

УДК 550.47

ИССЛЕДОВАНИЯ БИОГЕОХИМИИ ФТОРА В КОМПОНЕНТАХ ГЕОСИСТЕМ

Аничкина Н.В.

*ФГБОУ ВПО «Липецкий государственный педагогический университет»,
Липецк, e-mail: nina-viktorowna@mail.ru*

Фтор широко распространен в природе, он входит в состав почв, минералов, природных вод, растительных и животных организмов. В свободном виде не встречается. Имеет наименьший радиус атома. Сильнейший окислитель. Биологическая роль фтора исследуется в мире с 20 годов двадцатого века. В статье приводится обзор исследований, проведённых в основном на территории бывшего Советского Союза, по содержанию фтора в различных компонентах геосистем и влиянию его на здоровье населения.

Ключевые слова: фтор, геосистемы, природные воды, почвы, минералы, растительность, атмосфера, техногенез, здоровье населения

RESEARCH OF FLUORINE BIOGEOCHEMISTRY IN THE ECOSYSTEM COMPONENTS

Anichkina N.V.

Lipetsk State Pedagogical University, Lipetsk, e-mail: nina-viktorowna@mail.ru

Fluorine is widely distributed in nature, it is part of the soil, minerals, natural waters, plants and animals. The free form is not found. It has the smallest atomic radius and is a strong oxidizer. The biological role of fluorine is investigated in the world since 1920-s. The article provides an overview of research conducted mainly in the former Soviet Union, the content of fluorine in various components of geosystems and its influence on public health.

Keywords: fluorine, geosystems, natural water, soil, minerals, vegetation, atmosphere, technogenesis, health

Фтор широко распространен в природе, он входит в состав почв, минералов, природных вод, растительных и животных организмов. В свободном виде не встречается. Имеет наименьший радиус атома. Сильнейший окислитель.

Первое химическое соединение фтора было получено в 1768 г. Мартграфом, при перегонке смеси плавикового шпата с серной кислотой, выделившаяся при этом парео-

бразная кислота была названа плавиковой и применялась для травления стекла.

Впервые фтор был определен в плавиковой кислоте, но только в 1886 г. французскому химику Муассону удалось получить свободный фтор (Moisson H., 1886). Основные физические свойства и термодинамические параметры фтора и других галогенов по данным Николаева, Суворова, (1970) приведены в табл. 1.

Таблица 1

Физико-химические свойства галогенов

Показатель	F ₂	Cl ₂	Br ₂	I ₂
Агрегатное состояние	газ	газ	жидкость	твёрдое тело
Атомная масса	19,0	35,5	79,9	127
Плотность, г/см ³	1,51	1,57	3,14	4,93
Радиус атома, Å		1,07	1,19	1,36
Радиус иона, Å	1,33	1,81	1,96	2,20
Температура, °C: плавления кипения	-219 -183	-101 -34	-8,2 58,2	114 183
Коэффициент поляризации, α·10 ²⁴ , см ³	0,96	3,57	4,99	7,57
Нормальный ОВП, В	2,80	1,36	1,08	0,58
Мольный потенциал	0,75	0,55	0,51	0,45
Электроотриц., кДж/моль	2553	1925	1780	1579
Сродство к электрону	333	375	337	308
Магнитное поле, кДж/моль	4,2	12,6	46	92
Энергия диссоциации, 103 Дж	158	244	193	151

После 1920 г. интерес к химии фтора вырос, так как было доказано его значение в различных отраслях промышленности. Большое практическое значение фтора привело к интенсивному изучению его геохимии. Многочисленные исследования изложены в трудах В.И. Вернадского (1934, 1937), Noddack I., Noddack W. (1934), А.П. Виноградова (1935, 1937, 1944, 1948, 1956, и др.), В.В. Даниловой (1944, 1949 и др.), А.Е. Ферсмана (1934, 1937, 1939, 1959), К.У. Корренса (1958), Turekian, Wedepohl (1961), А.В. Коплуцаи, Л.С. Пузанова (1970), В.В. Добровольского (1964, 1967, 1983, 1984) и многих других. Основные разработки в области геохимии фтора принадлежат А.П. Виноградову. По А.П. Виноградову массовая доля фтора в земной коре 0,027; почве 0,02; морской воде $1 \cdot 10^{24}$; растениях $1 \cdot 10^{-5}$; животных $1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-4}$.

Фтор в породах

Положение фтора в периодической системе элементов во многом в значительной мере определяет его геохимическое поведение. Близость ионных радиусов кислорода, гидроксидов и фтора свидетельствует о возможности последнего замещать кислород и гидроксил в различных соединениях, а положение фтора как первого представителя подгруппы галогенов говорит о его свойстве вытеснять другие галогены из их соединений. Отсюда вытекает способность фтора входить в состав многих минералов, в том числе и в состав редкоземельных металлов. В настоящее время известно более 100 фторсодержащих минералов. Как указывал Ферсман (1959), основное значение среди них принадлежит фторидам, а также слюдам.

Фингер (1964) все фторсодержащие минералы по количественному содержанию фтора делит на три группы.

Перельман (1977) относит фтор к сильным мигрантам в коре выветривания силикатных пород. Высокие концентрации фтора типичны для фосфоритов.

Содержание фтора возрастает от ультраосновных к кислым магматическим породам и составляет $1 \cdot 10^{-2} - 8,5 \cdot 10^{-2}$ %. Примерно такие же величины дает А.П. Виноградов (1962). По мнению А.В. Коплуцаи и Л.В. Пузанова (1970), главным накопителем фтора во всех породах, начиная с основных и кончая кислыми, являются биотит и роговая обманка. Основным минералом концентратом фтора они считают флюорит.

Содержание фтора в различных типах осадочных пород неодинаково. Максимальное количество фтора характерно

для глин $10 \cdot 10^{-2}$ % (Белицкий, Николаева, 1955), минимально для гипсов и ангидридов $1,3 \cdot 10^{-2}$ % (Данилова, 1949). Промежуточное положение занимают известняки и доломиты. Иногда фтор накапливается биогенным путем.

Таблица 2

Содержание фтора в осадочных породах %

Порода	По Бреусу, 1976	По Ронову, 1976	По Жовинскому, 1987
Глины, сланцы	$7,4 \cdot 10^{-2}$	$7,2 \cdot 10^{-2}$	$0,8 \cdot 10^{-2}$
Пески, песчаники	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$3,9 \cdot 10^{-2}$	$0,2 - 2,8 \cdot 10^{-2}$
Карбонатные	$3,3 \cdot 10^{-2}$	$3,9 \cdot 10^{-2}$	$0,2 - 8 \cdot 10^{-2}$

Распределение фтора в осадочных породах зависит от фациальных условий их образования. Увеличение его содержания в осадках наблюдается при переходе от отложений, сформировавшихся в гумидных климатических условиях, к отложениям, сформировавшимся в аридных условиях, от континентальных к морским.

Среднее содержание фтора в карбонатных породах осадочных формаций юго-запада Восточно-Европейской платформы представлено в табл. 3, составленной по данным Э.Я. Жовинского (1979).

Таблица 3

Содержание фтора в карбонатных породах осадочных формаций юго-запада восточно-европейской платформы

Порода	Содержание фтора, %
Известняки	0,056
Доломиты	0,078
Мергели	0,103
Мел	0,044

Содержание фтора в породах разного возраста Русской платформы представлено в табл. 4.

Среди осадочных образований наибольшие концентрации фтора в целом отмечены в глинах. В песках и песчаниках они близки по значениям.

Накоплению фтора в осадочных породах способствует широкое развитие в них глинистых минералов, обладающих высокими сорбционными свойствами. В глинистых минералах содержание фтора: минимальное (менее 0,005%) – в каолинитах, максимальное (1,1% и более) – в монтмориллонитах.

При изучении среднего содержания фтора в магматических породах было замечено, что кислые породы содержат больше фтора, чем основные.

Таблица 4

Содержание фтора в важнейших типах осадочных пород русской платформы
(от позднего докембрия до плейстоцена)

Стратиграфический интервал	$F, n \cdot 10^{-2} \%$		
	алеропесчаные	глинистые	карбонатные
Верхний рифей-венд (Rf ₃ -V)	3	7,1	4,6
Кембрий (Cm)	2,8	3	–
Ордовик (O)	22,5	8,6	6,5
Силур (S)	–	8,4	4,6
Средний девон (D ₂)	3,7	7,9	4,8
Нижний карбон (C ₁)	2,9	9,6	4,8
Средний карбон (C ₂)	5,2	11,8	8,2
Верхний карбон (C ₃)	–	–	7,2
Нижняя пермь (P ₁)	–	–	7,1
Триас (T)	2,4	7	–
Нижняя юра (J ₁)	3	4,9	–
Средняя юра (J ₂)	4,4	7,3	–
Верхняя юра (J ₃)	4,8	7,3	2,8
Нижний мел (Cr ₁)	5,6	7,8	1,2
Верхний мел (Cr ₂)	6,8	7,6	1,6
Палеоцен (Pg ₁)	5	8,1	5,2
Миоцен (N ₁)	4	8,9	3,2
Плиоцен (N ₂)	4	6,7	2,6
Плейстоцен (Q)	3,4	3,2	–

Таблица 5

Среднее содержание фтора в земной коре

Среднее содержание фтора, $1 \cdot 10^{-4} \%$		
в земной коре в целом		в гранитном слое
по Виноградову, 1962	по Тейлору, 1964	по Бреусу, 1976
660	625	720

Таблица 6

Среднее содержание фтора в главных типах пород

Порода	Содержание фтора, %
Каменные метеориты (хондриты)	$2,8 \cdot 10^{-2}$
Ультраосновные породы (дуниты и др.)	$1 \cdot 10^{-2}$
Основные породы (базальты, габбро и др.)	$3,7 \cdot 10^{-2}$
Средние породы (диорит, андезиты)	$5 \cdot 10^{-2}$
Кислые породы (граниты, гранодиориты и др.)	$8 \cdot 10^{-2}$
Осадочные породы (глины и сланцы)	$5 \cdot 10^{-2}$

Благодаря своей реакционной способности фтор находится в литосфере исключительно в виде соединений и в свободном состоянии не существует. В настоящее время известно свыше 100 фторсодержащих минералов. Некоторые из них представлены в табл. 7.

Фтор в почвах

Среднее содержание фтора в почвах несколько ниже, чем в литосфере. По данным А.П. Виноградова (1950) в почвах СССР содержание фтора колеблется от $7 \cdot 10^{-3}$ до $3,2 \cdot 10^{-2} \%$. Это связано с тем, что фтор

относится к числу химических элементов, у которых коэффициент водной миграции велик и составляет 2–10, что указывает на вынос фтора из почвы (Перельман, 1975). Поэтому почвы обеднены фтором по сравнению с литосферой (Беличенко, 1980), Gazzes, 1978.

Таблица 7
Содержание фтора в минералах

Минералы	Содержание фтора, %
Ферручит NaBF_4	69,4
Селлаит MgF_2	61,0
Криолит Na_3AlF_6	54,3
Флюорит CaF_2	48,7
Фторфосфаты кальция, апатиты	3,8

По данным Пиотровской (1976), Specht (1961), в среднем в песчаных почвах содержится 105 мг фтора, в пылеватых – 181 мг/кг, в глинистых – 283 мг/кг. Рассматривая профильное распределение фтора в различных почвах Oelschlfger (1971), Omuetti (1980) отмечают, что распределение фтора по горизонтам в целом аналогично распределению глинистого материала. Фтор выщелачивается из минералов в кислых горизонтах развитых почв в гумидных зонах. Значительные количества фтора содержатся в горизонтах, содержащие карбонаты кальция и магния (Данилова, 1954; Гарунов, 1985). Содержание фтора в органометном горизонте понижено, органическое вещество содержит только 9 мкг/г (Ковалевский, 1967; Omuetti, 1989).

По мнению А.А. Ковалевского, О.М. Ковалевской (1979), различное распределение фтора в вертикальном разрезе рыхлого покрова лесных ландшафтов свидетельствует о том, что его вынос почвенными водами выражен только в лесных ландшафтах, а в степных эти явления не имеют существенного значения.

Фтор относится к элементам, создающим кислотную среду. В литосфере наблюдается дефицит кислотообразующих элементов. В черноземах, болотистых почвах в верхних горизонтах среда более кислая или менее щелочная, чем в нижних.

Среднее содержание фтора в почвах в ряду геохимически сопряженных элементарных ландшафтов, а также коэффициент местной миграции, свидетельствует об общей тенденции увеличения содержания фтора в почвах подчиненных ландшафтов по сравнению с автономными независимо от характера пород и особенностей почво-

образования (Белякова, 1969; Белякова, Жаворонков, 1975).

Фтор обладает способностью накапливаться в почве в виде труднорастворимых фторида кальция и фтороапатита. А.П. Виноградов подчеркивал важную роль фосфоритов и солей кальция в накоплении фтора в почвах (табл. 8).

Содержание фтора в почвах, согласно А.П. Виноградову, колеблется от 0,003 до 0,032 в среднем 0,02%. Наиболее низкие концентрации фтора были обнаружены в песчаных почвах гумидных районов, наиболее высокие – в глинистых почвах и почвах, образовавшихся на кислых породах. Форма нахождения фтора в почвах мало изучена. Однако известно, что он способен входить в решетку некоторых минералов, а также способен сорбироваться на поверхности почвенных коллоидов, о чем свидетельствует обогащенность фтором коллоидной фракции почв (Виноградов, 1950). В литературе также имеются указания на то, что фтор связан с минеральным комплексом.

В почвах фтор накапливается на испарительном и сорбционном барьерах. Щелочные почвы адсорбируют фтор гораздо слабее, чем кислые. Для миграции фтора большое значение имеет плохая растворимость фторида кальция (около 2,1). Это определяет возможность осаждения фтора на кальциевом барьере (Перельман, 1979).

Повышенное содержание фтора в почвах имеет место в ряде районов бывшего и современного вулканизма, а также в районах фосфоритовых залежей. Кроме того, фтор вносится в почву с удобрениями, фторсодержащими инсектофунгицидов. А также существует опасность техногенного загрязнения почв в местах развитой металлургической промышленности, производства пластмасс, вдоль автомобильных дорог (табл. 8).

Поступающий в почву фтор вызывает существенное изменение химических свойств почв. По данным Моршиной, Гапонюк под влиянием фторидов натрия происходит смещение рН почвенной суспензии в щелочную сторону. Увеличение содержания в почвах фтора влечет аккумуляцию органического вещества в верхних слоях почвы, что связано с уменьшением роста и активности микроорганизмов в присутствии фтора. При внесении фтора происходит также значительное изменение биологических свойств почвы (Гапонюк, 1984, 1985; Ситдииков, 1977). (табл. 9)

По данным В.В. Даниловой (1954) в черноземах фтор распределяется по разрезу равномерно, наблюдается малое его увеличение в верхних горизонтах. Среднее содержание $1,9 \cdot 10^{-2}\%$ (Воронежская область).

Таблица 8

Содержание фтора в почвах

Почва	Почвенный горизонт, см	Содержание фтора, %
Почвы тундры		
Горная тундра	0–25	0,015
	25–45	0,011
	45–65	0,012
Подзолистая гумусно-иллювиальная	0–3	0,003
	3–6	0,015
	3–25	0,015
Торфяно-глеевая	0–15	0,027
	15–25	0,013
	25–50	0,011
Подзолистые		
Среднеподзолистая суглинистая	0–10	0,021
	35–45	0,015
	55–65	0,017
Подзолистая на ленточных глинах	A ₁	0,021
	A ₂	0,017
	B	0,015
Подзолистая на валунном суглинке	A ₁	0,029
	A ₂	0,025
	B	0,028
Лесные		
Выщелоченные серые лесные глинистые	0–5	0,032
	20–25	0,013
	40–45	0,018
	75–80	0,050
Бурые лесные	0–5	0,021
	32–40	0,013
Черноземы		
Глинистый обыкновенный	0–5	0,02
	24–32	0,017
	80–88	0,015
Суглинистый	0–5	0,024
	45–50	0,013
	100	0,015
Приазовский (мощный)	0–5	0,022
	40–45	0,018
	90–95	0,021
	130–140	0,020

Таблица 9

Некоторые вариационно-статистические показатели содержания фтора в гумусовом горизонте почв, мг/кг

Формы фтора в почвах	Min	Max	Средн.	S
Серые лесные почвы				
Водорастворимый	0,1	11,4	4,2	6,6
Кислоторастворимый	0,1	17,9	5,45	7,67
Щелочнорастворимый	1,5	12,03	5,03	4,11
Выщелоченные черноземы				
Водорастворимый	0,1	5,3	1,03	1,41
Кислоторастворимый	0,1	32,3	9,16	9,85
Щелочнорастворимый	0,3	7,2	2,96	1,99
Пойменные почвы				
Водорастворимый	0,8	19	4,98	4,76
Кислоторастворимый	2,5	15,2	11,32	8,98
Щелочнорастворимый	0,4	0,9	0,65	0,35

Примечание. S – среднее квадратическое отклонение.

Таблица 10

Распределение фтора в чернозёмах (по данным В.В. Даниловой)

Горизонт	АО-5	A ₁ 24-32	В-100
Глинистый обыкновенный чернозем	$2 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$
Суглинистый чернозем	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$

Фтор в атмосфере

Фтор в атмосферу поступает с продуктами вулканических извержений, дымами пожаров, океаническими аэрозолями. Определенное значение имеет выделение фтора растениями при транспирации. Вынос фтора гидросульфатами Курильских островов достигает 0,26 т в сутки и 95 т за год. Б. Мейсон отмечает, что несмотря на небольшой процент содержания фтороводорода в вулканических газах, общий объем его накопления громаден. Так, средняя концентрация фтороводорода 0,082%, а общее количество, выделяющееся, например, в долине «Десяти тысяч дымов» (Аляска) составляет $0,2 \cdot 10^{16}$ т.

В дымах Везувия, Гавайских островов фтористый водород составляет 2,5% объема всего газа (Перельман, 1979). Вулканический фтор включается в циклические процессы в атмосфере и в морской воде (подводные извержения вулканов).

На протяжении года с поверхности океана испаряется 448 км^3 воды, а с атмосферными осадками возвращается 411 км^3 (Добровольский, 1983). Следовательно, около 10% воды, поступившей в атмосферу, переносится на сушу. Можно предположить, что одновременно переносится пропорциональное количество фтора в океанических аэрозолях (Добровольский, 1983).

Среднее содержание фтора в атмосферных осадках на территории России 0,052 мг/л. Выпавшие в США осадки атмосферные за год содержали 170 г/га, на территории Украины 262 г/га, что близко к его количеству, ежегодно выносимому реками (Габович, 1957). Содержание фтора в воздухе атмосферы колеблется от 0,1 мкг/м³ в сельских районах до значительно больших размеров в городских районах и районах вулканизма. Фтор в воздухе находится в виде фтороводорода и в составе твердых аэрозолей. Всего за год атмосферный перенос составляет $(1-60) \cdot 10^6$ т растворимого фтора и $n \cdot 10^6$ т в составе пыли (Глазовский, 1983).

Фтор в природных водах

Источники поступления фтора в природные воды: фтористые минералы, водовмещающие породы, в которых фтор находится в рассеянном состоянии, вулканические эксгаляции и живое вещество.

Неравномерность распределения фтористых соединений в литосфере и пестрота химического состава природных вод определяют различный уровень содержания фтора в природных водах того или иного региона. Средний же уровень фтора в гидросфере определяется уровнем его в океанических водах и составляет 10⁻⁴% (Вернадский, 1940).

Среди химических элементов, входящих в солевой состав океанических вод, фтор занимает 13 место, его среднее содержание составляет 0,8–1,00 мг/л (Виноградов, 1967). Справочное руководство гидрогеолога называет несколько другую цифру 1,3 мг/л. По Ферсману (1934), весовое содержание фтора в гидросфере составляет $n \cdot 10^{-5}\%$.

Миграционная способность фтора в зоне гипергенеза высокая, соответствует миграции легко и энергично выносимых элементов. Фтор, выщелачивающий из горных пород, почв, свободно мигрирует в поверхностных водах. Реки содержат его $n \cdot 10^{-4} \dots n \cdot 10^{-5}$ г/л. Коэффициент водной миграции равен 1 (Добровольский, 1983). Ежегодно в моря и океаны выносятся с ионным стоком $13,6 \cdot 10^6$ т фтора, с твердым стоком $12,2 \cdot 10^6$ т (Глазовский, 1983). Попав в океан, фтор сорбируется илами, некоторая его часть переходит в атмосферу с океаническими аэрозолями. На отдельных участках концентрация фтора в известковых осадках достигает такой величины, что образуется фтористый кальцит. Скорость удаления фтора из Мирового океана равна 10^5 лет (Добровольский, 1983).

Миграция фтора в природных водах

Вопросом миграции фтора в природных водах занимались многие авторы. Есть мнение что фактором, способствующим накоплению фтора, является щелочной тип вод. Ряд исследователей отмечают также в качестве благоприятного фактора для накопления фтора преимущественно натриевый состав вод.

В табл. 11 представлено содержание растворимых форм фтора в мировом океане и речных водах, а также интенсивность его вовлечения в водную миграцию (по данным В.В. Добровольского, 1983). Как следует из приведенных данных, среднее содержание фтора в речных водах несколько меньше, чем в морской воде. Как считает В.В. Добровольский, это объясняется тем, что химический состав Мирового океана формируется не только под воздействием речного стока, но также и поступлений из недр Земли в результате вулканической деятельности и процессов формирования океанической коры в тектонически активных зонах дна.

Для миграции фтора большое значение имеет плохая растворимость фторида кальция (около 2,1 мг/л). Это обстоятельство предопределяет возможность осаждения фтора на кальциевом барьере. Важная особенность фтора – склонность к образованию комплексных соединений. Многие комплексы устойчивы, не гидролизуются и слабо диссоциируют. Как считает Перельман часть ионов такого типа хорошо раство-

римы, что создает возможность миграции фтора в комплексной форме. Наибольшее значение имеют комплексы с алюминием, железом, кремнием, кальцием, магнием, бором. В водах с рН = 2–6 число комплексов уменьшается.

Таблица 11
Содержание фтора
в мировом океане и речных водах

	Средняя концентрация		Коэффициент обогащения (нормирование по железу)
	в воде, мг/л	в сумме солей, $1 \cdot 10^{-4}\%$	
Мировой океан	1300	37,1	19100
Реки	90	750	65

Но также существуют мнение, что фтор только в кислой среде может образовывать соединения, в щелочной среде фтор не сорбируется и присутствует в виде иона. Однако исследования Г.Н. Голевой показали, что в щелочной среде также присутствуют фторокомплексы и что фторокомплекс бериллия является более в ней устойчивым, чем в кислой.

Из анионного состава отмечено влияние на миграцию фтора гидрокарбонат иона, растворимость фтора снижается (Виноградов, 1957).

Некоторые исследователи (Брусилович, Дворов, 1965) полагают, что содержание в природных водах фтора возрастает с увеличением количества сероводорода. Ф.И. Головин (1955) даже выявил прямую зависимость между фтором и сероводородом в мацестинских водах. Г.А. Голева (1968) пишет, что присутствие фтора до 4 мг/л и выше в сероводородных водах говорит о его способности свободно мигрировать не только в зоне окисления, но и в восстановительных условиях.

Не все авторы придерживаются мнения о существовании зависимости между химическим составом вод и содержанием в них фтора. Габович Р.Д. (1957) считает, что трудно найти какие-либо общие закономерности между составом вод и содержанием в них фтора.

Фтор в поверхностных водах

В СССР впервые изучение содержания фтора в природных водах было проведено по инициативе профессора С.В. Моисеева в 1935 году. Под руководством академика Р.Е. Тищенко в мае 1935 года было проведено обследование открытых водоемов в городе Кировске, которые показали невысокое содержание фтора 0,05–0,15 в незагрязненных сточными водами открытых водоемов.

Повышенное содержание фтора в воде р. Белой (1,25 мг/л), оз. Иманд (1,03 мг/л), р. Юкспориок (0,5 мг/л) исследователи объясняют влиянием сточных вод фосфорного завода (Моисеев, 1937).

Также, в 1935, А.П. Виноградовым, В.В. Даниловой, Л.С. Селивановой (1937) были проведены изучение содержания фтора в поверхностных водах на обширной территории СССР. По данным авторов содержание фтора в воде исследованных рек как правило не превышало 0,2 мг/л. Также авторами были изучены сезонные изменения в содержании фтора в воде р. Москвы, которые оказались весьма незначительными.

В 1949 году изучение содержания фтора в природных водах РСФСР начал проводить НИИ имени Ф.Ф. Эрисмана. Были обследованы воды рек Волги, Днепра, Дона, реки Урала и Сибири. Концентрация фтора в большинстве рек и озер на территории РСФСР находилась в пределах 0,3 мг/л: в 13,9% оно составляет 0,3–0,5 мг/л и в 3,2% от 0,5 до 0,8 мг/л (Черкинский, Заславская, Михайловская, Хованская, 1953).

Наиболее полное изучение фтора в воде рек провели в 1954–1956 гг. сотрудники Гидрохимического института Г.С. Коновалов, О.С. Огурцов (1959). Их исследованиями было показано, что внутригодовые колебания концентрации фтора невелики, в некоторых реках содержание фтора в течение года почти не меняется. По данным авторов в воде большинства исследованных ими рек содержание фтора находилось в пределах 0,2 мг/л. Более высокие концентрации фтора наблюдались в воде рек Южный Буг (до 0,67 мг/л), Сыр-Дарьи (до 0,58 мг/л), Терека (до 0,4 мг/л), Северного Донца (до 0,38 мг/л).

Содержание фтора в поверхностных водах суши, как правило невелики. П.Ф. Бочкарев и Н.В. Бехтерева (1964) отмечают, что воды рек в естественных условиях содержат весьма незначительное количество фтора (0,1–0,3 мг/л) даже и тогда, когда в бассейне этих рек распространены горные породы и минералы с высоким содержанием фтора.

В более поздней работе Г.С. Коновалов (1965) указывает на скачкообразное увеличение содержания фтора, которое произошло в верховье р. Волги с осени 1956 с 0,05–0,12 до 0,22–0,55 мг/л; и в низовье реки с осени 1958 г. с 0,11–0,2 до 0,32–0,57 мг/л.

Большую работу по изучению содержания фтора в поверхностных водах на территории Украины провел Р.Д. Габович. Из проведенных 150 анализов воды рек 42,5% содержание фтора 0,2 мг/л; в 49% – 0,21–0,5 мг/л; в 8,5% – 0,51–0,8 мг/л. По

данным автора, наиболее высокие концентрации фтора в воде рек, дренирующих глубокие водоносные горизонты, залегающие в богатых фтором породах. Автор указывает, что колебания, что колебания концентраций фтора по течению реки, как правило, невелики. Не велики также и сезонные колебания концентрации фтора.

Невелико содержание фтора в открытых водоемах Прибалтики: Латвия – в пределах 0,3 мг/л (Линдберг, 1958); Эстонии – 0,1–0,2 мг/л (Куйк, 1961); Литве в воде рек 0,3–0,4 мг/л, в воде озер 0,12–0,5 мг/л (Штаркас, Лейпувени, 1967).

В поверхностных водах Урала природное содержание фтора находится в пределах 0,2–0,3 мг/л (Коновалов, Огурцова, 1959), однако на Урале встречаются поверхностные воды с высоким содержанием фтора за счет загрязнения их производственными сточными водами, содержащими большое количество фтора (Анциферова, 1958; Шишкова, 1964).

В Горно-Алтайской области содержание фтора в поверхностных водах колеблется от 0,1 до 0,8 мг/л (Коломийцева, 1961).

По данным Н.П. Анисимовой (1958) в таких же пределах находится содержание фтора в поверхностных водах Якутии. Автор отмечает, что наименьшую концентрацию фтора в воде имеют те реки, бассейны которых сложены кристаллическими породами докембрия, а также карбонатными отложениями палеозоя (Алдан, Витим). Более высокие концентрации фтора 0,5–0,8 мг/л и выше характерно для рек, в питании которых значительную роль играют подземные воды, содержащие повышенное количество фтора (реки Бирюк, Намана и др.). Причем в воде этих рек концентрация фтора повышается в зимний период, когда в питании их возрастает роль подземных рек.

В воде озера Байкал содержание фтора составляет 0,24–0,3 мг/л, причем на разных глубинах, начиная с поверхности и кончая придонными слоями, концентрация фтора одинаковая. В воде большей части притоков Байкала содержание фтора составляет 0,1–0,3 мг/л. Повышенное содержание фтора найдено в воде рек с большой долей подземного питания (Унхур 3,71 мг/л; Каменка 0,88 мг/л; Харат 0,76 мг/л). Содержание фтора в воде рек колеблется по временам года, наиболее высокое в период половодья, что авторы связывают со смывом с поверхности бассейна различных горных пород. Так, в воде реки Иркут содержание фтора в период половодья составляет 0,36 мг/л против обычного 0,16–0,25 мг/л; в воде рек Селенги 0,46 против 0,1 в период зимней межени (Бочкарев, Бехтерева, 1964).

Сильно варьирует по сезонам года содержание фтора в поверхностных водах Казахстана. Здесь содержание фтора в периоды половодья сильно снижается, вследствие отсутствия фтора в талых водах. Высокие концентрации фтора в воде озер. Так, в озере Балхаш содержание фтора составляет 1,5 мг/л, озере Сабынды Куль – 7 мг/л. (Крепкогорский, Богусевич, 1953). Исследованиями Л.Н. Крепкогорского (1960) установлено, что наиболее высокие концентрации фтора наблюдаются в водах, вытекающих из гранитов.

Содержание фтора в водах поверхностных Восточно-Казахской низменности колеблется в пределах 0,01–1,3 мг/л в воде рек питающихся за счет таяния ледников 0,01–0,17 мг/л и воде рек со смешанным и грунтовым питанием 0,1–1,3 мг/л (Шестакова, 1962).

Повышение концентрации фтора в поверхностных водах встречается и в других республиках Средней Азии. Таджикистан до 1,2 мг/л в период межени и 0,8 при более высоком уровне стояния вод (Дин-Келис, 1954); Узбекистан до 0,8 мг/л (Захидов, Назирова, 1959); озеро Иссык-Куль по своему химическому составу является хлоридно-сульфатно-натриевой с минерализацией равной 5,89 г/кг, содержащей 2 мг/л фтора в поверхностном слое и 2,4 мг/л на глубине 500–600 м (Кадыров, Осипова, 1964).

Фтор в подземных водах

Содержание фтора в подземных водах варьирует в весьма широких пределах от сотых долей миллиграмма до десятков миллиграммов в литре.

Первые данные по содержанию фтора в подземных водах на территории Кольского полуострова в районе г. Кировска были опубликованы в работах С.В. Моисеева (1937, 1938) – 0,25 мг/л в воде шахтного колодца на станции Хибины и 1,25–1,5 мг/л в воде буровой скважины на 25 км железнодорожной ветки. Дальнейшие исследования этого района (Зельманова, Форст, Шафир, 1937) показали очень низкую концентрацию в воде шахтных колодцев – 0–0,18; 0,01–0,14 мг/л, в воде родников; в воде буровой скважины на 25 км железнодорожной ветки было найдено 0,9 мг/л фтора.

В связи с огромными залежами апатитов на территории Кольского полуострова, исследователи не раз обращались к изучению содержания фтора в природных водах этого района.

По данным И.Н. Завьялова (1940) на территории Кольского полуострова наименьшие концентрации фтора в водах четвертичных отложений. Среднее содержание 0,1 мг/л; далее идут смешанные воды (воды

четвертичных и коренных отложений) 0,2 мг/л; наиболее высокие концентрации имеют воды коренных отложений 0,47 мг/л.

А.А. Антонов (1964), изучавший воды Хибинского массива, характеризует их как воды гидрокарбонатно-натриевые, с очень слабой минерализацией 20–40 мг/л, наибольшие называемые им концентрации фтора составляют 0,57–0,76 мг/л.

В.В. Климочкин и Л.Ф. Климочкина (1964) обнаружили в водах залегающих в апатитовой руде до 6–10 мг/л фтора.

Большие количества фтора содержатся в грунтово-трещинных водах Ловозерского щелочного массива до 4–6,25 г/л. В анионном составе этих вод фтор составляет до 60–63%. Такую обогащенность вод фтором автор объясняет наличием в породах этого массива легкорастворимого, богатого фтором минерала, а также химическим составом вод: практическое отсутствие кальция, высокое содержание натрия, рН до 9,8 (Крайнов, 1967).

Как было сказано выше, в 1949 году сотрудниками НИИ им. Ф.Ф. Эрисмана было начато исследование содержания фтора в источниках водоснабжения. Ими было изучено содержание фтора в воде более 1000 артезианских скважин, ключей и колодцев.

Содержание фтора в воде колодцев невелико – в 88,5% обследованных колодцев оно находится в пределах 0,5 мг/л. В глубоких подземных водах содержание фтора характеризуется весьма широкой амплитудой колебаний от 0,5 до 4 мг/л и выше (Черкинский и др., 1953).

По данным вышеуказанных авторов, повышенное содержание фтора встречается, главным образом, в водах среднего и отчасти нижнего карбона и девона Подмосковной палеозойской котловины. Авторы объясняют повышенное содержание фтора в этих водах наличием раковита в породах указанных слоев.

По мере увеличения глубины залегания водоносных горизонтов в Московском артезианском бассейне параллельно с увеличением минерализации и сульфатности вод увеличивается и количество фтора в водах карбона на территории Московской области до 6 мг/л (Белицкий, 1964).

На территории России преобладают подземные воды с невысоким содержанием фтора. Так, на территории Смоленской области подземные воды различных водоносных горизонтов содержат в среднем 0,18–0,34 мг/л (Ракитянский, 1964). Автор отмечает зависимость содержания фтора в воде от глубины залегания водоносного горизонта: с увеличением глубины увеличивается содержание фтора в воде.

Невысоко содержание фтора в подземных водах на территории Саратовской области. Для подавляющего числа исследований вод содержание фтора находится в пределах 0,4 мг/л. Лишь в верхнекаменноугольном водоносном горизонте встречаются воды с содержанием 0,78 мг/л (Забугина, 1964).

Бедны фтором подземные воды на территории Мордовии 0,05–0,23 мг/л, Татарии 0,1–0,6 мг/л (Земляницкая, 1957).

В Чувашии содержание фтора в подземных водах колеблется в пределах 0,0–3,8 мг/л. Однако большинство обследованных источников характеризуется невысокими концентрациями фтора. В 82,7% обследованных источников содержание фтора до 0,5 мг/л. Наименьшие концентрации фтора наблюдаются в водах северных и средних районов, где основными водоносными породами являются четвертичные наносы, в большинстве выщелоченные. Преобладающие концентрации до 0,3 мг/л. В южных районах, где распространены коренные породы (нижнемеловые), преобладающими концентрациями являются 0,3–0,5 мг/л (Андреева, 1963).

Большим разнообразием отличается содержание фтора в подземных водах на территории Челябинской области. Наиболее высокие концентрации фтора наблюдаются в водах степной зоны, где большинство обследованных водоисточников 7,6% отличаются повышенной концентрацией фтора, достигающей в некоторых источниках 3–4 мг/л. Меньше фтора содержится в подземных водах горной области 0,5–1,0 мг/л (Медведева, 1966).

Разнообразно содержание фтора в подземных водах Восточного Забайкалья. В районах месторождения плавикового шпата содержание фтора в водах превышает 1,5 мг/л (Золотов, 1962).

В других районах, по данным разных авторов, содержание фтора колеблется в основном в пределах от 0,3 до 0,9 мг/л (Золотов, 1962; Главацких, Ермаков, 1963).

Интересные исследования проведены Н.П. Анисимовой (1958) в Центральной Якутии. Автор связывает концентрации фтора в водах с их химическим составом. Концентрации фтора в подземных водах этого района колеблется в весьма широких пределах. Наименьшие содержания фтора 0,05–0,2 мг/л имеют воды пресные аллювиальных отложений речных террас, а также воды гидрокарбонатного состава, циркулирующие в верхней, сильно трещиноватой, относительно хорошо промытой толще осадочных отложений палеозоя. В хлоридно-натриевых водах палеозойских отложений, залегающих на большой глубине, со-

держание фтора значительно более высокое 1–3 мг/л. Наиболее высокие концентрации фтора наблюдаются в щелочных и хлоридно-натриевых водах юрских отложений. Так, щелочные воды на глубине 340–530 м содержат 2,8 мг/л фтора, на глубине 370–630 м – 4,5 мг/л фтора, а хлоридно-натриевые воды на глубине 1671–1681 м – 10,5 мг/л.

Интересно, что в водах юрских отложений, по сравнению с водами кембрийских отложений, концентрация фтора более высокая, несмотря на то, что в доломитовых породах нижнего кембрия распространен флюорит. Автор объясняет это различием в химическом составе вод, а также различными условиями водообмена в районах распространения тех и других пород. Для исследованных вод юрских отложений характерно высокое содержание натрия и весьма небольшое количество кальция. По данным автора, концентрация фтора в водах юрских отложений возрастает с глубиной по мере повышения в них содержания натрия.

Невысокие концентрации фтора в подземных водах наблюдаются на территории Прибалтики. В Латвии в большинстве обследованных водоисточников (82,5% источников грунтовых вод и 80% артезианских) содержание фтора находится в пределах 0,5 мг/л. Концентрация фтора, превышающая 1 мг/л, найдена только в двух скважинах глубиной 80 м (Линдберг, 1958). В подземных водах Эстонии из 173 проб воды, исследованных на содержание фтора, в 98% обнаружено менее 0,5 мг/л, а в 73% не превышала 0,2 мг/л. Наиболее высокие концентрации фтора в 1,8–5,2 мг/л, встречаются в водах карбонатных отложений на территории юго-западного района республики. Эти воды по своему составу являются хлоридно-натриевые с невысокой жесткостью (Куйк, 1960).

В Литве большинство исследованных подземных вод характеризуется низким содержанием фтора – 0,05–0,35 мг/л. Обогащенность фтором 3,5 мг/л являются воды нерского водоносного горизонта в районе Клайпеды, Паланги (Куйк, 1960).

Подробно изучено содержание фтора в подземных водах на Украине Р.Ф. Габовичем (1949, 1957). По данным автора, содержание фтора в подземных водах на территории Украины колеблется в широких пределах от 0 до 5,6 мг/л.

Наиболее богаты фтором воды булевских отложений, максимально концентрации фтора в воде приурочены к центру Донецко-Днепровской впадины, где содержание фтора достигает 5,6 мг/л. Столь высокое содержание автор объясняет наличием здесь фосфоритовых включений

в песках бугакского яруса. По своему химическому составу воды бугакского горизонта относятся к щелочным хлор-натриевым водам с невысоким содержанием солей кальция и магния.

Интересно отметить, что подземные воды в районе Приднестровских фосфоритовых месторождений, по данным автора, содержат относительно небольшое количество фтора – 0,35–0,66 мг/л.

На относительно невысокое содержание фтора в водах отложений Приднестровья указывает и Е.П. Гурова (1966). Максимальное содержание фтора в подземных водах в районе распространения фосфоритов составляет 0,7–1,0 мг/л, а в районе Жербиловского проявления флюорита фтор в водах обнаружен всего в количестве 0,2–0,4 мг/л (Мещенко, 1960, 1963).

На территории Закарпатья фтора содержится в пределах 0,03–0,2 мг/л. Бедны фтором подземные воды на территории Ивано-Франковской области 0,085–0,12 мг/л (Дмитриченко, 1964), Львовской области 0,1–0,3 мг/л (Турецкая, 1959).

Воды богатые фтором по данным А.Т. Сиденко (1960) встречаются на территории Донецкой области. Здесь содержание фтора в воде достигает 5 мг/л. Большинство этих вод приходится на долю шахтных колодцев. Повышенное содержание фтора в воде автор, объясняет рассеиванием фторсодержащих минералов на значительной территории Донбаса.

Высокие концентрации фтора в воде шахтных колодцев (до 5,6 мг/л) обнаружены на территории Винницкой области. В артезианских водах содержание фтора составляет 0,05–1,5 мг/л, причем преобладают концентрации 0,05–0,5 мг/л (Майструк, 1964).

В подземных водах Днепровско-Донецкой впадины на территории Харьковской области содержание фтора колеблется от 0,1 до 6,0 мг/л. Наиболее богаты фтором воды бучакских отложений (Дорофеева, 1965).

Содержание фтора на территории Молдавии в подземных водах колеблется в широких пределах. В водах колодцев 0,05–4 мг/л, преобладают концентрации 0,2–1 мг/л; в напорных водах от 0,09 до 14 мг/л. В 24,4% исследованных проб содержание фтора превышало 1,5 мг/л (Руснак, 1965).

Богаты фтором грунтовые воды на территории Азербайджана. Из 909 исследованных проб воды из колодцев в 513 содержание фтора составляет 2,1–5,6 мг/л. Наиболее высокие концентрации фтора обнаружены в грунтовых водах Апшеронского полуострова 1,1–5,6 мг/л. Повышенные концентрации фтора встречаются преиму-

щественно в водах с высокой минерализацией (Грекалова, 1963, 1965).

В водах высокогорных районов Азербайджана содержание фтора низкое 0,08–0,2 мг/л (Ахмедов, 1964).

В природных водах Дагестана содержание фтора колеблется в пределах 0,01–2,6 мг/л, преобладают концентрации 0,2–0,6 мг/л (Саидов, 1966).

Аллювиальные воды на территории Центрального Казахстана содержат от 0,2 до 1,8 мг/л фтора. Наибольшие количества фтора содержат воды аллювия древних долин, отложившегося на поверхности пород мезозоя. Напорные воды нижнеюрского яруса мезозоя, характеризующегося весьма пестрым химическим составом, содержат фтора от 0,6 до 2,5 мг/л. Наиболее высокие концентрации фтора наблюдаются в наименее минерализованных водах юрского периода 1,5–2,5 мг/л при минерализации менее 700 мг/л. Более минерализованные артезианские воды содержат фтора менее 1 мг/л. Воды закарстованных известняков карбона-девона содержат 1,6–1,94 мг/л фтора, причем менее минерализованные содержат большее количество фтора. (Крепкогорский, Богусевич, 1953), по сравнению с более минерализованными водами этого горизонта.

На территории Восточного Казахстана содержание фтора в подземных водах колеблется от 0,02 до 3,5 мг/л, преобладают концентрации 0,02–0,62 мг/л (Шестакова, 1962).

В Киргизии на территории урочища Кенес-Анархай наблюдается повышенное содержание фтора в подземных водах. В воде большинства обследованных колодцев содержание фтора превышает 1,5 мг/л, достигая в некоторых 5,0 мг/л (Казиев, 1964).

Фтор в минеральных водах

Амплитуда колебаний концентраций фтора в минеральных водах достаточно широка.

Наиболее высокие концентрации фтора в водах минеральных источников связанных с вулканизмом (1,8–5,4 мг/л) и в щелочных нефтяных водах (1,6–7,5 мг/л), беднее фтором хлоридно-кальциевые нефтяные воды (0,5–1,6 мг/л) (Танеева 1942, 1943, 1948).

Содержание фтора в Мацестинских водах колеблется от 0,9 до 3,9 мг/л. Увеличение концентрации фтора в воде связано с ростом ее минерализации (Головин, 1955).

В воде Кисловодских углекислых источников минеральных фтора содержится 0,25–0,88 мг/л (Бунакова, 1961).

По данным приведенным в справочнике «Углекислые минеральные воды Северного Кавказа» (1963) в углекислых источниках Есентуков содержание фтора составляет

0,93–1,09 мг/л. Максимальные концентрации обнаружены в Приэльбрусском источнике 4,8 мг/л; Учкулан-Даутском источнике 4,4 мг/л.

Наиболее высокие концентрации фтора характерны для термальных вод карбонатно-натриевого и сульфатно-карбонатно-натриевого типа: Сулори – 7 мг/л; Боржоми – 7 мг/л (Крайнов, Королькова, 1964).

Богаты фтором минеральные воды Памира. Высокие концентрации фтора наблюдаются в термальных водах сульфатно-карбонатно-натриевого типа до 17–20 мг/л, в водах гидрокарбонатно-натриевого типа 10–15 мг/л. Значительно меньше содержание фтора в водах гидрокарбонатно-кальциевого типа – 0,2–2,5 мг/л (Крайнов, Петрова, 1962).

Приведенные данные по содержанию фтора в минеральных водах свидетельствуют о том, что наиболее высокие концентрации фтора наблюдаются в термальных водах гидрокарбонатно-натриевого и сульфатно-натриевого типа, с невысокой концентрацией кальция. Воды гидрокарбонатно-кальциевого типа содержат значительно меньше концентраций фтора.

Фтор в растениях

Живое вещество, создавая интенсивные миграционные потоки химических элементов, проводят огромную геохимическую работу, принимая участие в процессе выветривания в почвообразовании, вовлекая фтор в биологический процесс. По величине накопления в золе растений относительно земной коры фтор отнесен А.И. Перельманом (1975) в группу элементов среднего биологического захвата. Среднее содержание фтора в различных органах растений колеблется от 0,1 до 5 мг/кг сухого вещества (Виноградов, 1966). Однако во многих

случаях оно может уменьшаться практически до нуля или увеличиваться до нескольких сот миллиграммов. Коэффициент биологического поглощения растительностью суши равен 0,097 (Добровольский, 1983). Ежедневно ею в круговорот захватывается $6 \cdot 10^5$ т фтора; суммарное количество фтора в фитомассе континентов равно $8,8 \cdot 10^6$ т (Добровольский, 1983).

Можно отметить, что, несмотря на широкую распространенность фтора в природе, большую химическую активность его соединений, почти не изучена его роль в жизни растений, условия поглощения и метаболизма; а также миграция в системе породы-почвы-воды-растения.

Некоторые исследователи считают, что содержание фтора в растениях не зависит от его содержания в почвах (Виноградов, 1937). Другие же (Белянчикова, Жаворонков, 1975) считают, что этот вывод не является достаточно обоснованным, поскольку авторы пользуются результатами определений в почвах валового фтора, малодоступного или недоступного растениям. Они не исключают возможности, что при определенном солевом составе и высоком содержании подвижного фтора в почвенном растворе произрастающее на этих почвах растения накапливают фтор. Так, на содержание фтора в гречихе большое влияние оказывают наличие данного элемента в почве, а также ее кислотность.

Результаты химических анализов показали дифференциальное накопление фтора в отдельных органах растений. Больше всего фтора концентрируется в зеленых органах. В плодах чрезвычайно низкое содержание фтора (Белянчикова, Жаворонков, 1975).

Таблица 12

Содержание фтора в листьях распространенных древесных пород
(по данным Севостьяновой И.В.)

Древесные породы	Фтор, мг/кг
Тополь душистый (<i>Populus suaveolens</i> Fisch.)	1,52
Каштан конский (<i>Aesculus hippocastanum</i> L.)	1,52
Сирень обыкновенная (<i>Syringa vulgaris</i> L.)	2,28
Яблоня домашняя (<i>Malus domestica</i> Borkh.)	0,87
Вяз шершавый (<i>Ulmus scabra</i> Mill.)	1,40
Липа сердцелистная (<i>Tilia cordata</i> Mill.)	1,21
Ясень обыкновенный (<i>Fraxinus excelsior</i> L.)	0,28
Клен обыкновенный (<i>Acer platanoides</i> L.)	1,14
Береза бородавчатая (<i>Betula verrucosa</i> Ehrh.)	2,09
Рябина (<i>Sorbus aucuparia</i> L.)	1,16
Дуб обыкновенный (<i>Quercus robur</i> L.)	2,47

В лесных ландшафтах холодного и умеренного пояса сосредоточена значительная часть биомассы планеты – около 700 млн т сухого органического вещества. Годовой захват фтора растительностью северо-таежного ельника равен 0,42 кг/км² (Добровольский, 1983). Условно-нормативное содержание фтора (кг/км²) в фитомассе и годовом биологическом круговороте в северной луговой степи – 6,3 и 3,5; в полукустарниковой пустыни – 0,7 и 0,3; в сухой степи – 1,8 и 0,7 (Добровольский, 1983).

Содержание фтора в растениях различно по данным разных авторов: от $1 \cdot 10^{-4}$ до $1 \cdot 10^{-3}$ (1–10 мг/кг) (Филимонов, 1977, Потатуева, 1963, Murray, 1981) считают, что большинство растений содержат более 10 мг/кг на сухой вес. В работах Беляевой (1977) и Samauchi (1983) показано, что в культурных растениях фтор концентрируется в меньших количествах, чем в некоторых видах нативного ценоза. Фтор накапливается в зеленых частях культурных растений в количестве от 30 до 50 мг/100 г золы, однако возможно поступление фтора и в репродуктивные органы. Согласно (Emsley, 1981) механизм токсичности фторидов в репродуктивных органах обусловлен возникновением сильной водородной связи между фторид-ионом и амидами ($RCONH_4R^1$). Сила данной связи составляет ($NH_4 \cdots F$) 148 кДж/моль, а сила внутримолекулярной амидной связи $NH_4 \cdots O$ всего 20–40 кДж/моль. Следовательно, внедрение в нормальную водородную связь фтора в белках и нуклеопротеидах может явиться основной причиной генетических повреждений.

По Ковалевскому (1967), при увеличении содержания фтора в почвах элемент поглощается только до определенного предела, равного 0,1–0,2% в золе (береза, лиственница). Беликова (1977) отмечает зависимость содержания фтора в растениях от содержания фтора в почве. По Hani (1978), Camada (1980), Braeh (1985) растения чая и кукурузы способны поглощать фтор из алюмофторидных комплексов таких как AlF_2^+ и AlF^{2+} .

Фтор в организме человека и животных

Фтор в организм человека поступает в основном с водой и пищей. Массовая доля фтора в организме человека $1 \cdot 10^{-5}$ %, суточная потребность взрослого человека 2–3 мг в сутки (Габович, Принютина, 1987).

Резорбция фтора в пищеварительном тракте зависит от типа фторсодержащего соединения:

- 1) его агрегатного состояния, растворимости и диссоциации;
- 2) количества поступающего фтора;

3) вида и количества сопровождающих соединений;

4) особенностей питания;

5) физиологического состояния организма, возраста. (Исханов, 1987).

Хорошо растворимые неорганические соединения фтора всасываются, еще частично в полости рта, но в основном 30–40% в желудке (желудочный сок способствует растворению многих фторсодержащих соединений) и в кишечнике 60–70% (Габович, 1987).

В зависимости от условий максимальный подъем уровня фтора в крови наблюдается после введения через 1–3 часа. Скорость всасывания зависит от дозы фтора. Так, если было введено в растворе 0,2 мг фтора (в виде фторида натрия), то через 0,5 часа всасывается 50%, через 1 час – 70%, через 1,5 часа – 85%, а при введении 1 мг через 1 час всосалось лишь 29%.

По-видимому, неорганические соединения всасываются в основном измененными, а часть органических лишь после расщепления в пищеварительном тракте. Физиологически инертные соединения фтора с ковалентной связью (KPF_6 , KB_4F_4 и др.) всасываются даже быстрее, чем физиологически активные фториды, и выделяются с мочой, не изменяясь и не задерживаясь в организме. Резорбция фтора содержащегося в природных водах происходит на 90–97%. Присутствие в воде или пище больших количеств кальция, магния, алюминия вследствие образования с фтором малорастворимых соединений ухудшают усвоение фтора, а наличие PO_4^{3-} , F_2^{2+} , SO_4^{2-} , Mo^+ улучшает его.

Фтор, содержащийся в пище, всасывается медленнее и хуже примерно 5–20%, чем фтор, содержащийся в воде. Даже фтор жидких продуктов (молоко) усваивается на 5–10% медленнее, чем вода. Если добавить фторид натрия к пище, то всасывание его снизится на 15–30%.

Из пищеварительного тракта фтор поступает в кровь. В гомеостатическом механизме, ответственном за поддержание определенного уровня в крови первостепенная роль принадлежит костям, депонирующим его, и почкам, а отчасти и коже выделяющей его.

О состоянии, в котором фтор находится в плазме, мнения разноречивы, несомненно, одно, что часть фтора (15–50%) находится в ионизированном состоянии, а другая часть фтора связана с альбуминами: полагают, что кальций играет здесь роль медиатора, связывающего их. В крови человека фторальбумина значительно больше, чем у животных, он может содержать до 50–55% фтора плазмы.

Концентрация фтора в крови 0,03–0,15 мг/л, авторы использующие газохроматический метод приводят более низкие цифры 0,025–0,06 мг/л (Белянчикова, Жаворонков, 1975).

Имеется мнение, что биологически значимые нарушения ферментов начинаются лишь после того, как концентрация в крови достигает 0,3 мг/л.

Астронг и Зингер (1964) установили постоянное содержание фтора в плазме крови равное 0,15 мг/л даже при различном содержании его в питьевой воде от 0,15 до 2,5 мг/л. В экспериментах показано, что при значительном поступлении фтора в организм концентрация его в крови повышается кратковременно. Было установлено, что при увеличении фтора в питьевой воде в 23 раза, концентрация его в моче возрастает в 19 раз, а в крови всего лишь в 3 раза.

По данным Беляковой и Жаворонкова (1975), содержание фтора в венозной и трупной крови находится примерно на одном уровне и в 1,5–3 раза превышает его содержание в областях с низким содержанием фтора.

Беременность сопровождается нарушением в содержании фтора и кальция в крови и слюне, однако после родов эти показатели нормализуются. У рожениц потребляющих питьевую воду с концентрацией фтора 0,06–0,15 мг/л, содержание его в крови пуповины было выше 0,165 мг/л, чем в тканях плаценты 0,121 мг/л и коррелировало с концентрацией в крови матери 0,15 мг/л. У рожениц потребляющих питьевую воду с концентрацией 0,6–0,9 мг/л фтора, содержание его в крови плода было значительно ниже 0,175 мг/л и плацентой ткани 0,228 мг/кг.

Литературные данные о содержании фтора в женском молоке разноречивы (Коневская, 1961; Габович, Овруцкий, 1969; Hodge, Smith, 1965). Наиболее достоверными нам представляются данные Беляковой и Жаворонкова (1975). По их данным, количество фтора в молоке женщин очага эндемического флюороза, ниже, 0,10–0,37 мг/л, чем в контрольной группе в Москве 0,18–0,36 мг/л.

По данным ряда исследований, содержание фтора в коровьем молоке невелико, но колеблется в широких пределах от 0,01 до 0,7 мг/л (Георгиевский, 1947; Крылова, 1952; Габович, 1957; Мильшан, 1968; Oulshlager, 1970.).

Содержание фтора в мягких тканях. Из крови фтор диффундирует в интерстициальную жидкость до приблизительного уравнения концентрации между ними. Проникновение фтора через гипотенцефалический барьер затруднено, ввиду чего со спинномозговой жидкости концентрация фтора примерно в 2 раза больше, чем в кро-

ви. Фтор из межтканевой жидкости быстро диффундирует через оболочки клеток в интрацеллюлярную среду, где обнаруживаются в двух состояниях ионизированном, мобильном способном к обмену и диффузии и неионизированном, связанном слабо-мобильном. Средняя концентрация фтора в мягких тканях 0,5–1,0 мг/л, а стенка аорты содержит 0,5–2,0 мг/кг, а при обызвествлении аорты 40 мг/кг, в коже до 3–50 мг/кг.

Содержание фтора в костях. Содержание фтора в костях зависит от особенности организма, характера питания. Фтор откладывается в костях растущего организма, с возрастом содержание фтора в костях увеличивается. В минеральной фракции костей и зубов фтор включается в кристаллическую решетку, а частично локализуется на поверхности кристаллов, а также путем гетерогенного обмена, после того как кристаллы сформированы.

Содержание фтора в зубах. Наиболее распространено мнение, что фтор, входящий в состав зубной эмали, снижает растворимость ее в кислотах, а также подавляет активность ферментов ротовой полости, которые вырабатывают кислоту. Содержание фтора, как в различных частях зуба, так и в отдельных зубах колеблется в определенных пределах. Этим, в частности, можно объяснить разноречивость литературных данных относительно содержания фтора в зубах (Николаева, Белицкий, 1951; Габович, 1957; Алкалаев, 1964.).

По исследованиям Белянчиковой, Жаворонкова (1975) содержание фтора в молочных зубах не намного ниже, чем в постоянных. То же и в работах Габовича, Овруцкого (1969). Содержание фтора в зубной эмали в виде соединения $Ca_2F(PO_4)_3$ составляет 120–150 мг% (Исханов, 1985). При недостатке фтора его ионы изоморфно замещаются на ион гидроксила (Исханов, 1985). Содержание фтора в различных участках одного и того же зуба варьирует от 50 до 560 мг/кг.

Выведение фтора из организма происходит с мочой, фекалиями, эпидермальными образованиями, потом, у кормящих матерей с грудным молоком. Механизм почек чутко реагирует на повышение концентрации фтора в крови усиленным выведением его. При одномоментном введении большой дозы фтора, 50% его выводится через 3 часа. Концентрация в моче рабочих фторпроизводств достигает 60 мг/л и более (Габович, 1957).

Мобилизуемый из костей фтор также выделяется с мочой. С фекалиями выводится не усвоившийся фтор, а также часть фтора, выделяемого с секретами пищеварительных желез. Из внутривенно введенного

фтора примерно 5% обнаруживается в фекалиях. Концентрация фтора в поте выше, чем в крови (0,1–1,8 мг/л в зависимости от поступления). При профузном потении выделяется с потом от 20 до 45% поступившего в организм фтора.

В течение суток с ногтями удаляется в среднем 0,0012 мг, а с волосами 0,017 мг фтора (Габович, Минх, 1979).

Физиологическая роль фтора. В повышенных содержаниях фтор блокирует активные центры ферментов, содержащие ионы Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{2+} . Это приводит к ингибированию ферментативных процессов и развитию болезней (Исханов, 1985). Фтор активирует аденилатциклазу фермент воспринимающий, трансформирующий и передающий внутрь клетки информацию с поверхности плазматической мембраны (Слипченко, 1979). Во многих биохимических процессах фтор выступает ингибитором: в обмене углеводов и жиров, блокируя ферменты цитохрома С, угнетает тканевое дыхание, снижая активность костной фосфотазы, нарушает процесс оссификации в костях. При этом наступает снижение кальция в сыворотке крови, уменьшается ее бактерицидность и наступают клинические изменения костей и зубов (Исханов, 1985).

Являясь более электроотрицательным, чем йод, фтор при введении в организм в больших количествах замещает йод, содержащийся в гормоне тироксина. Фтор является активатором аденилатциклазы и ингибитором глутаминсинтетазы (Мирошниченко, Окунев, 1978).

Оптимальное содержание фтора в рационе экспериментальных животных благоприятно влияло на генеративную функцию, кроветворение, иммунобиологическую реактивность и усиливало устойчивость организма к действию ионизирующей радиации и химических канцерогенов (Габович, Минх, 1979).

Соединение 5-фторурацил, выступая в роли антагониста урацила и тимина, конкурирует с метаболитами, нарушая на разных этапах синтез нуклеиновых кислот в организме, это свойство используется в лечении опухолевых заболеваний (Биоорганическая химия, 1975).

По рекомендации (ВНО, 1970), большие дозы фтора применяются с терапевтической целью при остеопорозе, остеомалации.

Гигиенические проблемы фторирования питьевой воды

В экономических развитых странах пораженность населения кариесом составляет 95–98%. По данным ВОЗ наблюдается резкое нарастание заболеваемости кариесом

и среди населения развивающихся стран, особенно в районах с интенсивной урбанизацией. ВОЗ включила кариес зубов в число шести болезней современности, профилактика которых является наиболее актуальной задачей. Вопрос о повсеместном фторировании воды был включен в качестве специального пункта в программу XXII сессии Всемирной ассамблеи ВОЗ (Июнь 1969) и одобрен большинством ее участников (Рыбаков, Базиян, 1973).

Но до сих пор эта проблема имеет как сторонников, так и противников. Тот факт, что с начала фторирования воды в 1945 году опубликовано в мировой прессе более 40000 работ на данную тему, говорит о нерешенных вопросах этой проблемы.

И если сторонники называют цифры, свидетельствующие о снижении заболеваемости кариесом, особенно у детей (Аксюк, Тимонов, Горшкова, 1972; Габович, 1970, 1987; Ларионов, 1977; Новиков и др., 1970; Новиков, 1975; Степаненко и др., 1978; и др.), то противники фторирования приводят данные о влиянии фтора не только на течение фтора, но и других болезней. Так, Comezdevtibi 2 (1976) считает, поскольку фтор является ингибитором многих ферментов, то он ядовит в любой дозе. Есть сведения о парадоксальном действии фтора, когда с уменьшением его концентрации токсичность возрастала (Schatz A., Martin J., 1964). Также фторирование воды будет дополнительным источником загрязнения окружающей среды, так как только 1% фторированной воды будет использоваться непосредственно для питья (Fluoridation of drinking, 1977).

Техногенез в круговороте фтора

Гео- и биохимические процессы, а также производственная и бытовая деятельность людей обуславливает миграцию, рассеивание и концентрацию фтора в биосфере. Человек рассеивает фтор, играя роль энтропийного фактора. В земной коре широко развиты антиэнтропийные процессы концентрации фтора. Они более характерны для магм, гидротермальных растворов и менее биосферы. Таким образом, человек усиливает те тенденции в геохимии фтора, которые появились уже в биосфере. В настоящее время мировая добыча фтора равна $n \cdot 10^6$ т в год (Глазовская, 1981), а его технофильность $1 \cdot 10^7$ (Перельман, 1979). Глобальный показатель деструктивности фтора, равный отношению веса этого элемента в биологической продукции наземных растений за год очень высок ($n \cdot 10^3$) и уступает только ртути (Глазовская, 1981). Сопоставляя на глобальном уровне техногенные

и природные потоки видно, что массы фтора в них соразмеримы. Только в США суммарный годовой выброс техногенного фтора превышает 150 тыс. т, что в 15 раз больше, чем выбрасывает за это время вулкан Этна, и в 1,5 раза больше, чем поступило в атмосферу при катастрофическом

коррелирующее с расстоянием от ТЭЦ. Автором отмечено, что фтор в ряду элементов загрязнителей имеет приоритетную роль.

По Гапонюк (1983), при переработке апатитов и фосфоритов в суперфосфат до 50% содержащегося в них фтора выбрасывается с отходящими газами в атмосферу.

Таблица 13

Содержание фторидов в почвах вокруг промышленных предприятий

Город	Валовый фтор	Водорастворимый фтор
Алюминиевые заводы		
Братск	3400 (30)	120 (6,5)
Краснотурьинск	1200 (200)	280 (2)
Новокузнецк	2000 (280)	320 (2)
Волгоград	2000 (270)	150 (3)
Красноярск	1500 (420)	90 (1,4)
Другие заводы		
Новокузнецк	1100 (280)	40 (2)
п. Ярославка (Приморский край)	3800 (250)	20 (3)
Ростов-на-Дону	520 (50)	18 (2,5)
Невинномысск	430 (150)	22 (0,6)
Самара (Куйбышев)	–	15 (2)

Примечание. В скобках указаны фоновые значения.

извержении вулкана Толбачик в пятидесяти годах (Rose Mavvet, 1977).

Фтор, связанный твердыми пылеватыми частицами, оседает из атмосферы со скоростью пропорциональной размерам этих частиц. Газовые выбросы фтора конденсируются и растворяются атмосферными осадками или сорбируются аэрозолями. В США на долю производства алюминия приходится 9,8% суммарного выброса техногенного фтора, на обработку фосфатов – 12,9%; сталеплавильная промышленность – 39%; работающие на угле ТЭЦ – 16,1% (Rose Mavvet, 1977).

В результате деятельности ТЭЦ основная часть фтора, содержащаяся в углях, выбрасывается в виде газов. Murray, (1984) установил, что при сжигании австралийских углей, фтор начинает переходить в паробразное состояние при температуре 815°C.

Тепловая станция, работающая на буром угле в округе Котбуса, выбрасывает 75% фтора в виде фтороводородной кислоты (Melde, Iursch, 1985). Содержание фтора в углях, на котором работает эта станция, от 6 до 50 мг/кг. Станция сжигает около 10000 т в час. В результате этого отмечается превышение допустимых уровней загрязнения воздуха фторид-ионами более чем в 2 раза. В работе F. Murray (1984) показано воздействие дымовых выбросов электростанций на содержание фтора в растениях,

В Канаде, около завода по переработке фторапатита концентрация фтороводорода в воздухе составляла 73 мг/л; в верхних горизонтах почвы – 908 мг/кг; в растениях – 281 мг/кг; причем 80–90% растений погибло. На удаленной от завода территории содержание фтороводорода в воздухе снизилось до 5 мг/л; в почве – до 380 мг/кг; в растениях – 7 мг/кг. Всего за год завод выбрасывает в атмосферу около 1,5 тыс. т фтористых соединений.

Гапонюк и др. (1985) в условиях модельного опыта при внесении простого и двойного суперфосфата из расчета 1 т на гектар, наблюдали увеличение водорастворимого фтора в 5–8 раз по сравнению с фоном, что, по мнению авторов, может вызвать глубокие изменения физико-химических свойств дерново-подзолистых почв.

Исследование содержания фтора в природных водах Окско-Донской низменности и его влияние на здоровье населения

Исследования содержания фтора в природных водах Окско-Донской низменности проводятся с 1985 года. Анализ атмосферных осадков, выявил, содержание фтора 0,05–0,20 мг/л. Зафиксированы повышенные концентрации фтора в осадках, собранных в пределах техногенных комплексов и в образцах кумулятивного снега, отобранного

вдоль автомобильных дорог при удалении от них на 20–140 метров. Содержание фтора в речных водах невысокое, но отмечено повышение его концентрации до 1 мг/л в районе сбросов с очистных сооружений. Соотношение между выносом и поступлением фтора на исследуемой территории 0,7–0,8, что свидетельствует о преимущественном закреплении фтора твердофазными компонентами ландшафта. Изучены взаимосвязи между химическим составом природных вод и здоровьем населения, исследована связь частоты 36 заболеваний с содержанием фтора во внешней среде.

Результаты исследований взаимосвязи заболеваний человека в зависимости от содержания фтора в питьевой воде показывают, что прямая линейная корреляция найдена в восьми случаях: с содержанием фтора в случае четырех болезней (из 36) – сахарного диабета, ревматизма, нефрита, эрозии шейки матки; с отношением фтор/сульфаты также в четырех случаях из 36 – цереброваскулярной болезни (с ГБ), всего класса болезней мочеполовой системы, женских половых органов, нервной системы и органов чувств.

С отношениями содержания фтора и хлоридов, нитритов, нитратов есть и прямые, и обратные связи.

С отношением фториды/хлориды – прямые в случаях (цереброваскулярная болезнь с ГБ, она же без ГБ, ревматизм, гастрит с дуоденитом, болезни женских половых органов, гипертрофия миндалин и аденоидов) и 1 обратная в случае суммы всех форм рака.

С отношением фториды/нитриты – прямые в 2 случаях (ИБС без ГБ, болезни костно-мышечной системы) и 2 обратные в случае эрозии шейки матки и бронхиальной астмы.

С отношением фтор/нитраты – 1 прямая в случае инфаркта миокарда и 4 обратных (в случае рака желудка, рака шейки матки, ревматизма, гастрита с дуоденитом).

С отношением фтор/щелочность линейной корреляции не найдено.

Таким образом, с содержанием фтора линейная корреляция частоты болезней найдена только в 4 случаях из 36, а с отношениями содержания фтора к содержанию хлоридов – в 7 случаях, нитратов – в 5, нитритов – в 4, сульфатов – в 4 случаях из 36.

Линейная корреляция с содержанием фтора и его отношением к содержанию сульфатов равнонаправлена (только прямая), а с отношениями содержания фтора и хлоридов, нитратов, нитритов – разнонаправлена.

Линейная корреляция с содержанием фтора найдена лишь в случае 4 заболеваний, а линейная корреляция частоты болезней с содержанием фтора и его отноше-

ниями к содержанию пяти других анионов в воде выявлена в 24 случаях из 216.

Результаты изучения линейной корреляции согласуются с литературными источниками, что отношения содержаний компонентов внешней среды нередко играют более существенную роль в их влиянии на живые организмы и часто в большом количестве случаев, нежели абсолютные количества компонентов. Множественная линейная корреляция с отношениями компонентов среды частично объясняет противоречивость данных по линейной корреляции с абсолютными количествами компонентов.

Список литературы

1. Авесаломова И.В. Природные предпосылки кариеса и флюороза, как геохимические свойства ландшафта // Вестник МГУ. – 1975. – № 5. – С. 76–78.
2. Авесаломова И.А. Экологическая оценка ландшафтов. – М.: Изд-во МГУ, 1992. – 87 с.
3. Авцын А.П., Жаворонков А.А. Флюороз как биохимическая эндемия // Труды биогеохим. лаб. АН СССР. – 1979. – Т.17. – С. 134–142.
4. Авцын А.П. Введение в географическую патологию. – М.: Медицина, 1972. – 328 с.
5. Адсорбция и десорбция фтора осадочными породами / Э.Я. Жовинский, Л.Б. Новикова, И.В. Кураева и др. // Осадочные породы и руды. – Киев: Наукова думка, 1984. – С. 130–141.
6. Аксюк А.Ф. Новые экспериментальные материалы по обоснованию предельно допустимой концентрации фтора в питьевой воде: автореф. дис... канд. мед. наук – М., 1957. – 12 с.
7. Аксюк А.Ф. Основные итоги коллективной профилактики кариеса зубов в РСФСР и перспектива фторирования вод в районах Поволжья / А.Ф. Аксюк, М.М. Тимонов, Е.Ф. Горшкова // Эндемические болезни и микроэлементы. – Казань: Казанский ун-т, 1972. – С. 65–67.
8. Алексеенко В.А. Геохимия ландшафта и окружающая среда. – М.: Недра, 1990. – 142 с.
9. Аналитическая химия фтора. – М.: Наука, 1970. – 196 с.
10. Аничкина Н.В. О биогеохимии фтора ЦЧО // Тезисы 5-й межвузовской научной конференции молодых ученых, Липецк, 1991 – С. 107.
11. Аничкина Н.В., Голубев И.М. О связи частоты заболеваний человека с содержанием фтора в питьевых водах // Материалы 4-й межвузовской научной конференции студентов и аспирантов, Липецк, 199. – С. 68–70.
12. Аничкина Н.В. Содержание фтора в природных водах Окско-Цнинской низменности // Ученые записки. – Липецк, 1997. – С. 66–69.
13. Аничкина Н.В. Геоэкологическая оценка влияния элементного состава природных вод Окско-Донской равнины на здоровье населения // Экология Центрального Черноземья Российской Федерации. – Липецк: ЛЭГИ, 2006. – № 2(17) – С. 70–73.
14. Аничкина Н.В. Геоэкологическая оценка природных вод Окско-Донской низменности: дис. ... канд. геог. наук. – Воронеж. 2006. – 156 с.
15. Аничкина Н.В. Влияние фтора на уровень онкологических заболеваний населения Окско-Донской низменности // Экологически устойчивое развитие Центрального федерального округа. – Тула. Изд-во ТулГУ, 2008. – С. 114–116.
16. Аничкина Н.В. Фтор в экосистемах и его влияние на онкологические заболевания // Экология Центрального Черноземья Российской Федерации. Научно-технический журнал. – Липецк: ЛЭГИ, 2008. – № 1(20). – С. 97–103.

17. Арманис С. О содержании фтора в растениях в зоне фторидного загрязнения // Биогеохимическая индикация окружающей среды: тезисы докладов. – Л.: Наука, 1988. – С. 7.
18. Архангельский А.Д. Геологическое строение и геологическая история СССР. – 4-е изд., перераб. – М.: Геологическая литература, 1947. – Т.1. – 415 с.
19. Бабель И.В. Влияние повышенных концентраций фтора в питьевой воде на состояние твердых тканей зубов и некоторых других систем организма: автореф. дис. ... канд. мед. наук. – М., 1968. – 12 с.
20. Бабенко Р.А. О путях участия микроэлементов в поддержании гомеостаза и применения коррекции их обмена в организме человека для профилактики и лечения болезней // Микроэлементы в биологии и их применения в медицине и сельском хозяйстве. – Чебоксары: Чебоксарский медицинский ин-т, 1986. – Т.2. – С. 4–6.
21. Баркалова Н.Г. Фоновое содержание фтора, брома и йода в природных водах Воронежской области: автореф. дис. ... канд. биол. наук. – Воронеж, 1975. – 18 с.
22. Баштан Ф.А. О влиянии избытка фтора во внешней среде на заболеваемость эндемическим зобом // Гигиеническое изучение и оздоровление внешней среды. – Киев: Наукова думка, 1959. – С. 239, 295–296.
23. Белякова Т.М. Геохимия фтора в ландшафтах Кокчетавской возвышенности в связи с эндемическим флюорозом: автореф. дис. ... канд. геогр. наук. – М., 1969. – 30 с.
24. Белякова Т.М. Особенности распределения фтора в водах степных ландшафтов Казахстана, в связи с эндемическим флюорозом / Т.М. Белякова, Г.С. Дзадкевич // Вестник Моск. ун-та. Сер. География. – 1971. – № 6. – С. 79–85.
25. Белякова Т.М. Содержание фтора в некоторых компонентах окружающей природной среды, тканях и жидкостях человека в Шукинском очаге эндемического флюороза / Т.М. Белякова, А.А. Жаворонков // Геохимические и почвенные аспекты в изучении ландшафтов. – М.: Изд-во МГУ, 1975. – С. 210–224.
26. Белякова Т.М. Фтор в почвах и растениях в связи с эндемическим флюорозом // Почвоведение. – 1977. – № 8. – С. 55–63.
27. Белякова Т.М. Изучение эндемического флюороза на континентах земного шара / Т.М. Белякова, А.А. Жаворонков // Труды биогеохимической лаборатории. – М.: Наука, 1978. – Т. 20. – С. 37–53.
28. Брусиловский С.А. Некоторые черты геохимии фтора в термальных и других типах природных вод / С.А. Брусиловский, Б.Н. Дворов // Региональная геотермия и распространение термальных вод в СССР. – М.: Наука, 1967. – С. 298–308.
29. Введение в химию окружающей среды: Пер. с англ. // Дж. Андруз, П. Бримблекумб, Т. Джикелз, П. Лисс. – М.: Мир, 1999. – 271 с.
30. Венчиков А.И. Биотики. – 2-е изд., перераб. – Ашхабад: Ылым, 1978. – 235 с.
31. Венчиков А.И. Принцип лечебного применения микроэлементов в качестве биотиков. – Ашхабад: Ылым, 1982. – 250 с.
32. Вернадский В.И. Проблемы биогеохимии // Труды биогеохимической лаборатории. – М.: Наука, 1980. – Т. XVI. – 320 с.
33. Вернадский В.И. Очерки о геохимии. – М.: Наука, 1983. – 422 с.
34. Виноградов А.П. Фтор в природе // Гигиена и санитария. – 1935. – № 3. – С. 127–129.
35. Виноградов А.П. Биогеохимические провинции и их роль в органической эволюции // Геохимия. – 1963. – № 3. – С. 199–213.
36. Ворошилов Ю.И. Геохимия фтора в водах карбона Московского артезианского бассейна. – М.: Недра, 1972. – 95 с.
37. Габович Р.Д. Фтор в стоматологии и гигиене / Р.Д. Габович, Г.Д. Овруцкий. – Казань: Казанский ун-т, 1969. – 512 с.
38. Габович Р.Д. Фторирование воды и ее противокариесная эффективность в условиях Прикарпатья // Гигиена и санитария. – 1970. – № 1. – С. 5–17.
39. Габович Р.Д. Фтор и его гигиеническое значение. – М.: Медгиз, 1957. – 252 с.
40. Габович Р.Д. Содержание фтора в пищевых продуктах и районах, полученных в различных биогеохимических районах Украины / Р.Д. Габович, Г.А. Степаненко // Вопросы питания. – 1976. – № 3. – С. 74.
41. Габович Р.Д. Гигиенические проблемы фторирования питьевой воды / Р.Д. Габович, А.А. Минх. – М.: Медицина, 1979. – 294 с.
42. Глинка Н.Л. Общая химия. – Л.: Химия, 1988. – 702 с.
43. Голубев И.М. Медико-географическое исследование Тамбовской области // Региональные проблемы медицинской географии. – Ленинград: Ленинградский ун-т, 1987. – С. 116–118.
44. Голубев И.М. Биогеохимические исследования микроэлементов в Тамбовской области // Микроэлементы в СССР. – Рига: Рижский ун-т, 1989. – Вып. 33. – С. 68–83.
45. Голубев И.М. К медико-географическому изучению Тамбовской области (вода, почвы, заболеваемость) // Известия Всесоюзного географического общества. – 1990. – Т. 122. – Вып. 2. – С. 176–185.
46. Голубев И.М. К геохимической экологии человека. // Труды биогеохимической лаборатории АН СССР. – М.: Наука, 1991. – Т. 22. – С. 92–112.
47. Голубев И.М. Геохимические факторы и заболеваемость населения лесостепной зоны Русской равнины: автореф. дис. ... д-ра биол. наук. – Архангельск, 1995. – 35 с.
48. Данилова В.В. К геохимии рассеянного фтора // Труды биогеохимической лаборатории. – 1944. – Т. 7. – С. 76–82.
49. Данилова В.В. К содержанию фтора в породах // Труды биогеохимической лаборатории. – 1949. – Т. 9. – С. 129–134.
50. Данилова В.В. Метод определения малых количеств фтора и применение его для геохимических исследований: дис. ... канд. географ. наук. – М., 1954. – 97 с.
51. Добровольский В.В. Геохимия ландшафта и некоторые вопросы здравоохранения населения // Геохимия ландшафта. – М.: Наука, 1967. – С. 40–53.
52. Добровольский В.В. География микроэлементов. Глобальное рассеяние. – М.: Мысль, 1983. – 272 с.
53. Добровольский В.В. Динамика формирования фторидной составляющей химического состава подземных вод: модель влияния кинетических и фильтрационных факторов / В.В. Добровольский, В.И. Мелько // Геохимия. – 1983. – № 7. – С. 1050–1065.
54. Ефимова Д.В. Фтор в подземных водах Монголии в связи с оценкой их качества // Известия вузов. Геология и разведка. – 1990. – № 4. – С. 91–95.
55. Жаворонков А.А. Патологическая анатомия, географическая патология, и некоторые вопросы патогенеза эндемического флюороза: автореф. дис. ... д-ра мед. наук. – М., 1977. – 43 с.
56. Жовинский Э.Я. Геохимия фтора в осадочных формах юго-запада Восточно-Европейской платформы. – Киев: Наукова думка, 1979. – 200 с.
57. Жовинский Э.Я. Геохимия фтора / Э.Я. Жовинский, И.В. Кураева. – Киев: Наукова думка, 1987. – 156 с.
58. Журавлев А.В. Распределение фтора в подземных водах в связи с гидрохимической зональностью // Труды Всесоюзного научно-исследовательского института гидрогеологии и инженерной геологии. – 1973. – Вып. 63. – С. 149–157.
59. Замана Л.В. Гидрогеохимические аномалии фтора в Забайкалье // Геохимия. – 1992. – № 2. – С. 228–237.
60. Зайцев В.А. Производство фтористых соединений при переработке фосфатного сырья / В.А. Зайцев, А.А. Новиков, В.Н. Родин. – М.: Химия, 1982. – 246 с.
61. Зимин В.П. О ПДК фтора в питьевой воде / В.П. Зимин, И.М. Голубев, Н.В. Аничкина // Гигиена и санитария. – 1994. – № 5. – С. 22–23.

62. Исикава Н. Фтор. Химия и применение / Н. Исикава, Е. Кобаяси. – М.: Мир, 1982. – 280 с.
63. Кабата-Пендиас А. Микроэлементы в почвах и растениях / А. Кабата-Пендиас, Х. Пендиас. – М.: Мир, 1989. – 439 с.
64. Качество воды источников питьевого водоснабжения в микроочаге эндемического зоба / Г.Д. Амирханова, Л.Г. Конп, З.З. Асадуллина, Т.Н. Мочалова // Эндемические болезни и микроэлементы. – Казань: Казанский ун-т, 1972. – С. 104–107.
65. Ковалевский А.Л. Некоторые особенности биогеохимии фтора в почвах и растениях // Микроэлементы в Сибири. – Улан-Удэ, 1967. – Вып. 5. – С. 27–31.
66. Ковалевский А.Л. Биогеохимические ореолы фтора в Забайкалье // Геология рудных месторождений. – 1976. – № 4. – Т. 18. – С. 97–101.
67. Ковалевский А.Л. О физиологических барьерах поглощения химических элементов растениями // Микроэлементы в биосфере и применение их в сельском хозяйстве и медицине Сибири и Дальнего Востока. – Улан-Удэ, 1971. – Вып. 6. – С. 134–144.
68. Комаров П.В. К геохимии фтора. Геохимия. Минералогия. Петрография. – М.: Наука, 1968. – С. 5–25.
69. Кодола Н.К. Микроэлементы в профилактике кариеса зубов. – Киев: Здоровье, 1979. – 160 с.
70. Колодийцева М.Г. Содержание и соотношение некоторых микроэлементов (йода, фтора, меди, кобальта) во внешней среде и тканях человека в районах зобной эндемии: автореф. дис. ... д-ра биол. наук. – М., 1961. – 25 с.
71. Крайнов С.В. Фтороносные подземные воды, их геохимические особенности и влияние на биогеохимические процессы / С.В. Крайнов, Н.Г. Петрова // Геохимия. – 1976. – № 10. – С. 1533–1541.
72. Крайнов С.В. Состояние фтора в подземных водах с окислительно-восстановительной и щелочной реакцией / С.В. Крайнов, В.К. Кирюхин, И.В. Василькова // Геохимия. – 1978. – № 1. – С. 102–110.
73. Ларионов В.В. Современные проблемы фторирования питьевой воды / В.В. Ларионов, И.И. Хасаншин // Гигиена и санитария. – 1993. – № 8 – С. 24–27.
74. Лукашев К.И. Некоторые особенности распределения фтора в поверхностных водах в районе техногенного источника / К.И. Лукашев, И.Л. Евтухович, О. Лукашев // Геохимические исследования ландшафтов Белоруссии и Прибалтики. – Минск: Вышэйшая школа, 1989. – С. 14–21.
75. Мазирони Р. Микроэлементы и сердечно-сосудистые заболевания // Бюллетень ВОЗ. – 1969. – № 2. – Т. 40. – С. 302–309.
76. Миграция фтора в природных водах в присутствии органического вещества / Э.Л. Жовинский, Л.Б. Новикова, О.С. Зульфигаров и др. // Доклад АН УССР. Сер.Б. Геол., хим. и биол. науки. – 1984. – № 7. – С. 8–9.
77. Микроэлементозы человека / А.П. Авцын, А.А. Жаворонков, М.А. Риш, Л.С. Строчков. – М.: Медицина, 1991. – 495 с.
78. Моршина Т.Н. Поглощение фтора почвами // Почвоведение. – 1980. – № 8. – С. 69–73.
79. Моисеев С.В. Фтор в питьевых водах и его санитарное значение. – Л., 1937. – 110 с.
80. Мицко В.Н. Поступление фтора в растения и его влияние на рост; продуктивность и обмен веществ у гороха: автореф. дис. ... канд. биол. наук. – Киев, 1967. – 16 с.
81. Мохнач В.О. Теоретические основы биологического действия галоидных соединений. – М.: Наука, 1968. – 298 с.
82. Овруцкий Г.Д. Гигиенические проблемы фторирования питьевой воды / Г.Д. Овруцкий, А.Д. Габович, А.А. Минх. – М.: Медицина, 1969. – 200 с.
83. Овчинников Ю.А. Бионеорганическая химия. – М.: Просвещение, 1987. – 815 с.
84. Перельман А.И. Геохимия природных вод. – М.: Наука, 1982. – 154 с.
85. Пирози Д. Фтор в питьевых водах и его физиологическое воздействие на организм: Материалы VIII Международного конгресса по гидротермальной технике / Д. Пирози, А. Ариенезо. – М.: Мир, 1973. – С. 154–155.
86. Рахов Г.М. Влияние кальция и фтора питьевой воды на йодный обмен и состояние щитовидной железы при йодной недостаточности рациона // Гигиена и санитария. – 1984. – № 7. – С. 12–17.
87. Риш М.А. Метаболические функции микроорганизмов в организме животных // Физиологическая роль и практическое применение микроэлементов. – Рига: Рижский ун-т, 1976. – С. 193–210.
88. Симаева А.А. Фторирование воды и кариес зубов / А.А. Симаева, Т.А. Байбурина // Гигиена и санитария. – 1980. – № 6. – С. 67–69.
89. Сараев В.Г. Фтор в геосистемах Назаровской котловины (территории формирования КАТЭКа): автореф. дис. ... канд. геогр. наук. – Иркутск, 1989. – 16 с.
90. Севостьянова И.В. Фтор в почвах и растениях бассейна Верхнего Дона: материалы 9 межвузовской научной конференции преподавателей, аспирантов и студентов. – Липецк: ЛГПУ, 1995. – С. 121–122.
91. Севостьянова И.В. Фтор и некоторые другие элементы в ландшафтах бассейна Верхнего Дона: автореф. дис. ... канд. геогр. наук. – М., 1997. – 18 с.
92. Ситдинов И.В. Фтор в почвах Татарской АССР // Эндемические болезни и микроэлементы. – Казань: Казанский ун-т, 1977. – С. 30–31.
93. Смирнов В.М. Некоторые показатели белкового обмена и функции щитовидной железы у животных на фоне разного содержания фтора в рационе / В.М. Смирнов, С.В. Смирнова // Эндемические болезни и микроэлементы. – Казань: Казанский ун-т, 1972. – С. 61–64.
94. Строчкова Л.С. Влияние фтора на некоторые стороны метаболизма клетки. – Труды биохимической лаборатории / Л.С. Строчкова, А.А. Жаворонков, А.П. Авцын. – М.: Наука, 1985. – Т. 20. – С. 29–46.
95. Таджикибаева Н.С. Суточное поступление фтора вместе с продуктами питания в организм людей, проживающих в зоне Кокадского суперфосфатного завода // Гигиена и санитария. – 1972. – № 1. – С. 112–114.
96. Фтор, йод, барий, свинец, титан и цирконий в биосфере северо-западного региона СССР / М.А. Тойкка, В.М. Перевозчикова, Н.С. Коскинен, В.И. Беличенко, Л.П. Попова // Микроэлементы в биосфере Карелии и сопредельных районов. – Петрозаводск: Петрозаводский ун-т, 1985. – С. 3–7.
97. Филимонова Л.Г. Геохимия фтора в зоне гипергенеза областей многолетней мерзлоты. – М.: Наука, 1977. – 152 с.
98. Флюороз как биогеохимическая эндемия, связанная с избытком фтора в питьевой воде / В.Д. Арутюнов, В.Д. Бабель, Т.М. Белякова, А.А. Жаворонков // Микроэлементы в ландшафтах Советского союза. – М.: МГУ, 1969. – С. 194–203.
99. Хакимов Х.Х. Периодическая система и биологическая роль элементов / Х.Х. Хакимов, А.З. Татарская. – Ташкент: Медицина, 1985. – 186 с.
100. Химический состав пищевых продуктов. – 2-е изд. – М.: Агропромиздат, 1987. – 224 с.
101. Хухрянский В.Г. Химия биогенных элементов / В.Г. Хухрянский, А.Я. Цыганко, Н.В. Павленко. – 2-е изд. – Киев: Высшая школа, 1990. – 206 с.
102. Чернинский С.Н. Фтор в подземных водах. Фтор как фактор заболеваемости населения флюорозом и кариесом / С.Н. Чернинский, Р.М. Заславская // Гигиена и санитария. – 1953. – № 5. – С. 22–26.
103. Чернинский С.Н. Значение фтора в питьевых водах в развитии эндемического зоба / С.Н. Чернинский, Р.М. Заславская // Проблемы эндокринологии. – 1956. – № 4. – С. 70–76.
104. Яновский Л.М. Гидрохимические параметры фтора и жесткость питьевых вод геохимических ландшафтов и стоматологическая патология населения Прибайкалья / Л.М. Яновский, В.М. Мещенко // Микроэлементы Сибири. – 1975. – № 10. – С. 25–29.