаче фтором, чем песчаные. Установлено, что с повышением щелочности почвы возрастает ее способность задерживать фтор.

В условиях техногенного влияния содержание фтора в почвах увеличивается за счет выбросов предприятий и удобрения сельхозугодий суперфосфатами (содержащими до 1–1,6 % фтора). Дальнейшее перемещение фтора из почв зависит от процессов выветривания и растворимости его соединений.

Содержание фтора в природных водах. Изучение закономерностей распределения фтора в природных

Таблица 1
Распространенность фтора в породах земной коры по данным различных исследований, n=10-2 % [9]

Породы	1	2	3	4
<i>изверженные</i>				
ультраосновные	0,01	1	1	—
основные	4	3,7	4	—
средние	—	5	5	—
кислые	5,2-8,5	8	6,3-8,3	—
<i>осадочные</i>				
глины, сланцы	7,4	5	7,4	7,2
пески, песчаники	2,7	—	2,7	3,9
карбонатные	3,3	—	3,3	2,4
эвапориты	—	—	—	2,4

Примечание. 1 – Турекьян К., Ведеполь К., 2 – Виноградов А. П., 3 – Беус А. А., Грабовская Л. И., Тихонова Н. В., 4 – Ронов А. Б., Ярошевский А. А.

водах имеет первостепенное значение для выделения зон экологического риска для населения планеты, использующего в качестве питьевой воду с некондиционным содержанием фтора. Контактируя с разными породами и минералами в самых различных физико-химических условиях, природные воды включают в свой химический состав значительное число ингредиентов.

Наименьшая концентрация фтора обнаружена в метеорных и поверхностных водах, наибольшая – в подземных водах, контактирующих с богатыми фтором породами, и в минеральных источниках, особенно в термальных, связанных с процессами вулканизма. Воды большинства близповерхностных горизонтов характеризуются низким содержанием фтора, что связано с условиями формирования их состава. Лишь в местностях, где подземные воды промывают горные породы, богатые фтором, они могут резко увеличить его содержание.

Содержание фтора в природных водах различных стран мира [3–6, 31]. Максимальная концентрация фтора в подземных водах США составляет 27 мг/л. В США описано около 500 населенных пунктов, в которых у населения наблюдались эпидемии флюороза из-за высокого содержания фтора в питьевой воде. Высокая концентрация фтора в водах установлена в трех районах. В первый входят штаты Индиана, Огайо и Иллинойс, во второй – Южная Дакота, в третий – Техас.

В воде глубоких артезианских колодцев штатов Южная Дакота и Техас, прославившихся пятнистыми "техасскими зубами", концентрация фтора достигает 13,7 мг/л. В Техасе значительное количество источников, используемых для централизованного и децентрализованного водоснабжения, содержит от 0,7 до 5,7 мг/л фтора, в Южной Каролине – от 0,9 до 4 мг/л. Концентрация фтора во многих колодцах штата Аризона достигает 10 мг/л, в Колорадо – 2–13 мг/л. Воды Гавайских островов бедны фтором (0,02–0,2 мг/л).

Высокие значения концентрации фтора часто встречаются и в других странах американского континента. Так, в Мексике обнаружены питьевые воды с концен-

Таблица 2
Среднее содержание фтора в минералах кристаллических пород [11]

минерал	фтор, %	Вмещающая порода
биотит	0,260	гранитоиды
	0,380	гнейсы
	0,210	сланцы
мусковит	0,060	сланцы
гидробиотит	0,160	гранитоиды
амфибол	0,050	ультрабазиты
	0,100	габбро-амфиболиты
пироксен	0,040	габбро-нориты
	0,010	сланцы
хлорит	0,070	сланцы
оливин	0,007	габбро-нориты
гумит	5,000	скарны
серпентин	0,020	габбро-нориты
магнетит	0,010	кварциты
каолинит	0,010	кора выветривания
		гранитоидов

трацией фтора до 5,2 мг/л, а минеральные – до 17,5 мг/л, в Аргентине обнаружено 175 очагов эндемического флюороза, в воде на территории которых содержалось от 0,9 до 18,2 мг/л фтора (провинции Пампа, Буэнос-Айрес, Кордова).

Высокая концентрация фтора была обнаружена в Северной, Южной, Восточной и Западной Африке. В водах многих глубоких буровых колодцев Южной Африки содержание фтора – до 11,8 мг/л, в питьевых водах – до 3 мг/л. В Северной Африке в "фосфатных зонах" концентрация фтора в питьевых водах часто достигает 7–8 мг/л. В водах Кении, выщелачивающих продукты выветривания вулканических пород, встречается около 50 мг/л фтора. Источники Судана содержат до 4 мг/л фтора, а центрального плато Нигерии – 0,2–0,4 мг/л, в долине реки Нигер – до 3,3 мг/л. В питьевых водах Эфиопии содержание фтора 10–14 мг/л (флюороз наблюдается у 91 % населения). В Саудовской Аравии содержание фтора в питьевых водах – 0,5–2,8 мг/л. В Пакистане в источниках содержание фтора – 8–13,5 мг/л. Содержание фтора в питьевых водах азиатских стран, мг/л: Индонезия – до 9,5; Сенегал – 1,1–7,4; Шри-Ланка – до 10; Уганда – до 2,5; Танзания – до 18,6.

Воды Австралии бедны фтором, концентрации, превышающие 1 мг/л встречаются крайне редко; максимальная обнаруженная концентрация – 3 мг/л.

В эндемических по флюорозу местностях Индии (особенно Мадрас, Хайдерабад, Пенджаб) в питьевых водах часто содержится от 0,3 до 10,8 мг/л фтора; высокие значения редки и достигают 19 мг/л.

В провинции Квайхоу (Китай) в ручьях, вытекающих из угольных шахт, было обнаружено до 13,1 мг/л фтора. Исследования, проведенные нами, показали, что люди, употребляющие такую воду, болеют флюорозом (рис. 1). Происходит выщелачивание кальция из костной ткани, в результате которого костная ткань становится хрящевой.

В Таиланде в питьевой воде содержится до 2 мг/л фтора, в северной и северо-восточной части – до 10 мг/л. В водах источников на Малайском полуострове установлено

до 5 мг/л фтора, в минеральных водах Кореи – до 10, в Японии – до 20 мг/л. Воды, содержащие 2,5–3 мг/л фтора, обнаружены на Ближнем Востоке в Ираке, Иордании, Сирии, Израиле. В Испарте (Турция) концентрация фтора составляет 7,5 мг/л (флюорозом молочных зубов здесь поражено 50 % детей, а флюорозом постоянных зубов – все дети).

В Европе природные воды содержат мало фтора, а оптимальная и повышенная концентрация фтора формируются весьма редко. Наиболее высокие значения концентрации фтора в питьевой воде обнаружены в Испании – 2,5–4,59 мг/л; в окрестностях Толедо имеются источники, содержащие до 21,6 мг/л фтора. В источниках Португалии концентрация фтора достигает 12,1 мг/л.

В грунтовых и подземных водах Англии и Уэльса содержится до 0,1 мг/л фтора, лишь в некоторых источниках вблизи г. Линкольншира, г. Суффолка и г. Оксфордшира содержание фтора составляет 1,2–1,4 мг/л, что объясняется в первом случае присутствием в водовмещающих породах фосфоритовых отложений, во втором – апатита, в третьем – глини. Наибольшее содержание фтора обнаружено в подземных водах графств Мальдон и Эссекс – до 8 мг/л.



Рис. 1. Заболевание флюорозом детей в Китае

В грунтовых водах Норвегии – от 0,5 до 9,5 мг/л фтора; в Ирландии от 0,1 до 0,3 мг/л, лишь в нескольких источниках обнаружено от 4 до 10 мг/л фтора. Во Франции в пресных водах изредка установлено содержание 1–3 мг/л фтора. Несколько чаще встречаются воды с повышенной концентрацией фтора в Италии – вблизи Везувия источники содержат до 1 мг/л фтора.

В Германии максимальное количество фтора, которое было выявлено в грунтовых водах – 8,8 мг/л. В Швеции в водопроводной воде содержится до 0,4–0,6 мг/л фтора, максимальная концентрация в пресных водах – 3,5 мг/л. В Западной Хорватии средняя концентрация фтора в источниках равна 0,07 мг/л, а в Северной – 0,23 мг/л; максимальная концентрация – 0,8 мг/л. В Восточной Македонии в воде оз. Дойраи содержится 2,25 мг/л фтора, что

связано с наличием горячих источников вокруг озера. В источниках Болгарии установлено до 12 мг/л фтора. В Румынии среднее содержание фтора до 0,25 мг/л максимальное – 0,5 мг/л, лишь в отдельных населенных пунктах, где почва обогащена алюмосиликатами, среднее содержание фтора в воде составляло 0,75 мг/л, а максимальное – около 1 мг/л. В Венгрии в источниках содержание фтора – до 0,5 мг/л, редко наблюдается концентрация фтора 2–2,7 мг/л. В Чехии источники с пресной водой содержат до 0,5 мг/л фтора, редко 2,5–4 мг/л. Для Польши характерны воды с низким содержанием фтора – до 0,3 мг/л.

Содержание фтора в воде наиболее крупных рек СНГ, мг/л: Волга – 0,09–0,49; Ока – 0,25–0,5; Кама – 0,36–0,63; Днепр – 0,09–0,2; Припять – 0,1–0,2; Днестр – 0,087–0,32; Прут – 0,2–0,4; Дунай – 0,15–0,25; Южный Буг – 0,17–0,3; Десна – до 0,4; Северный Донец – 0,32–0,5; Нева – 0,04–0,11; Аму-Дарья – 0,4–0,6; Амур – 0,6; Обь – 0,13; Енисей – 0,8–0,1; Лена – 0,08–0,35; Урал – 0,3–0,4; Омь – 0,15–0,2; Иртыш – 0,1–0,3; Чусовая – 0,55–0,6; Сыр-Дарья – 0,4; Ишим – 0,66; Кубань – 0,15–0,38; Дон – 0,3–0,42; Ангара – 0,2–0,4; Зeya – 0,3–0,75; оз. Байкал – 0,23–0,33.

Содержание фтора в водах Украины. В Украине наименьшие значения концентрации фтора (до 0,15 мг/л) установлены в слабо минерализованных водах горных рек и ручьев Закарпатья. С продвижением на восток и юг концентрация фтора возрастает, достигая 0,6 мг/л (р. Молочная) – 0,84 мг/л (р. Кальмиус), что в общем совпадает с возрастанием общей минерализации воды. Левые притоки р. Днепр с более минерализованной водой, чем правые, содержат большее количество фтора (левые – р. Десна – 0,1–0,4, р. Сула – 0,44, р. Ворскла – 0,3; правые – р. Припять – 0,14, р. Тетерев – 0,18). В случае дренирования реками водоносных горизонтов, проходящих в богатых фтором породах, эта закономерность нарушается и при сравнительно незначительной минерализации воды наблюдается увеличение концентрации фтора. Так, например, в водах р. Прут, протекающей в районе залегания приднестровских фосфоритов, концентрация фтора увеличивается до 0,55 мг/л, в водах р. Тесмин, долина которой дренирует бучакские воды, контактирующие с фосфоритовыми песками, до 0,59 мг/л.

В водах горных рек Южного берега Крыма содержание фтора незначительно – до 0,2 мг/л. Колебания концентрации фтора вдоль течения реки, как правило невелики. Незначительны и сезонные колебания концентрации фтора, мг/л: в р. Днепр – 0,09–0,26, р. Рось – 0,12–0,18; р. Сула – 0,31–0,45; р. Южный Буг – 0,17–0,3. Максимальная концентрация фтора чаще обнаруживается в зимнюю межень, хотя исключения из этого правила нередки.

Дождевые воды, собранные в районе г. Киев осенью, содержат фтор 0,05–0,19 мг/л. Сравнительно небольшая концентрация фтора наблюдается в дождевой воде, собранной в окрестностях г. Львов – 0,053 мг/л, г. Измаил – 0,069 мг/л. В г. Винница, на территории суперфосфатного завода, содержание фтора в дождевых водах колебалось от 0,05 до 0,13 мг/л.

В пробах талой воды из "чистого" снега на условно чистых территориях содержание фтора колеблется в пределах 0,05–0,1 мг/л, в пробах из снега, загрязненного почвенной пылью – до 0,1–0,2 мг/л.

Геохимическое районирование Украины по содержанию фтора в питьевых водах. Геохимическая провинция – это область, где как реакция на геохимические факторы (излишек или недостаток жизненно важных элементов) в живых организмах возникают определенные биологические реакции. Анализ регионального распространения химических элементов и их концентраций в системе живой и косной природы, их влияние на изменчивость растений и животных позволили выделить и определить геохимическую провинцию как область на поверхности Земли, отличающуюся от соседних уровнем содержания химических элементов и соединений, вызывающих различную биологическую реакцию со стороны местной фауны и флоры. В крайних случаях, в результате резкой недостаточности или избыточности какого-либо элемента, в пределах данной геохимической провинции возникают биологические эндемии – заболевания растений, животных и человека. В начале XX века было замечено, что вследствие избытка фтора в питьевой воде у населения повреждается эмаль зубов, развивается эндемический флюороз [1–5].

На сегодняшний день на территории Украины по геохимическим данным [11, 12, 22, 23–30] и данным медиков [1–5, 19–29] выделены 4 основных геохимических региона с разным содержанием фтора и его соединений в природных водах (рис. 2).

К первому региону, с нулевым и низким уровнем содержания фтора в питьевой воде (0–0,3 мг/л) относятся – Закарпатская, Ивано-Франковская, Черновицкая, Львовская, Волынская, Ровенская области; ко второму региону, с пониженным уровнем содержания фтора в питьевой воде (0,3–0,6 мг/л) – Житомирская, Хмельницкая, Винницкая, Одесская, Николаевская, Херсонская, Крымская, Киевская, Запорожская; к третьему региону, с условно нормальным содержанием фтора (0,6–1,5 мг/л) – Черниговская, Черкасская, Луганская, Сумская и Харьковская; к четвертому региону, где содержание фтора в воде повышено (1,5–3,0 мг/л) – Полтавская, Кировоградская, Днепропетровская, Донецкая области. Содержание фтора в почве, воде и пищевых продуктах увеличивается от первого к четвертому геохимическому региону [1–5, 7–10, 14–30].

К четвертому геохимическому региону отнесена Полтавская область, где практическое значение имеют пресные воды мезозойских (меловых и юрских), а также бучакско-каневских отложений. Благодаря неглубокому залеганию горизонта (120–180 м) и большому дебиту воды бучакский горизонт широко используется в народном хозяйстве, концентрация фтора в водах – 2,5–8,8 мг/л, что объясняется присутствием в водоносных породах фосфоритов. Область максимальной концентрации фтора в бучакских водах совпадает с областью максимальных значений содержания фтора в расположенных ниже сеноман-

ских водах (3,8 мг/л). Повышение концентрации фтора в сеноманских водах сопровождается изменением характера воды, становящейся более минерализованной, щелочной, хлоридно-натриевой с небольшим содержанием кальция и магния [17].

Площадь фтороносной провинции – 34 тыс. км², где проживает более 2 млн человек [29]. Щелочной характер вод бучакско-каневских отложений с большим количеством гидрокарбоната натрия и хлоридов (350–500 мг/л), а также невысокое содержание кальция (2–25 мг/л) и магния (4–10 мг/л) способствует извлечению фтора из пород. Минерализация вод этого горизонта плавно увеличивается с севера на юг. В северо-западной части территории значение минерализации колеблется от 0,5 до 0,9 г/л (гидрокарбонатно-натриевые воды), в восточной и северо-восточной части территории до 2 г/л (хлоридно-натриевые воды).

На территории фтороносной провинции у населения широко развит флюороз зубов, заболевания костей, связок; 95 % фтора, поступающего в организм, накапливается в костях и зубах [5] и, соответственно, приводит к патологическим нарушениям костной ткани.

Изменение химического состава воды при переходе в более минерализованную, щелочную, хлоридно-натриевую приводит к уменьшению содержания солей кальция и увеличению концентрации фтора. Как известно, лучшая растворимость фтористого кальция наблюдается в водах, содержащих около 500 мг/л натрия (практически все скважины данного горизонта имеют такое содержание натрия).

Вторая причина, вызывающая повышение содержания фтора в водах, – наличие газовых и нефтяных проявлений, соляных куполов, а также тектонических нарушений. В районе газовых и нефтяных проявлений развиты воды хлоридно-кальциевого состава с минерализацией 2,5 г/л и содержанием фтора 3,6–4 мг/л. Подземные воды вблизи соляных куполов – рассолы хлоридно-натриевого состава с содержанием фтора до 5 мг/л, в районах развития тектонических нарушений содержание фтора в водах – 6–8 мг/л (Машевский район) [17].

Загрязнение подземных вод фтором в районе соляных куполов происходит естественным образом, вследствие растворения фосфоритовых включений. В то же время, установки для очищения солейотходов, применяющиеся на соледобывающих производствах, сбрасывают до 50 тыс. м³/сут. воды с содержанием солей и азота, превышающем ПДК в 3–5 раз.

Эндемические заболевания. Благодаря наличию микроэлементов питьевая вода может быть не просто пригодной для питья, но и полезной. При определенном микроэлементном составе питьевые воды могут использоваться в профилактических и лечебных целях. Недостаток или избыток микроэлементов в природных водах вызывает появление у людей и животных местных заболеваний, называемых эндемиями. Фтор – один из элементов, некондиционное содержание которого в водах приводит к развитию эндемий, и характеризующийся узким интервалом опти-



Рис. 2. Районирование территории Украины по содержанию фтора в природных водах, мг/л: 1 – низкое – 0–0,3; пониженное – 0,3–0,8; нормальное – 0,8–1,2; повышенное – более 1,2

мального значения содержания. ПДК компонентов, нормируемых в подземных водах, которые используются для питьевого водоснабжения, представлены в табл. 3. Причем ПДК фтора зависит от климатических условий – в жарком климате увеличивается водопотребление, что усиливает тяжесть эндемического флюороза. Некоторые параметры, характеризующие биологическое действие и гигиеническое значение фтора, приведены в табл. 4.

Подземные воды, используемые для централизованного водоснабжения, чрезвычайно разнообразны по минерализации, химическому составу, условиям залегания. Как правило, используются воды с минерализацией до 1 г/л и, по согласованию с санитарными органами, – до 1,5 г/л; однако при условии смешения с поверхностными водами или разбавления дистиллятом используют и подземные воды с минерализацией от 1,0–3,0 до 5,0–8,0 г/л.

При поступлении фтора с питьевой водой в организме задерживается на 15–27 % больше фтора, чем при поступлении с пищевыми продуктами. Поэтому изучение распределения фтора в подземных водах, обеспечивающих водопотребление городов и других населенных пунктов, имеет первостепенное значение. При некондиционном содержании фтора в водах население подвержено заболеваниям флюорозом (при избытке фтора в водах) или кариесом (при недостатке).

Как известно, 0,7–1,2 мг/л фтора в питьевых водах – оптимальная концентрация, пораженность населения кариесом зубов близка к минимальной (рис. 3);

Таблица 3
ПДК компонентов, нормируемых в подземных водах, используемых для питьевого водоснабжения

Компонент	ПДК
F, мг/л	
Для I и II климатических районов	1,5
Для III климатического района	1,2
Для IV климатического района	0,7
Be ²⁺ , мг/л	0,0002
Mo ⁶⁺ , мг/л	0,5
As ^{3+;5+} , мг/л	0,05
Нитраты (по N), мг/л	10
Pb ²⁺ , мг/л	0,1
Se ⁶⁺ , мг/л	0,001
Sr ²⁺ , мг/л	2
Уран природный и уран-238, мг/л	1,7
²²⁶ Ra, Ки/л	1,2 · 10 ⁻¹⁰
⁹⁰ Sr, Ки/л	4,0 · 10 ⁻¹⁰
Cl ⁻ , мг/л	350
SO ₄ ²⁻ , мг/л	500
ΣFe ^{2+;3+} , мг/л	0,3
Mn ²⁺ , мг/л	0,1
Cu ²⁺ , мг/л	1
Zn ²⁺ , мг/л	5
Al ³⁺ остаточный, мг/л	0,5
Гексаметафосфат PO ₄ , мг/л	3,5
Триполифосфат PO ₄ , мг/л	3,5
Общая жесткость, мг-экв/л	7
Сухой остаток	1000
pH	6,5–8,5

Таблица 4

Некоторые параметры, характеризующие биологическое действие и гигиеническое значение фтора [3-6]

Вода и содержание фтора в ней	Вид или характер действия	Примечание
Острое воздействие		
10 мг/л	Порог вкусового ощущения чувствительных людей	
100 мг/л	Вкус различает 50% людей	
20 мг	Одноразовый прием может вызвать тошноту, рвоту	
40-80 мг/кг	Смертельно для человека при одноразовом приеме	
100 мг/л	Недействующая концентрация на процессы самоочищения водоема	
40-60 мг/л	Порог токсичности для форели	
50 мг/л	Порог бактерицидного действия для сапрофитной микрофлоры воды	
15-30 мг/л	Порог бактериостатического действия для микрофлоры воды	
Флюороз зубов и кариес		
До 0,3 мг/л	Пораженность кариесом зубов в 3-4 раза больше, чем при 1 мг/л; флюороз I степени наблюдается у 3% населения	Для 1-го и 2-го климатических районов
0,3-0,7 мг/л	Пораженность кариесом в 1,2 - 3 раза больше, чем при 1 мг/л, флюороз I степени наблюдается у 5-7% населения	То же
0,7-1 мг/л	Пораженность кариесом зубов почти минимальная; флюороз I степени наблюдается у 7-10% населения	То же
1,0-1,5 мг/л	Пораженность кариесом зубов минимальная; флюороз I степени наблюдается у 7-10% населения; II степени - у 3%	То же
1,5-2,0 мг/л	Пораженность кариесом зубов близка к минимальной; флюороз I и II степени наблюдается у 30-40% населения, III степени - у 3%	
Воздействие на скелет		
1 мг/л	Уменьшение частоты случаев задержки окостенения у детей и случаев остеопороза у пожилых людей	
2 мг/л	То же	
2,5-3,0 мг/л	Рентгенографически обнаруживаемая начальная степень остеосклероза у отдельных лиц	В жарком климате
4-6 мг/л	То же	В умеренном климате
8 мг/л	Рентгенографически выраженный остеосклероз у 10-15% населения, но клинически легкая форма	В теплом климате
6-7 мг/л	Остеосклероз через 20-30 лет	В жарком климате или при других отягчающих обстоятельствах
10-20 мг/л	Тяжелый остеосклероз через 10-15 лет, у детей задержка роста	То же
20 мг/сут	Выраженный флюороз скелета через 15-30 лет	
Нормы фтора в воде		
1,5 мг/л	ПДК для водопроводной воды в 1-м и 2-м климатических районах	
1,2 мг/л	ПДК для водопроводной воды в 3-м климатическом районе	
0,7 мг/л	ПДК для водопроводной воды в 4-м климатическом районе	
Воздействие фтора (в виде HF), находящегося в воздухе открытой атмосферы и промышленных предприятий		
0,8-2,0 мг/м ³	Порог раздражающего действия	
0,03 мг/м ³	Порог обонятельного ощущения и рефлекторного влияния	
0,02 мг/м ³	Максимальная разовая ПДК в атмосферном воздухе	
0,005 мг/м ³	Среднесуточная ПДК в атмосферном воздухе	
0,01-0,1 мг/м ³	Порог токсического действия на различные растения	
0,5 мг/м ³	ПДК для воздуха рабочей зоны промышленных предприятий	

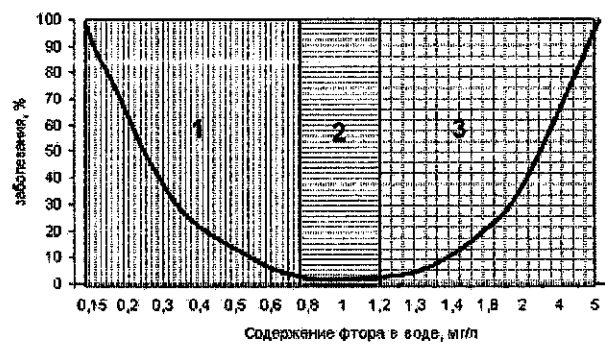


Рис. 3. Заболеваемость кариесом и флюорозом в зависимости от содержания фтора в питьевой воде: 1 – кариес, 2 – оптимальное содержание фтора, 3 – флюороз

1,0–1,5 мг/л фтора – повышенная, 5–15 % населения может быть поражено легкой формой флюороза зубов; 1,5–2,0 мг/л – концентрация выше предельно допустимой, пораженность населения кариесом зубов близка к минимальной, до 30–40 % населения поражено флюорозом зубов, причем подавляющее большинство легкой формой; 2,0–6,0 мг/л фтора – высокая концентрация, от 30 до 90% населения поражено флюорозом зубов, причем 10–30 % тяжелой формой (пятна и эрозии эмали, пигментированные в коричневый цвет), отставание в окостенении и нарушение минерализации костей; 6,0–15,0 мг/л – до 100 % населения поражено флюорозом зубов с превалированием тяжелых форм, остеосклероз, угнетение функции щитовидной железы, изменение активности ряда ферментных систем крови, угнетение биоэлектрической активности головного мозга, а также нарушение в других внутренних органах.

Эндемические заболевания имеют локально-эпидемиологический характер, т. е. концентрируются в районе какого либо экологического объекта или развития неблагоприятного процесса. Флюороз зубов возникает в том случае, если поступление фтора в организм превышает 0,1–0,15 мг на 1 кг массы тела в сутки. Причем для возникновения флюороза зубов необходимо минимум 9–12 месяцев пользоваться водой с содержанием фтора 4,0 мг/л, и 12–18 месяцев – 1,5–2,0 мг/л. Среди жителей, которые на протяжении 10 и более лет потребляли питьевую воду с содержанием фтора 2,2 мг/л, бо-

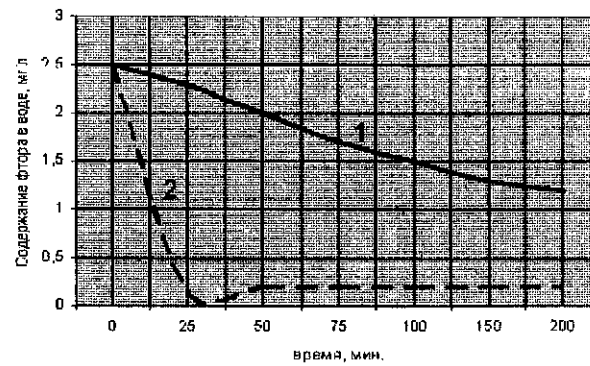


Рис. 4. Кинетические кривые сорбции фтора. Сорбент: 1 – глаукоцит, 2 – клиноптилолит, обогащенный алюминием

лее 80 % поражены флюорозом, артрозами различной локализации, в том числе деформированными остеоартрозами [4–7].

Очаги эндемического флюороза встречаются на территории Днепропетровской, Полтавской, Харьковской, Донецкой, Одесской, Винницкой областей. Причем заболеваемость флюорозом зависит как от геологических – наличие разрывных нарушений, гидрогеологических, геоморфологических и других условий, так и от степени техногенной нагрузки на территорию.

В Украине взрослый человек (средняя масса тела 70 кг) получает в неэндемической местности в сутки с пищей (без напитков) в среднем 0,7 мг фтора, максимум – 1,2 мг. В пищевом рационе эндемических территорий поступление фтора несколько больше за счет того, который содержится в воде, входящей в состав хлеба и жидких блюд [3–7]. В табл. 5 представлено поступление фтора в организм человека в зависимости от концентрации в питьевой воде и пище.

Исследования подтвердили, что если концентрация фтора в питьевой воде находится в пределах 0,3–0,4 мг/л, то пищевые продукты служат основным источником фтора для человека. Если же содержание фтора в воде превышает 0,4–0,5 мг/л, то удельное значение пищевых продуктов как источника фтора резко падает.

Мероприятия по предупреждению эндемических заболеваний. В большинстве природных вод содержание микроэлементов настолько низкое, что поступле-

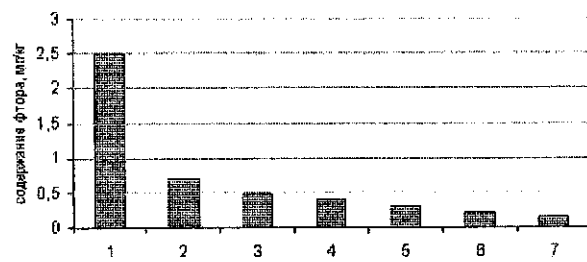


Рис. 5. Содержание фтора в некоторых продуктах питания [17]: 1 – морская капуста, 2 – крабы, 3 – яйца куриные, 4 – рыба морская, 5 – молоко коровье, 6 – картофель, 7 – капуста

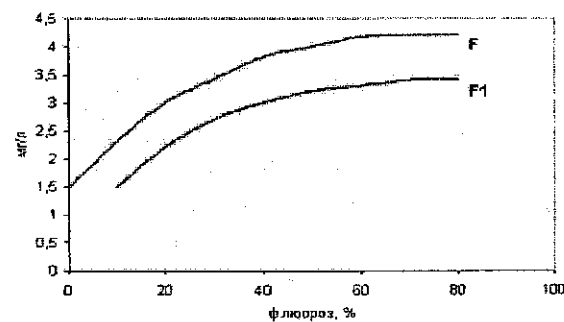


Рис. 6. Зависимость степени заболевания от содержания фтора и нитратов в воде [30]. F1 – содержание фтора с одинаковой примесью нитратов (более 100 мг/л)

Таблица 5

Поступление фтора в организм взрослого человека в зависимости от водопотребления, концентрации F⁻ в питьевой воде и различного содержания фтора в пище [3-6]

Концентрация F ⁻ в воде, мг/л	Водопотребление, л/сут	Поступление F ⁻ с выпиваемой водой, мг/сут	Поступление с водой F ⁻ , мг/кг массы тела	Поступление фтора с пищей, мг/сут	Поступление фтора с пищей, мг/кг массы тела	Общее поступление фтора, мг/сут	Общее поступление фтора, мг/кг массы тела
0,1	1	0,1	0,001	0,5	0,007	0,6	0,008
				0,8	0,011	0,9	0,001
				1,2	0,017	1,3	0,018
	2	0,2	0,003	0,5	0,007	0,7	0,01
				0,8	0,011	1	0,014
				1,2	0,017	1,4	0,02
	6	0,6	0,009	0,5	0,007	1,1	0,016
				0,8	0,011	1,4	0,02
				1,2	0,017	1,8	0,026
1	1	1	0,014	1,1	0,016	2,1	0,03
				1,4	0,02	2,4	0,034
				1,8	0,026	2,8	0,04
	2	2	0,029	1,1	0,016	3,1	0,044
				1,4	0,02	3,4	0,048
				1,8	0,026	3,8	0,054
	6	6	0,086	1,1	0,016	7,1	0,100*
				1,4	0,02	7,4	0,106*
				1,8	0,026	7,8	0,110*
1,5	1	1,5	0,021	1,4	0,02	2,9	0,041
				1,7	0,024	3,2	0,045
				2,1	0,03	3,6	0,051
	2	3	0,042	1,4	0,02	2,9	0,062
				1,7	0,024	3,2	0,066
				2,1	0,03	3,6	0,072
	6	9	0,13	1,4	0,02	2,9	0,150*
				1,7	0,024	3,2	0,154*
				2,1	0,03	3,6	0,160*
4	1	4	0,057	2,4	0,044	6,4	0,09
	2	8	0,11	2,4	0,044	11,2	0,160*
	6	24	0,34	2,4	0,044	27,2	0,380**
10	1	10	0,14	6,8	0,097	16,8	0,240**
	2	20	0,28	6,8	0,097	26,8	0,390**
	6	60	0,84	6,8	0,097	66,8	0,950***

* Условия, при которых возможна легкая степень (I и II) флюороза зубов

** Условия, при которых возможны выраженные поражения флюорозом зубов (III и IV степень), а при 10 – 20-летнем употреблении воды – флюороз скелета

*** Генерализованный флюороз с выраженным поражением, кроме твердых тканей, внутренних органов

ние их в организм человека с водой ничтожно по сравнению с поступлением с пищей. С водой человек обычно получает лишь от 1 до 20 % микроэлементов, необходимых ежедневно [8, 10]. Исключение из этого правила – фтор, поступление которого с питьевой водой одного порядка с содержанием в суточном рационе и часто даже превышает последнее.

Содержание фтора в суточном рационе пищевых продуктов в среднем составляет 0,5–1,1 мг. Если в питьевой воде 0,4 мг/л фтора, то человек получает с водой столько же фтора, сколько и с пищевыми продуктами, а если в воде 1 мг/л фтора, то суточное поступление его с водой в 2–2,5 раза больше, чем поступление с суточным рационом. Этим объясняется значение содержания фтора в питьевой воде для здоровья населения.

Оптимальным содержанием фторид-иона в воде следует считать 0,7–1,2 мг/л. На рис. 2 приведен график по статистике заболеваний флюорозом и кариесом в зави-

симости от содержания фтора в воде, на котором видно, что при постоянном потреблении воды с содержанием фтора свыше 5 мг/л практически все население подвержено заболеванию флюорозом, а при содержании менее 0,2 мг/л – кариесом.

В районах, где содержание фтора в питьевых водах свыше 1,2 мг/л, необходимо применение дефторирования воды. Как показали исследования, наиболее перспективны и экономичны методы фильтрования через слой натурального сорбента. На рис. 4 приведены экспериментальные исследования по сорбции фтора природными сорбентами. Кинетические кривые сорбции фтора показали, что наиболее эффективно для очистки воды применять клиноптилолит, обогащенный алюминием, так как уже в первые 25 минут он сорбирует почти весь фтор, а другой традиционный природный сорбент – глауконит – только 10 % фтора.

Также необходимо ограничить поступление фтора с водой, в пищу добавлять соли кальция и магния, фо-

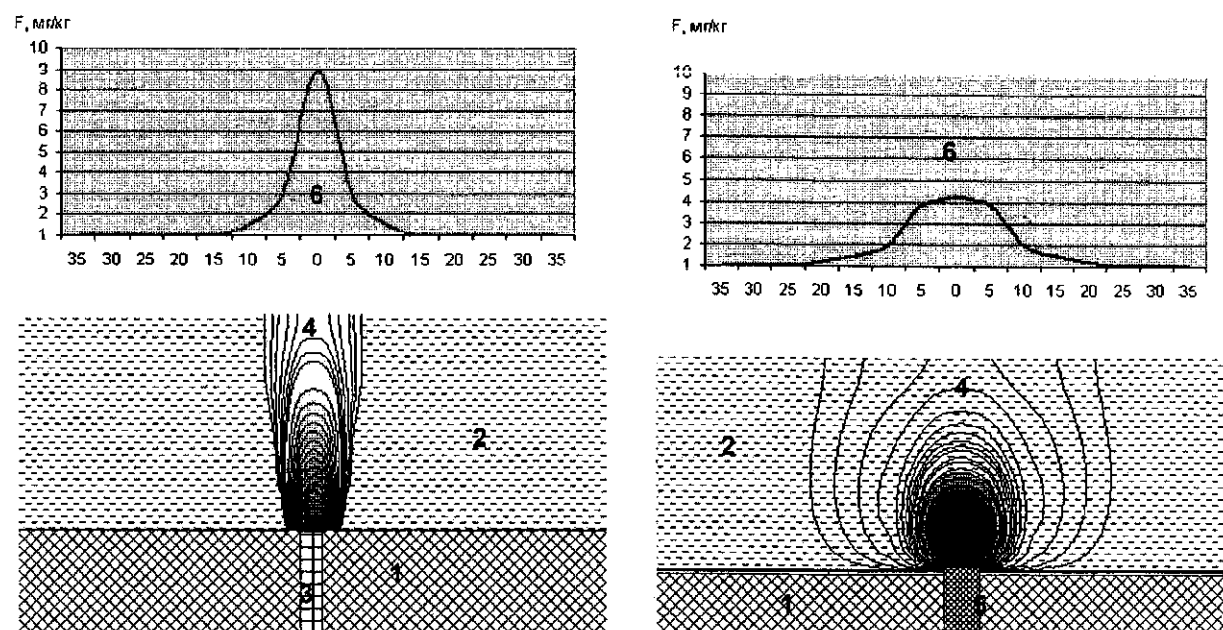


Рис. 7. Распределение подвижных форм фтора над тектоническим нарушением (а), над рудопроявлением (б): 1 – породы кристаллического фундамента, 2 – осадочные породы, 3 – зона тектонического нарушения, 4 – вторичные ореолы, 5 – рудное тело, 6 – график распределения подвижных форм фтора в поверхностных отложениях

сфорных кислот, марганца и железа; переносимость фтора несколько усиливается при добавлении в диету дрожжей [5]. Содержание фтора в некоторых продуктах питания представлено на рис. 5. В этих районах необходимо употреблять в пищу молоко (0,5–1,0 л ежедневно) и овощи. Благоприятное действие молока можно объяснить наличием в нем полноценных белков, кальция и витаминов, а также тем, что при употреблении молока люди выпивают меньше воды и чая. Антифлюорозное действие овощей объясняется тем, что они содержат много воды и служат богатым источником витаминов С, В1, В2, РР и D, которые играют компенсаторную роль при воздействии фтора на организм и усиливают выведение его из организма.

В районах, где содержание фтора в питьевых водах меньше нормы (менее 0,8 мг/л), применяют фторирование воды централизованных источников водоснабжения и фторирование поваренной соли. Наряду с этим применяют таблетки, содержащие соединения фтора; рекомендуют аппликации, полоскание и чистку зубов с использованием растворов соединений фтора, фторсодержащие зубные пасты и т. д. Необходимо употреблять продукты, содержащие максимальное количество фтора – чай (80 мг/кг), продукты моря (3 и более мг/кг), и т. д. [2–7].

При составлении рекомендаций необходимо также учитывать влияние техногенной нагрузки на конкретную территорию, вследствие которой содержание тяжелых металлов и нитратов в подземных водах увеличивается, влияние фтора на организм человека изменяется. При комплексном воздействии степень заболевания флюорозом увеличивается, так как организм теряет свои компенсационные возможности и появляется "эффект синергизма". На рис. 6 приведены графики зависимости степени заболеваемости от содержания фтора и нитратов в воде, из ко-

торых видно: если содержание фтора в воде – 2,5 мг/л, то 18 % населения поражено флюорозом; в присутствии нитратов в этой же воде степень заболеваемости флюорозом составит 30 %. При содержании фтора в воде 3,5 мг/л степень заболеваемости флюорозом – 35 %, однако в условиях присутствия в воде нитратов этот процент возрастает до 80.

В настоящее время вследствие геохимической деятельности человека формируются новые геохимические провинции, меняется баланс всех химических элементов. Комплексное изучение поведения фтора в геохимических провинциях имеет большое значение для сельского хозяйства, биологии и медицины, при разработке мероприятий по удобрению почв и решению проблем эндемических заболеваний.

Фтор – индикатор поисков. В настоящее время фтор широко используется при геохимических поисках месторождений полезных ископаемых и для выявления зон тектонических нарушений. Наибольшая эффективность его как элемента-индикатора установлена при использовании для решения поисковых задач его подвижных форм.

Определение фтора при этом проводится методом потенциометрии в водной вытяжке из перекрывающих рудное тело поверхностных отложений, что дает возможность на опытных участках выявлять довольно контрастные аномалии подвижных форм фтора над рудопроявлениями.

На примере Полоховского петалитового месторождения (рис. 7), расположенного в западной части Кировоградского геоблока УЩ показана возможность использования геохимического метода поисков литиевого оруденения по подвижным формам фтора. Оруденение представ-

лено, в основном, литиевыми пегматитами и перекрыто осадочной толщей – песками и суглинками общей мощностью 60 м. На этой территории проведено фторометрическое опробование поверхностных отложений над предполагаемой зоной тектонического нарушения. Как показали результаты исследований, над зоной тектонического нарушения образуется контрастный ореол рассеяния фтора (рис. 7, а), с содержанием, превышающим фоновое в 10 раз (фон – 1 мг/кг), и шириной аномалии 20 м.

Менее контрастные ореолы рассеяния подвижных форм фтора установлены непосредственно над рудопроявлением (рис. 7, б). Максимальное содержание фтора в ореоле составляет 4 мг/кг, постепенно уменьшается к

периферии – на расстоянии 5 м от рудопроявления – 3 мг/кг, 10 м – 2 мг/кг, 25 м – фоновое. Ореол рассеяния над рудопроявлением более широкий, чем над тектоническим нарушением – соответственно 50 и 20 м.

Выводы. Изложенные материалы по геохимии фтора убедительно доказывают его исключительное влияние на здоровье человека и подчеркивают необходимость изучения закономерностей и особенностей распределения фтора в процессе решения экологических задач, а также первостепенность фтора как элемента-индикатора для решения различных задач поисковой геохимии, в геолого-структурном картировании, трассировании зон тектонических нарушений.

Исследование выполнено в рамках совместного проекта научно-технического сотрудничества между Министерством образования и науки Украины и Белорусским республиканским фондом фундаментальных исследований: "Розробка геохімічних критеріїв впливу зон тектонічних порушень на екологічну обстановку в Білорусі і Україні" (договор № 14.3/004).

1. Безвужко Е. В. Забруднення довкілля як фактор ризику виникнення флюорозу у дітей // Новини стоматології. – 1999. – № 3. – С. 41–42.
2. Ванханен В. В., Чижевский И. В. Фторпрофилактика кариеса зубов в различных биогеохимических регионах Украины // Лікарська справа. Врачебное дело. – 1997. – № 3. – С. 17–30.
3. Габович Р. Д., Касьяненко А. С. Методические рекомендации по медико-географическому изучению фтористых биогидрогеохимических провинций и очагов эндемического флюороза, их профилактика и оздоровление. – К., 1979. – 30 с.
4. Габович Р. Д., Степаненко Г. А. Содержание фтора в пищевых продуктах и рационах, полученных в различных биогеохимических районах Украины // Вопросы питания. – 1976. – № 3. – С. 74–77.
5. Габович Р. Д., Овруцкий Г. Д. Фтор в стоматологии и гигиене. – Казань, 1969. – 512 с.
6. Габович Р. Д., Минх А. А. Гигиенические проблемы фторирования питьевой воды. – М: Медицина, 1979. – 199 с.
7. Григоров Ю. И., Поворознюк В. В., Козлова С. Г., Снйпер Л. И. Питание в профилактике фтористых интоксикаций. – К., 1992. – 88 с.
8. Григорьева Л. П., Головкин Н. В., Николишин А. К. Влияние фтора на распространение и интенсивность стоматологических заболеваний у детей Полтавской области // 36. докл. науч.-практ. конф. – Полтава, 1993. – С. 25–26.
9. Виноградов А. П. Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры. – М.: Наука, 1962. – С. 555–571.
10. Денга О. В., Иванов В. С. Мониторинг заболевания кариесом зубов у детей г. Одессы // Вісник стоматології. – 1996. – № 5 (12). – С. 379–383.
11. Жовинский Э. Я. Геохимия фтора в осадочных формациях юго-запада Восточно-Европейской платформы. – К.: Наук. думка, 1979. – 200 с.
12. Жовинский Э. Я., Кураева И. В. Геохимия фтора (прикладное значение). – К.: Наук. думка, 1987. – 158 с.
13. Казакова Р. В., Билищук Н. В. Развитие кариеса зубов у детей Прикарпатья в зависимости от сроков пребывания // Вісник стоматології. – 1996. – № 5 (12). – С. 383–384.
14. Крупник Н. М. Кариес зубов у детей, які проживають у регіоні сірчаного виробництва // Вісник стоматології. – 1998. – № 4 (17). – С. 77–79.
15. Крюченко Н. О. Закономерности распределения фтора в подземных водах Украины // Геохімічні методи пошуків – стан і перспективи розвитку. – К., 2001. – С. 39–40.
16. Крюченко Н. О. Фтор в питьевых водах Украины. канд. диссерт. – К., 2002. – 94 с.
17. Крюченко Н. О. Наличие фтора в подземных водах Украины и заболевания, связанные с ним // Пошукова та екологічна геохімія. – 2001. – № 1. – С. 9–13.
18. Крюченко Н. О., Кураева И. В., Радченко А. И., Билык В. Ж. Формы миграции микроэлементов в подземных фтороносных водах Украины // Пошукова та екологічна геохімія. – 2001. – № 1. – С. 50–54.
19. Нейко С. М., Рудько Г. І., Смоляр Н. І. Медико-геоекологічний аналіз стану довкілля як інструмент оцінки та контролю здоров'я населення. – Львів: ЕКОП, 2001. – 349 с.
20. Николишин А. К. Флюороз зубов. – Полтава: Укр. мед. стомат. академия, 1995. – 69 с.
21. Пришко З. Р. Клініко-імунологічна характеристика стану ротової порожнини у дітей, які проживають в районі з підвищеним радіаційним фоном // Автореф. дис. Львів. мед. Ун-та. – Львів, 1999. – 35 с.
22. Рудько Г. І., Скятинський Ю. П., Федосєєв В. П. та ін. Екологічний стан геологічного середовища як фактор масового захворювання дітей флюорозом у Червоноградському гірничо-промисловому районі // Мінерал. ресурси України. – 1997. – № 4. – С. 34–42.
23. Рудько Г. І., Скятинський Ю. П., Федосєєв В. П. та ін. Екологічний стан геологічного середовища як фактор масового захворювання дітей флюорозом у Червоноградському гірничо-промисловому районі (продовження) // Мінерал. ресурси України. – 1998. – № 2. – С. 17–22.

24. Санитарные правила и нормы охраны поверхностных вод от загрязнения. – М.: Минздрав СССР, 1988. – 69 с.
25. Справочник по санитарно-гигиеническим нормам содержания вредных химических веществ в окружающей среде. – М., 1987. – 300 с.
26. Хоменко Л. О., Биденко Н. В. Аналіз захворювань дитячого населення, яке мешкає на радіаційно забруднених територіях // Вісник стоматології. – 1997. – № 3. – С. 473–474.
27. Шаповалова Г. І. Захворювання зубів у населення, яке мешкає на радіаційно забруднених територіях // Вісник стоматології. – 1997. – № 4. – С. 42–46.
28. Шевченко В. А. Медико-географическое картирование территории Украины. – К.: Наук. думка, 1994. – 157 с.
29. Шилкина Л. М. Результати вивчення Бучацької фтористої гідрогеологічної провінції // Ортопедия, травматология и протезирование. – 1997. – № 4. – С. 17–20.
30. Zhovinsky, E. Ya., Kuraeva, I. V., Kryuchenko N.O., Dmytrenko G.E. Geology-structural and geochemical conditions of formation of fluorine-bearing provinces of Ukraine // Мінерал. журн. – 2001. – т. 23. № 5/6. – С. 31–36.
31. Tawall J., Bailey K., Chilton J. Fluoride in drinking Waters, 2006. – London. – 134 p.

В статті наведені дані по геохімії фтору, даний аналіз вмісту фтору у природних водах України і різних країн світу, а також показане прикладне значення фтору при рішенні екологічних і пошукових задач.

In the article the data on geochemistry of fluorine, the analysis of contain of fluorine of natural waters of Ukraine and othert countries of world is given, and also is shown applied value of fluorine at the decision of ecological and exploration tasks.