

Закономірності поширення фтору у навколишньому середовищі

Одеський національний університет ім. І. І. Мечникова, м. Одеса
e-mail: v.trigub@mail.ru

Анотація. Проведено аналіз літературних джерел та власних досліджень щодо закономірностей природного поширення та антропогенного накопичення фтору в навколишньому середовищі. Виявлено регіональні закономірності поширення фтору в ґрунтах, підземних та поверхневих водах. Встановлено, що в сучасних умовах вирішальним фактором збільшення вмісту фтору в навколишньому середовищі є антропогенний.

Ключові слова: фтор, природне середовище, закономірності поширення.

Вступ

У теперішній час фтор і його сполуки використовуються у всіх сферах життя: від атомної енергетики і ракетно-космічної техніки до медицини. Одночасно фтор викликає занепокоєння стосовно свого негативного впливу на організми рослин, тварин та людей, що значною мірою залежить від його кількісного вмісту в об'єктах навколишнього середовища.

Фтор є найпоширенішим елементом у природі. Він входить до складу як літосфери, так і всіх компонентів біосфери. Серед хімічних елементів, які утворюють сольову масу океану, фтор займає 13 місце. Відноситься до активних атмосферних і водних мігрантів. До атмосфери фтор транспортується вулканічними газами, випаровуванням, промисловими забрудненнями. У підземні води надходить, головню, у результаті розчинення гірських порід; у річкові – із порід і ґрунтів внаслідок руйнування фторвмісних мінералів, з ґрунтовими та стічними водами. Основним природним джерелом забруднення фтором повітря, ґрунтів, рослин є вулканічна діяльність.

Фтор належить до групи мікроелементів, які відіграють важливу роль у біохімічних процесах. Нестача його, як і надлишок, у продуктах харчування та питній воді призводить до тяжких захворювань. в навколишньому середовищі негативно впливають на життєдіяльність рослин, тварин і людей. Саме це і зумовило необхідність аналізу закономірностей природного поширення і антропогенного накопичення фтору в навколишньому середовищі.

Об'єктом нашого досліджень є фтор, **предметом** – особливості поширення фтору в навколишньому середовищі.

Завдання досліджень: установити закономірності природного поширення і антропогенного накопичення сполук фтору в об'єктах навколишнього середовища.

Матеріали і методи

Для вирішення поставлених завдань були використані літературні джерела щодо закономірностей поширення фтору в природних компонентах світу та власні дослідження щодо особливостей поширення фтору в атмосферних опадах, підземних та поверхневих водах, ґрунтах північно-західного Причорномор'я.

Вміст фтору в досліджуваних нами природних об'єктах визначали потенціометричним методом із застосуванням фтор – селективного електрода марки ЭФ – IV.

Дослідження вмісту фтору в деяких компонентах природного середовища північно-західного Причорномор'я дозволило встановити регіональні закономірності його поширення в ґрунтах, підземних та поверхневих водах.

Результати та їх обговорення

Перші дослідження щодо вмісту фтору в земній корі були наведені в роботах видатних геохіміків В. І. Вернадського (1913), А. П. Виноградова (1937), В. М. Гольдшмітта (1938), А. Е. Ферсмана (1933) [1].

Вивчаючи особливості кругообігу фтору в біосфері В. І. Вернадський прийшов до висновку, що фтор присутній в усіх компонентах біосфери і представляє собою яскравий приклад розсіяного стану елементів. Вчений вважав, що основним джерелом фтору в біосфері являються гірські породи. Крім цього, деяка кількість мікроелементу потрапляє з термальними водами і вулканічними газами. Вміст фтору в ґрунтах визначається його концентрацією в материнських породах, що ж стосується особливостей його розподілу в ґрунтового профілі, то вони залежать від ґрунтоутворюючих процесів, із яких найбільш важливе значення мають інтенсивність вивітрювання і вміст глинистих часток [2].

За даними різних авторів середній вміст фтору в елементах зовнішнього середовища значно відрізняється (табл. 1). Вміст фтору в земній корі, за різними джерелами, складає $2,7 \cdot 10^{-2}$ – $6,5 \cdot 10^{-2}$ мас. %.

Таблиця 1.

Вміст фтору в основних компонентах літосфери та біосфери *

| Природні компоненти | Кларки концентрацій, % |
|---|-------------------------------------|
| Магматичні породи: Ультраосновні (дуніти, перидотіти, піроксеніти) | 0.005-0.010 |
| Основні (базальти, габро) | 0.030-0.050 |
| Середні (діорити, сієніти) | 0.050-0.120 |
| Кислі (граніти, гнейси) | 0.052-0.085 |
| Кислі вулканічні (ріоліти, трахіти, дацити) | 0.030-0.070 |
| Осадкові породи: Глинисті осадкові | 0.050-0.080 |
| Сланці | 0.050-0.080 |
| Пісковики | 0.005-0.027 |
| Вапняки, доломіти | 0.005-0.035 |
| Гідросфера | 0.002 |
| Жива речовина | 0.007 |
| Ґрунт | 0.3 |
| Атмосферні опади | $n \cdot 10^{-4} - n \cdot 10^{-5}$ |
| Ріки | $n \cdot 10^{-4} - n \cdot 10^{-3}$ |
| Солоні озера, содові підземні води | $n \cdot 10^{-2} - n \cdot 10^{-1}$ |
| Прісні води | $n \cdot 10^{-3}$ |
| Озерні мули | 1.0 |

* за даними різних авторів

Земна кора, за Ферсманом А. Ф. [3], містить його в середньому 0,08%. Загальний вміст фтору в літосфері, океані й атмосфері сягає 0,03 %. Найбільші концентрації фтору виявлено в кислих вивержених породах. Так, кларк кислих порід складає $8 \cdot 10^{-2}\%$, основних - $3,7 \cdot 10^{-2}\%$, ультраосновних - $1 \cdot 10^{-2}\%$.

Фтор зустрічається у природі винятково у вигляді сполук, головним чином з кальцієм і алюмінієм. Основне джерело фтору – плавиковий шпат (флюорит) CaF_2 , який вміщує близько 48,7 % фтору. Значна кількість фтору міститься також у природних фосфат-апатитах і фосфоритах. У фторопатиті – $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ вміст фтору зазвичай становить 3,3%. При отриманні фосфорних добрив з апатиту частина фтору (50-80%) переходить у їхній склад, що є серйозним недоліком. Великий відсоток фтору міститься також у криоліті (Na_3Al_6) - 54,3%. Стабільним мінералом, що містить фтор, є топаз $\text{Al}_2[\text{SiO}_4](\text{F},\text{OH})_2$. Фтор здатний заміщати гідроксильні групи в глинистих мінералах, зокрема в мулистих. Межі вмісту фтору в ілітах і хлоритах - 0,1-2,3% [4]. Усього нараховується близько 180 мінералів, вміст фтору в яких від 1% і більше [1].

Вільний фтор може траплятися в гірських породах у вигляді газових пухирців. При вивітрюванні гірських порід він зв'язується із силікатами, нагромаджуючись в залишковому матеріалі.

У ґрунти фтор надходить різними шляхами. Основні природні джерела – фторвмісні мінерали, вулканічні гази, які у великих кількостях містять фтористий водень, атмосферні опади. Найбільш розповсюдженим антропогенним джерелом накопичення фтору в ґрунтах є мінеральні фосфорні добрива. Із ґрунтів, водойм і атмосферного повітря частина фтору попадає в біомасу. Масова частка фтору в біомасі становить в середньому $1,4 \cdot 10^{-4} \%$ [5]. У приземному шарі атмосферного повітря вміст фтору – 0,02-0,04 млрд⁻¹.

Концентрація фтору в чистих атмосферних опадах є незначною. На континентальних територіях кількість фтору, що надходить до річок та підземних вод з дощовими водами, становить менше 0,1 мг/л. На берегових територіях концентрація фтору в опадах вища і становить в середньому 0,68 мг/л.

Значне поширення фторидів зумовлює їхню наявність у природних водах. Концентрація фтору в природних водах коливається в широких межах: від 0,01 до $27,0 \text{ дм}^3$ і пов'язана, насамперед, з розчинністю його сполук. Найбагатші фтором водоносні шари палеозою, а також підземні джерела, які прилягають до родовищ фторвмісних мінералів, та областей колишньої або наявної вулканічної чи тектонічної діяльності [5].

Низькі концентрації фтору переважно містяться в поверхневих водах, вищі – в мінеральних джерелах, підземних та промислових стічних водах. Особливо високі концентрації фтору є в артезіанських водах на всіх континентах Земної кулі. Найвищу концентрацію фтору в мінеральній воді зареєстровано в США (штат Арізона – 33 мг/дм^3).

Основним джерелом фтору у підземних водах є гірські породи. Потрапляючи на значні глибини, осадкові породи внаслідок епігенетичних перетворень (розчинення, гідратація, метасоматоз та ін.) втрачають значну кількість фтору.

Встановлено [1], що підземні води глибоких частин артезіанських басейнів України за складом дуже близькі до порових вод глинистих порід. Літифікація глинистих осадів і витискування порових вод відіграють важливу роль в утворенні сильно мінералізованих глибинних вод артезіанських басейнів.

Деякі дослідники [6], при зональному вивченні підземних вод силурійських відкладів простежили збільшення з глибиною загальної мінералізації води, вмісту F , Na^+ , K^+ , Cl^- , SO_4^{2-} та різке зменшення вмісту Ca^{2+} , Mg^{2+} і частково HCO_3^- . Три останні іони в основному і контролюють вміст фтору в системі розчин-порода. Дуже низький вміст Ca у воді за значних перевищень вмісту Na , а також K в комплексі зі стронцієм та фтором створюють сприятливі умови для розвитку гіпоплазії та флюорозу.

Не виключена можливість надходження фтору в підземні води з ювенільними розчинами, проте це може мати пульсуючий характер лише в періоди тектоновулканічної активізації. Збагачення фтором вод, які залягають вище водоносних горизонтів, може відбуватися внаслідок підземних вод глибоких гідрохімічних зон в районах тектонічних порушень. У районах розвитку товщ сеноманських фосфоритоносних відкладів можливе надходження фтору і з інфільтраційними водами, особливо при приповерхневому заляганні товщі [7].

Загалом, гідрохімічні аномалії фтору пов'язані з родовищами фторвмісних мінеральних руд, глибинними розломами та зонами окиснення багатьох рудних родовищ (молібденових, вольфрамівих, мідних, ртутних та ін.). Часто гідрохімічні аномалії є «сліпими», оскільки перекрыті верхніми екранами і не завжди відображаються в зонах тектонічних порушень. Найліпше вони фіксуються в районах розвитку неотектонічних процесів, за яких можливий водообмін між приповерхневими і глибинними зонами земної кори [7].

У поверхневих прісних водах, менш схильних до впливу фторвмісних порід, вміст фторидів зазвичай низький - 0,01-0,3 мг/л. Концентрація фторидів у морській воді вища, ніж у прісній і становить в середньому 1,3 мг/л [8].

Вивчаючи мінеральний склад підземних вод, Р. Д. Габович та С. Р. Крайнов вперше звернули увагу на зв'язок між вмістом у водах кальцію, магнію і фтору.

Досліджувана нами територія північно-західного Причорномор'я України розташована у зоні впливу Чорного моря, що зумовлює формування хімічного складу атмосферних опадів, туманів і бризів. Унаслідок процесів імпульверизації, які найактивніше відбуваються під час штормів, атмосферні опади змінюють свою мінералізацію та хімічний склад. Винесення морських солей відбувається і при випаровуванні води із порівняно спокійної поверхні моря. З пароподібною водою в атмосферну міграцію втягуються й морські солі. Дослідження атмосферних опадів від узбережжя моря вглиб суші засвідчили, що вплив акваторії моря на їхню мінералізацію та хімічний склад позначається на відстані 200-250 км. Мінералізація атмосферних опадів у межах цього простору підвищена, а у складі легкорозчинних солей переважають хлориди і сульфати магнію та натрію. Вміст фтору у водах Чорного моря в районі м. Одеси в різні роки коливався в межах 0,61-0,78 мг/л. Вміст фтору в атмосферних опадах визначали вибірково в різні сезони. Межі коливань представлені в таблиці 2.

Таблиця 2.

Вміст фтору в деяких природних компонентах північно-західного Причорномор'я

| Природні компоненти | Межі коливань |
|---|-----------------------------|
| Атмосферні опади (мг/л): | |
| за межами антропогенного впливу | 0,07-0,15 |
| в межах впливу суперфосфатного заводу | 6,24-26,6 |
| Природні води (мг/л): | |
| Підземні води | 0,21-2,28 |
| Грунтові води | 0,16-2,09 |
| Поверхневі води (мг/л): | |
| р. Дунай | 0,20-0,59 |
| р. Дністер | 0,24-0,27 |
| р. Когильник | 0,34-1,22 |
| р. Сарата | 0,40-0,70 |
| оз. Сасик | 0,34-0,60 |
| оз. Китай | 0,37-0,56 |
| оз. Ял пуг | 0,48-0,61 |
| Грунти (мг/кг): | |
| Автономні ландшафти | (0,87-3,44)** |
| Підлеглі ландшафти | (2,21-6,48)** |
| Чорноземи південні незрошувані | (131,1-597,0)*(0,49-3,96)** |
| Чорноземи південні зрошувані | (310,0-328,0)*(1,62-3,44)** |
| Чорноземи південні зрошувані гіпсовані | (318,0-360,5)*(2,05-6,75)** |
| Рослини (різні види) (мг/л) | |
| за межами антропогенного впливу | 0,11-6,27 |
| в межах впливу суперфосфатного заводу(0-2000 м) | 7,79-93,10 |

*валовий вміст

**водорозчинний вміст

Вміст фтору в атмосферних опадах за межами антропогенного забруднення коливався: в твердих опадах - 0,07-0,15 мг/л, в рідких – 0,05-0,15 мг/л, що є вищими від середніх показників в атмосферних опадах України – 0,05 мг/л [8]. В межах впливу промислових викидів вміст фтору в атмосферних опадах значно перевищує ГДК. Підвищений вміст фтору в атмосферних опадах є додатковим джерелом його надходження в природні води, в тому числі питні, рослини, що може негативно впливати на здоров'я населення.

Мінералізація, хімічний склад та, зокрема, вміст фтору в підземних і ґрунтово-підґрунтових водах території досліджень формується головню за рахунок транзиту їх з Українського кристалічного щита і Подільської височини. Вміст фтору в природних водах північно-західного Причорномор'я коливається в широких межах (табл. 2). Підземні води мають підвищені показниками вмісту фтору, які в окремих випадках перевищують граничнодопустимі концентрації. Води, приурочені до водоносних горизонтів лесової формації, мають нижчі показники (0,16-0,80 мг/л), а більші значення вмісту фтору простежено у водоносних горизонтах, які приурочені до нижньочетвертинних і верхньопліоценових відкладів (1,6-2,09 мг/л).

Основними джерелами надходження фтору в природні води є фторвмісні мінеральні добрива, хімічні меліоранти, стічні води. За нашими дослідженнями, вміст фтору у водах річок Дністер та Дунай є невисоким. Проте аналіз літературних джерел свідчить про те, що в останні десятиріччя спостерігається тенденція щодо його підвищення. У водах малих річок вміст фтору має порівняно високі значення, зокрема води річки Когильник.

Вміст фтору в ґрунтах визначається, перш за все, його концентрацією в материнських породах. Що стосується особливостей його розподілу в ґрунтовому профілі, то вони залежать від ґрунтоутворювальних процесів, з яких найважливіше значення мають інтенсивність вивітрювання і вміст глинистих частинок [9].

Поведінку фтору в ґрунтах вивчало багато дослідників [2, 5, 9-16 та ін.]. Отримані результати свідчать про те, що його міграційні властивості дуже різноманітні, а рівень вмісту в ґрунтовому розчині залежить від наявності глинистих мінералів, значення рН і концентрацій кальцію та фосфору в ґрунтах. Найпоширенішою формою фтору в ґрунтах вважають фторапатит. Відомо, що в ґрунтах присутні також деякі флюориди (наприклад, Ca_2F_2 , AlF_3) і алюмосилікати (наприклад, $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)$). Виявлено також здатність фтору до утворення комплексних іонів з алюмінієм Al^{2+} , Al_2^+ , Al_4^- .

Фтор може легко заміщати в глинистих мінералах гідроксильні групи, тому висловлено припущення, що глинисті мінерали, зокрема іліти, здатні зв'язувати більшу частину цього елемента в ґрунтах. За даними Томпсона Л. й інших [15], межі вмісту фтору в мінералах груп іліту і хлориту складають 0,1-2,3%.

В природних умовах фтор малорухливий і не накопичується у верхніх горизонтах ґрунтів, особливо кислих. Висока розчинність фтору в кислих ґрунтах зумовлена присутністю легкорозчинних флюоридів, наприклад NaF , KF , NH_4F , тоді як AlF_3 відомий своєю низькою розчинністю. Отже, збільшення вмісту фтору з глибиною визначається значеннями рН середовища.

Знижена міграція фтору у вапнякових ґрунтах зумовлена утворенням слабкорозчинних CaF_2 і комплексів фтору з залізом, алюмінієм і кремнієм. З іншого боку, присутність в содових ґрунтах, здатних до активного обміну натрію, збільшувала розчинність фтору.

Найнижчі концентрації фтору виявлені в піщаних ґрунтах гумідних районів, а найвищі – у важких глинистих ґрунтах і в ґрунтах, які утворилися на основних породах.

Для більшості ґрунтів вміст валового фтору змінюється в межах 150-400 мг/кг. У деяких важких ґрунтах вміст фтору перевищує 1000 мг/кг. Вищі концентрації фтору у незабруднених ґрунтах виявлені в провінціях з ендемією флюорозу [17].

Фтор у ґрунті може перебувати у вигляді важкорозчинних (валовий) і легкорозчинних сполук (рухомий, кислоторозчинний, водорозчинний). За даними Виноградова А. П. [18], якими послуговуються багато авторів, вміст валового фтору в ґрунтах Руської рівнини коливається в межах 30-320 мг/кг (табл. 3). У ґрунтах США діапазон вмісту фтору ще ширший: від слідів до 7070 мг/кг. Вищий вміст простежується у важких за гранулометричним складом ґрунтах. Найнижчі концентрації фтору виявлено в піщаних ґрунтах гумідних районів [16]. Верхні межі концентрації відрізняються значним діапазоном коливань. Зокрема, в деяких важких ґрунтах у районах колишнього або сучасного вулканізму, де відбувається розсіювання фторапатиту, вміст фтору перевищує 1000 мг/кг. Підвищеним вмістом фтору характеризуються також ґрунти, багаті карбонатами [9].

Дані окремих авторів, звичайно, не охоплюють усієї різноманітності концентрації фтору в ґрунтах країн світу. Однак інформація, отримана по декількох або навіть по одному характерному для даної країни ґрунті, має значний інтерес і, безсумнівно, деякою мірою відображає геохімію фтору в ґрунтах конкретного регіону.

Диференціація ґрунтів за небезпекою нагромадження фтору зумовлена природною різноманітністю властивостей ґрунтів, відповідальних за його фіксацію. ґрунти з високої фторфіксуючою здатністю потенційно небезпечніші, тому що в них може проявлятися акумулятивний ефект і ймовірне нагромадження значних кількостей фтору.

Таблиця 3.

Вміст валового та водорозчинного фтору в ґрунтах різних країн*

| Країна | Межі вмісту, мг/кг | |
|--|--------------------|--------------------|
| | Валовий фтор | Водорозчинний фтор |
| Росія (Руська рівнина) | 3-320 | - |
| Україна | 63-340 | 1,0-27,0 |
| Казахстан | 20-1450 | сліди-68,0 |
| Молдова | 44-640 | 2,0-4,0 |
| Росія (Татарстан) | 128-285 | - |
| Росія (Мордовія) | 10-140 | - |
| США | сліди-7070 | - |
| Австрія | 20-1000 | - |
| Індія | 30-320 | - |
| Нова Зеландія | 68-540 | - |
| Швейцарія | 166-840 | 6,0-35,0 |
| Канада | 10-908 | 2,4-58,0 |
| Єгипет | 14-130 | 1,05-2,7 |
| Польща | 20-1660 | - |
| Чехія і Словачія | 50-3150 | - |
| Україна (північно-західне Причорномор'я)** | 131,1-3800,0 | 0,49-6,75 |

*за даними різних авторів

**за дослідженнями автора

Фтористі сполуки здатні не тільки накопичуватися в ґрунтах, а й викликати значні зміни їхніх властивостей. Порівняльне дослідження впливу фторидів різного хімічного складу на ґрунт засвідчило, що найнебезпечнішими з погляду зміни гумусного стану ґрунтів є лужні фториди, зокрема фториди натрію. На вміст фтору в ґрунті впливає [19]:

- характер материнських порід;
- гранулометричний склад ґрунту. З поважанням гранулометричного складу ґрунту і збільшенням глинистої фракції збільшується вміст фтору;
- реакція ґрунтового розчину. ґрунти з кислотою реакцією мають особливо високу поглинальну здатність стосовно фтору. З підвищенням рН здатність ґрунтів зв'язувати фтор-іон швидко слабшає. Найменшою фторфіксуючою здатністю володіють лужні ґрунти;
- вміст у ґрунті катіонів Mg і особливо Ca, здатних зв'язувати фтор у важкорозчинні сполуки MgF_2 і CaF_2 , що послаблює мобільність фтору;
- вміст аморфних оксидів Al і глинистих мінералів. За високого їх вмісту і рН між 5,0 і 6,5 ґрунти стійкі до забруднення фтором навіть при надходженні великих його кількостей;
- фторвміщуючі мінерали, які використовуються в результаті технологічних процесів і виділяють фтор у якості побічного продукту.

Вміст водорозчинного фтору в ґрунтах світу, і зокрема Руської рівнини, також коливається в широких межах. (табл. 3). Проте кількість експериментальних даних стосовно водорозчинного фтору незначна, порівняно з фтором валовим. Дослідження, наведені в роботах [12, 14. 19-20 та ін.] мають регіональний характер.

Особливості накопичення фтору в ґрунтах північно-західного Причорномор'я України зумовлені регіональними і географо-геохімічними особливостями. Валовий вміст фтору в ґрунтах є в межах - 131,0-670,0 мг/кг, водорозчинного – 0,70-6,73 мг/кг (табл.2). Значні коливання зумовлені відмінностями гранулометричного складу, вмістом гумусу, карбонатів, легкорозчинних солей та меліоративного стану ґрунтів. Встановлено закономірне збільшення вмісту фтору у верхніх горизонтах ґрунтів від елювіальних до транселювіальних (схили) і акумулятивних (заплати річок, днища балок) ландшафтів від 1,0 до 7,0 мг/кг, що свідчить про високу міграційну активність фтору. Вертикальна диференціація чорноземів південних і лесової товщі за вмістом фтору визначається, насамперед, особливостями їхнього гранулометричного складу і характером розподілу легкорозчинних солей і карбонатів кальцію. Максимальні значення валового вмісту фтору в ілювіально-карбонатних горизонтах сягають величин 1000 мг/кг, водорозчинного – 30 мг/кг. В межах впливу промислових підприємств вміст фтору значно перевищує ГДК, що може призвести до його накопичення, перш за все, в системі ґрунт-рослини-тварини.

Фтор значно розповсюджений у рослинних і тваринних організмах. Його вміст у них залежить від вмісту в зовнішньому середовищі. Наявність фтору в рослинах було встановлено Мюллером Г. ще в 1845р., та лише в 1913 р. Готьє А. і Клаусман П. провели детальніші дослідження і знайшли фтор у 64 досліджуваних видах рослин, причому відмінності між видами були значними. Так, щавель, листя буряку, папороті містили фтору відповідно 139, 134 і 85 мг/кг сухої речовини, а боби, морква, бульби картоплі - 2,1; 3,6 і 30 мг/кг. Середній вміст фтору в різних органах рослин коливається від 0,1 до 5,0 мг/кг сухої речовини. Однак у багатьох випадках він може зменшуватися практично до нуля або збільшуватися до кількох сотень міліграмів [5].

Багато вчених вважають, що фтор не є необхідним для рослин елементом. Мабуть це уявлення склалося через значну різницю вмісту фтору в літо- та біосфері. Перельман А. І. [21], аналізуючи кларки концентрації фтору, констатує дві його геохімічні особливості: різко виражену літофільність, зв'язок із гранітним шаром і низьку біофільність не тільки порівняно з хлором і бромом, але також з кальцієм і бором. Незважаючи на винятково високу хімічну активність, інтенсивність водної та біогенної міграції фтору нижча, ніж в інших галогенів. Жива речовина містить у середньому 5 мг/кг фтору, що свідчить про його низьку біофільність ($K_{\text{біоф}}=0,007$). Коефіцієнт біофільності - це відношення середнього вмісту елемента в живій речовині (у цьому випадку - 0,005 %) до його середнього вмісту в літосфері (0,08%). Цей показник для фтору значно нижчий, ніж для хлору (1,2), бромю (0,75), бору (0,73) і близький до біофільності кремнію (0,01) і нікелю (0,008).

Як було зазначено, різні види рослин накопичують неоднакову кількість фтору. Його середній вміст у різних органах рослин коливається від 0,1 до 5 мг/кг сухої речовини, однак у багатьох випадках він може зменшуватися до такого рівня, який неможливо зафіксувати сучасними методами аналізу.

В СНД перші дослідження по вмісту фтору в рослинах належать Данилової В. В. [22]. За даними Габовича Р. Д., у продуктах харчування рослинного походження різних районів України кількість фтору коливається від 0,01 до 0,77 мг/кг сирої речовини. Найбагатшими на фтор є зернові продукти (0,2 - 0,7 мг/кг) [8]. Крилова Н. І. [23] знайшла в овочах фтору від 0,1 до 1-3 мг на 1 кг сухої речовини. Найбільшу кількість фтору виявлено в листках петрушки (32 мг/кг), найменшу - в моркві, буряку, капусті та цибулі (відповідно, 0,025, 0,030, 0,039, 0,038 мг/кг сухої речовини).

Важливу роль у поглинанні фтору рослинами відіграє кислотність ґрунтів. У дослідях Прінса та ін. збільшення кислотності глинистого ґрунту сприяло нагромадженню фтору в рослинах. Отримані ним дані підтверджують, що при рН 4,5 вміст фтору в гречці приблизно в 25 разів вище чим при рН 6,5. Це можна пояснити тим, що ґрунти кислого ряду, зазвичай, містять значно менше кальцію, ніж ґрунти лужного ряду. Тому в кислих ґрунтах більша частина фтору хімічно зв'язана не з кальцієм, а з іншими елементами, що утворюють із фтором більш рухливі, а отже, доступніші для рослин сполуки [9].

Загальної думки дослідників стосовно залежності вмісту фтору в рослинах від його вмісту в ґрунтах дотепер не вироблено. Виноградов А. П., наприклад, вважає, що якщо таке збагачення відбувається, то воно незначне. Експерименти Габовича Р. Д. показали, що вміст фтору в рослинах при внесенні в ґрунт суперфосфату 200 кг/га, підвищується незначно. При внесенні в ґрунт 1000 кг/га суперфосфату вміст фтору в рослинах різко зростає [8]. Більшість дослідників вважає, що вміст фтору в рослинах не залежить від його вмісту в ґрунтах. Очевидно, цей висновок не є достатньо обґрунтованим, оскільки зазначені автори користуються результатами визначення в ґрунтах фтору, малодоступного рослинам. Що ж стосується визначення вмісту рухомих форм, зокрема, водорозчинних, то це питання дотепер маловивчене. За нашими дослідженнями, вміст активного фтору в соці рослин прямо залежить від його вмісту в ґрунтах. Причому в рослинах фтор накопичується в значно більших кількостях, ніж у ґрунтах [14].

Промисловими джерелами фтору в об'єктах навколишнього середовища є: заводи з виплавки алюмінію і виробництва фосфатних добрив, сталеливарні, цегельні й скляні заводи, а також спалювання вугілля. Високий вміст фтору в ґрунтах пов'язаний також з використанням фосфатних добрив, стічних вод і пестицидів. У зв'язку з високим вмістом фтору в фосфатних добривах надходження його в орні ґрунти має суттєве екологічне значення.

Про інтенсивне накопичення фтору в ґрунтах, при тривалому застосуванні мінеральних добрив, свідчать численні дані вегетаційних і стаціонарних польових дослідів [12, 14, 24-26 та ін.]. Досліди, проведені нами в польових і виробничих умовах, показали, що внесення надмірно високих доз (8-24 т/га) фосфогіпсу суттєво підвищує вміст водорозчинного в ґрунті та меншою мірою – в соці культурних рослин [14].

З промислових стоків найбільше забруднюють фтором гідросферу відходи виробництв гірничорудного (видобуток бокситів, флюориту); металургійного, хімічного, нафтопереробного, деревообробного, гутного, лакофарбового виробництв. Формування локальних техногенних аномалій фтору в ґрунтах і інших природних об'єктах пов'язано з атмосферними викидами підприємств з виробництва алюмінію, фосфорних добрив, кольорових і чорних металів, скла, будівельних матеріалів тощо [9, 14, 25, 27-30 та ін.].

За нашими дослідженнями, значне збільшення вмісту фтору в ґрунтах, які перебувають під впливом суперфосфатного заводу, пов'язане з адсорбцією з повітря його газоподібних сполук, і з надходженням техногенного пилу, збагаченого фтором. Збільшення вмісту активних форм фтору в ґрунтах (порівняно з фоновими значеннями) зареєстровано на відстані від заводу до 7-10 км, але особливо забруднені ґрунти на відстані 2-3 км. У зразках, відібраних на відстані 500 м від заводу, вміст водорозчинного фтору сягає 570 мг/кг (при ГДК 10 мг/кг), тобто перевищує норму більше ніж у 50 разів. Вміст активного фтору в природній рослинності поблизу заводу в 3-8 разів перевищує фонові значення. Пошкодженість рослин у зоні суперфосфатного заводу різна і залежить від багатьох чинників, у тім числі від ступеня фтор стійкості самих рослин.

Вивчення вмісту фтору в різних тканинах та органах людини є необхідною ланкою у справі з'ясування біологічної ролі мікроелемента. Визначаючи вміст фтору в тканинах людського організму,

дослідники ігнорували концентрацію мікроелемента у навколишньому середовищі, що не дозволяло достовірно оцінювати отримані результати, а відповідно і ускладнювало виявлення існуючих закономірностей.

В організмах тварин фтору є більше, ніж у рослин, а в морських тварин – більше, ніж у прісноводних і наземних, можливо, завдяки його більшому високому вмісту в морській воді, ніж у прісній чи континентальній. У тварин основна маса фтору утримується в скелеті (кістяку), пір'ї, волосяному покриві, рогових утвореннях; менше його в м'язовій і нервовій тканинах. Вміст фтору в організмі людини піддається значним коливанням. Найменша кількість фтору є в м'язах і мозковій тканині, найбільша – в твердих опорних тканинах: зубах, кістках, нігтях, волоссі. Кількість фтору становить 0,007%, що перевищує вміст інших мікроелементів [8].

Починаючи з другої половини ХХ сторіччя значна увага як в Радянському Союзі, так і в інших країнах світу приділялась вивченню розповсюдження фтору в природному середовищі в зв'язку з ендемічними захворюваннями населення (карієсом і флюорозом). В зв'язку з чим проводилися дослідження фтору в ґрунтах, поверхневих і підземних водах, експериментальні дослідження по розчинності фторвмісних мінералів, в першу чергу фосфоритів, які вносилися в ґрунти з мінеральними добривами.

Сучасні дослідження, головню, пов'язані з вивченням еколого-медичних аспектів вмісту фтору в системі "навколишнє середовище-людина".

Отже, незважаючи на значне поширення фтору в природі, велику хімічну активність його сполук, визначення кількісної необхідності мікроелемента для нормального розвитку рослин, тварин і людини вивчено не достатньо. Дотепер дослідники не прийшли до однозначних висновків щодо його оптимального вмісту в різних компонентах природного середовища. Такий стан проблеми можна пояснити відсутністю комплексного вивчення вмісту фтору в навколишньому середовищі та його впливу, в першу чергу, на здоров'я населення.

Література

1. Жовинский Э. Я. Геохимия фтора (прикладное значение) / Э. Я. Жовинский, И. В. Кураева. - Киев: Наук. думка, 1987. - 160 с.
2. Виноградов А. П. Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах / А. П. Виноградов. - М.: АН СССР, 1957. - 237 с.
3. Ферсман А. Е. Геохимия / А. Е. Ферсман. - М.: Госхимтехиздат, 1933. - 250 с.
4. Вознесенский С. А. Химия фтора / С. А. Вознесенский. - Л.: Химия, 1937. - 168 с.
5. Вредные химические вещества. Неорганические соединения V-VIII групп: Справ. изд. (А. Л. Бандман, Н. В. Волкова, Т. Д. Грехова и др.). - Л.: Химия, 1989. - 592 с.
6. Перельман А. И. Геохимия элементов в зоне гипергенеза / А. И. Перельман. - М.: Недра, 1972. - 288 с.
7. Нейко Є. М. Медико – геологічний аналіз стану довкілля як інструмент оцінки та контролю здоров'я населення / Є. М. Нейко, Г. І Рудько, Н. І. Смоляр – Л. – Ф.: Екор, 2001. - 350 с.
8. Габович Р. Д. Фтор и его гигиеническое значение / Р. Д. Габович. - М.: Медгиз, 1957. - 251 с.
9. Кабата-Пендиас А. Микроэлементы в почвах и растениях / А. Кабата Пендиас, Х Пендиас: пер. с англ. М.: Мир, 1989. - С. 306-316.
10. Ермолов Ю. В. Фтор в почвах лесостепной и степной зон Обь-Иртышского междуречья / Ю. В. Ермолов // Почвоведение. - 2003. - № 6. - С. 692-696.
11. Иванов Г. М. Фтор в почвах Забайкалья / Г. М. Иванов, В. К. Квашин // Почвоведение. - 2003. - № 2. - С. 158-163.
12. Крейдман Ж. Е. Фтор в почвах Молдовы / Ж. Е. Крейдман. - Кишинев: Штиинца, 1992. - 160 с.
13. Моршина Т. Н. Закономерности поглощения фтора почвами / Т. Н. Моршина, Т. П. Фанаскова // Почвоведение. - 1987. - № 2. - С. 29-34.
14. Тригуб В. І. Фтор у чорноземах південного заходу України: Монографія / В. І. Тригуб, С. П. Позняк. - Львів: Видавничий центр ЛНУ імені Івана Франка, 2008. - 148 с.
15. Thompson L. K. Fluoride accumulations in soil and vegetation in the vicinity of a phosphorus plant / L. K Thompson, S. S Sidhu, B. A Roberts. - Environ. Pollut. - 1979. - vol. 18, № 3. - p. 221-234.
16. Robinson W. O. Fluorine in soil / W. O. Robinson, G. Edgington // Soil Sci. - 1945. - Vol. 206. - P. 43-55.
17. Белякова Т. М. Фтор в почвах и растениях в связи с эндемическим флюорозом / Т. М. Белякова // Почвоведение. - 1977. - №8. - С. 55.
18. Виноградов А. П. Фтор в природе / А. П. Виноградов // Гигиена и санитария. - 1958. - № 3. - С. 11-25.
19. Виноградов А. П. Фтор в почвах СССР / А. П. Виноградов, В. В. Данилова // Докл. АН СССР. - 1948. - Т. 59, № 7. - С. 1317-1319.
20. Гапонюк Э. И. Изменение свойств дерново-подзолистой почвы и серозема под влиянием фтора / Э. И Гапонюк, Н. П Кремленкова, Т. Н. Моршина // Почвоведение. - 1982. - № 4. - С. 148-154.
21. Перельман А. И. Геохимия / А. И. Перельман. - М.: Высшая школа, 1989. - 528 с.
22. Данилова В. В. Определение фтора в растениях / В. В. Данилова // Труды биохимической лаборатории АН СССР. - Москва, 1974.
23. Крылова Н. И. Фтор в пищевых продуктах / Н. И. Крылова // Вопросы питания, Т. 11, № 1, 1952.
24. Кудзин Ю. К. О содержании фтора в почве и растениях при длительном применении удобрений / Ю. К Кудзин, В. Г Пашова // Почвоведение. - 1970. - № 2. - С. 30-35.
25. Танделов Ю. П. Фтор в системе почва-растение / Ю. П. Танделов – М.: МГУ, 1997. - 78 с.

26. Семендяева Н. В. Влияние фтора и фосфора на урожай и химический состав овса возделываемого на солонцах / Н. В. Семендяева, Л. А. Жеронкина // Агрехимия. – 1988. – № 4. – С. 57-63.
27. Кремленкова Н. П. Накопление и перераспределение техногенного фтора в почвах южной части Причерноземной зоны / Н. П. Кремленкова // Почвоведение. – 1993. – № 9. – С. 87-93.
28. Головкова Т. В. Фтор в почве окрестностей криолитового завода / Т. В. Головкова, Т. С. Сиволобова // Система методов изучения почвенного покрова, деградированного под влиянием химического загрязнения. – Москва, 1992. – С. 86-90.
29. Сараев В. Г. Содержание фтора в почвах Минусинской котловины в зоне воздействия алюминиевого завода / В. Г. Сараев // Почвоведение. – 1993. – № 2. – С. 94-97.
30. Моцик А. Содержание фтора, кадмия и свинца в сельскохозяйственных почвах вокруг завода по производству алюминия // Поведение поллютантов в почвах и ландшафтах / А. Моцик, П.Илка. – Пущино, 1990. – С. 112-119.

Аннотация. В. И. Тригуб **Закономерности распространения фтора в окружающей среде.** Проведен анализ литературных источников и собственных исследований в отношении закономерностей природного распространения и антропогенного накопления фтора в окружающей среде. Определены региональные закономерности распространения фтора в почвах, подземных и поверхностных водах. Установлено, что в современных условиях решающим фактором увеличения содержания фтора в окружающей среде является антропогенный.

Ключевые слова: фтор, окружающая среда, закономерности распространения.

Abstract. V. I. Trigub **Patterns of distribution of fluorine in the environment.** The literature issues and our own researches concerning patterns of natural spread and human accumulation of fluorine in the environment are analyzed. Regional patterns of distribution of fluorine in soils, groundwater and surface waters are found. It was established that under modern conditions the critical factor in increasing the fluorine content in the environment is anthropogenic.

Keywords: fluorine, environment, patterns of distribution.

Поступила в редакцию 04.02.2014 г.