

**Янин Е.П.** Фтор в окружающей среде (распространенность, поведение, техногенное загрязнение) // Экологическая экспертиза, 2007, № 4, с. 2-98.

1. Основные свойства фтора
2. Распространенность фтора в природе
  - 2.1. Космохимия фтора
  - 2.2. Гипогенные процессы и глубинные породы
  - 2.3. Горные породы
  - 2.4. Почвы
  - 2.5. Атмосфера
  - 2.6. Водные системы.
  - 2.7. Живые организмы
3. Особенности поведения фтора в зоне гипергенеза
4. Практическое использование фтора и его соединений
  - 4.1. Основные направления практического использования фтора
  - 4.2. Минерально-сырьевая база, производство и использование флюорита
5. Эколого-геохимические особенности загрязнения окружающей среды фтором
  - 5.1. Общая оценка техногенных источников фтора
  - 5.2. Разработка месторождений и промышленная переработка флюоритсодержащих руд
  - 5.3. Производство удобрений
  - 5.4. Применение удобрений и агроメリорантов
  - 5.5. Фтор в промышленно-урбанизированных районах
  - 5.6. Фторпроизводные углеводородов
6. Эколого-биологические последствия загрязнения окружающей среды фтором
  - 6.1. Почвы и почвенная биота
  - 6.2. Растения
  - 6.3. Лесные сообщества
  - 6.4. Насекомые
  - 6.5. Животные
  - 6.6. Гидробионты

Фтор широко распространен в биосфере и имеет большое значение для нормальной жизнедеятельности организмов. В тоже время он относится к химическим элементам, формирующим интерзональные биогеохимические провинции и эндемии, не имеющие связи с какой-либо определенной почвенно-климатической зоной и встречающиеся в различных регионах. В условиях окружающей среды особую эколого-гигиеническую значимость имеют ситуации, связанные как с избытком, так и с недостатком фтора. Особенно хорошо известны хронические эффекты у человека и животных, проявляющиеся при низких (кариес зубов и остеопороз) и при высоких (флюороз зубов и костей) уровнях воздействия фтора, поступающего в организм с питьевой водой, продуктами питания, воздухом. В настоящее время активно идет процесс формирования биогеохимических провинций, возникновение которых обусловлено деятельностью человека, что в частности, связано с использованием для хозяйственно-питьевого водоснабжения подземных вод, которые в химическом отношении азональны к поверхностным водам. Фтор и его соединения находят практическое применение в различных отраслях народного хозяйства, а также поступают в окружающую среду с выбросами, стоками и отходами заводов по производству алюминия и других цветных металлов, минеральных удобрений, кокса, стали, керамики, стекла, кирпича, стройматериалов и пластмасс, угольных теплоэлектростанций, при использовании минеральных удобрений, пестицидов и др.

## 1. Основные свойства фтора

Фтор – химический элемент из семейства галогенов, которые входят в главную подгруппу VIII группы периодической системы (фтор, хлор, бром, йод и искусственно полученный астат). Галогены существуют в виде двухатомных молекул  $X_2$ , между которыми действуют вандерваальсовы силы, возрастающие по мере увеличения числа электронов в молекулах [288]. Атомы галогенов обладают большими ионизационными потенциалами и наибольшими среди всех элементов значениями сродства к электрону. Сродство атомов галогенов к электрону и энергия ионизации молекул возрастают от фтора к хлору, а затем уменьшаются к йоду. Галогены, за исключением астата, широко распространены и весьма подвижны в окружающей среде. Все галогены ядовиты и обладают бактерицидными свойствами.

Атомный номер фтора 9, атомная масса 18,998403 а. е. м., атомный объем  $14,61 \times 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$ , атомный радиус (ковалентный) 0,071 нм; ионный радиус  $F^-$  0,133 нм (по Гольдшмидту, по Белову и Бокию), 0,136 нм (по Полингу),  $F^{+7}$  0,007 нм (по Полингу), 0,009 нм (по другим авторам), строение внешней электронной оболочки  $2s^2 2p^5$ . Значение первых потенциалов ионизации  $J$  (эВ): 17,418; 34,98; 62,65; электроотрицательность 3,0; сродство к электрону 3,58 эВ. Стандартный окислительный потенциал ( $E^0$ ) реакции  $2F^- - 2e^- \leftrightarrow F_2 = 2,77 \text{ В}$  (по другим данным 2,85 В) [147, 204, 228]. В обычных условиях фтор представляет собой зеленовато-желтый ядовитый газ. В свободном состоянии он существует в виде молекулы  $F_2$ . Природный фтор состоит из стабильного изотопа  $^{19}\text{F}$ . Известно пять искусственно полученных радиоизотопов фтора:  $^{16}\text{F}$  (период полураспада  $< 1 \text{ мс}$ );  $^{17}\text{F}$  (70 с);  $^{18}\text{F}$  (111 мин.);  $^{20}\text{F}$  (11,4 с);  $^{21}\text{F}$  (5 с).

Фтор – наиболее электроотрицательный элемент. Его связи с атомами большинства других элементов носят существенно ионный характер [78]. Высокая электроотрицательность атома фтора по сравнению с атомами других элементов позволяет ему давать значительно более прочные водородные связи. Это приводит к появлению особых свойств у HF, к большей устойчивости иона  $(F-H-F)^+$ , а также к структурным различиям между гидратами фторидов и других галогенидов [257]. В химическом отношении фтор является самым активным среди всех металлоидов [2, 11, 213, 291]. Он непосредственно реагирует со всеми неметаллами, за исключением азота и легких инертных газов (He, Ne, Ar), и со всеми металлами. Высокая химическая активность фтора объясняется особенностями его электронной конфигурации: внешний электронный слой расположен ближе к ядру, чем у других галогенов, и поэтому он сильнее притягивает электроны. Реакционная способность фтора обычно возрастает в присутствии влаги и других галогенов. В соединениях фтор проявляет степень окисления -1. Соединения фтора очень устойчивые, поскольку малые размеры атома позволяют ему образовывать прочные ковалентные связи. Ковалентные фториды устойчивы по отношению к диссоциации как на простые вещества, так и на соединения с более низкой степенью окисления. Другой особенностью фтора является его малое сродство к кислороду [78, 97]. Среди представителей своего семейства фтор является наиболее сильным окислителем и способен окислять воду до кислорода с образованием некоторого количества пероксида водорода и озона. При этом образуется также фтористый кислород  $OF_2$  – газ, отличающийся сильными окислительными свойствами. При взаимодействии с кислотами фтор замещает водород, в солях металлов – металлы; в более жестких условиях фтор вытесняет кислород из этих соединений, образуя сульфурилфторид [228].

Взаимодействуя с различными химическими элементами, фтор образует преимущественно ионные фториды [228, 271]. Последние принято подразделять на летучие (фториды неметаллов и некоторых металлов IV-VIII групп, а также фториды первых членов семейства актиноидов) и на не-

летучие (фториды металлов). Из летучих фторидов важнейшим является фтороводород HF – газ, образующийся при взаимодействии сильных минеральных кислот с нелетучими фторидами (его обычно получают действием концентрированной серной кислоты на фторид кальция, или плавиковый шпат). Жидкий фтороводород смешивается с водой в любых соотношениях, образуя фтороводородную (плавиковую) кислоту, которая хорошо реагирует со многими металлами, основными оксидами, основаниями и солями. Непосредственно с водородом фтор взаимодействует с воспламенением (при комнатной температуре с взрывом), образуя фтороводород [228]. С серой фтор взаимодействует на холоду с выделением тепла и образованием газообразных соединений  $S_2F_2$ ,  $SF_2$ ,  $SF_4$  и  $SF_6$  и жидкости  $S_2F_{10}$ . Реакция с азотом протекает в электрическом разряде с образованием бесцветного газа трехфтористого азота  $NF_3$ . Фтор соединяется со всеми галогенами, образуя фториды галогенов. Получены также фториды инертных газов – ксенона ( $XeF_2$ ,  $XeF_4$ ,  $XeF_6$ ), криптона ( $KrF_2$ ,  $KrF_4$ ) и фторид радона.

При непосредственном взаимодействии фтора с металлами почти всегда образуются фториды высших для данного металла степеней окисления [213, 214]: с *s*-металлами формируются ионные соединения, с *p*- и *d*-металлами – ковалентные и комплексные ионы. Подавляющее большинство металлов соединяются с фтором при обычной температуре. Очень часто взаимодействие ограничивается образованием лишь тонкой поверхностной пленки фтористого соединения, предохраняющей металл от дальнейшего разъедания. Фториды щелочных металлов (особенно Na) неплохо растворимы в воде; фториды щелочноземельных элементов растворяются в воде слабо; фторосиликаты металлов – незначительно. При взаимодействии с фтором щелочные и щелочноземельные металлы воспламеняются на холоду, Sn, Ti, Bi, Mo, W – при незначительном нагревании, Hg, Pb, U, V – при комнатной температуре, Pt – при температуре красного каления, Fe, Cu, Al, Ni, Zn – на холоду с фтором не взаимодействуют, так как на их поверхности образуется защитный слой фторида [228]. Особую группу соединений составляют комплексные фторсоли Sb, P, Bi [117].

Фтор энергично реагирует с органическими соединениями, вступая в реакции присоединения и замещения, образуя многочисленные фторорганические соединения [50]. Существуют следующие группы органических соединений, содержащих фтор: 1) фторпроизводные алканов и алкенов, 2) фторпроизводные циклоалканов и циклоалкенов, 3) смешанные галогенпроизводные алканов, 4) смешанные галогенпроизводные алкенов и циклоалкенов, 5) смеси сложных галогенпроизводных углеводородов, 6) галогенпроизводные ароматических углеводородов ряда бензола, 7) кислородсодержащие органические соединения (галогенпроизводные спиртов жирного ряда, галогенпроизводные фенолов, галогенпроизводные алифатических простых эфиров, ароматические альдегиды, галогенпроизводные кетонов, 8) органические азотсодержащие соединения.

Фтор традиционно относят к эссенциальным (т. е. жизненно необходимым для организмов) химическим элементам. Например, ВОЗ считает фтор одним из 14 элементов, необходимых (при соответствующих концентрациях или дозах) для нормального роста и развития живых организмов [56]. Биологическое действие фтора обусловлено его способностью замещать ион гидроксидов как в апатите костной и зубной ткани, так и в неминерализованных тканях, а также, предположительно, в активном центре ферментов.

Токсическое действие свободного фтора заключается в обжигающем, разъедающем воздействии на живые ткани, которое усугубляется при взаимодействии с водой, в результате которого, как отмечалось, образуются еще более агрессивные и токсичные соединения: фтористый водород и оксид фтора. Как правило, соли фтористоводородной кислоты менее токсичны по сравнению с элементарным фтором и его оксидами [50]. Фтор оказывает токсическое действие на растения; наибо-

лее характерными признаками интоксикации являются хлороз и некроз листового покрова, уменьшение размеров листьев, замедленный рост и снижение урожайности. В высоких концентрациях он токсичен для гидробионтов. Фтор также вызывает разнообразные нарушения обмена веществ у теплокровных животных, что позволяет говорить о политропном влиянии его на живой организм. Это во многом связано с высокой реакционной способностью этого элемента, его способностью проникать через защитные барьеры организма. При воздействии фтора изменяется иммунологическая реактивность организма. Известны случаи тяжелых отравлений в результате передозировки фтора в питьевой воде; описан смертельный случай при местном лечении кариеса зубной пастой с содержанием фтора 1,23%. В экспериментах на животных установлено острое, повторное и хроническое отравление фтором. При соприкосновении с кожей пары фтора вызывают зуд, раздражение вплоть до появления пузырей, а также опухание лица, мацерацию кожи век, носогубных складок углов рта. Контакт с чистым фтором вызывает ожог II степени. При высоких концентрациях фтора в воздухе наблюдается сильное раздражение верхних дыхательных путей. Хроническая интоксикация фтором в производственных условиях приводит к развитию флюороза зубов и скелета. Длительное употребление питьевой воды с повышенным содержанием фтора также ведет к заболеванию флюорозом. Высокие концентрации этого элемента могут спровоцировать кальцификацию мягких тканей и служить причиной мертворождений и высокой детской смертности. При хроническом отравлении (при воздействии малых концентраций или доз) большинство соединений фтора обуславливает развитие у человека и животных флюороза зубов и костей. Согласно [290], токсичная для человека доза (F<sup>-</sup>) составляет 20 мг, летальная – 2 г. Информация о совместном действии фторидов и других поллютантов практически отсутствует, хотя имеются указания на синергическое действие HF и SO<sub>2</sub>, HF и озона, фторидов и кадмия [236].

Основные гигиенические нормативы фтора и его соединений приводятся в табл. 1; ПДК водорастворимого фтора в почвах составляет 10 мг/кг (класс опасности 1) [57].

Таблица 1. Гигиенические нормативы (ПДК) фтора и его соединений [50]

Вещество	Воздух рабочей зоны, мг/м <sup>3</sup>	Атмосферный воздух, мг/м <sup>3</sup>		Вода водных источников, мг/л	Класс опасности
		Максимально-разовая	Среднесуточная		
Фтор	–	–	–	1,5 *	2
Фтороводород	0,055	–	–	–	1
Газообразные соединения (HF, SiF <sub>4</sub> )	–	0,02	0,005	–	2
Фториды					2
хорошо растворимые в воде (NaF, KF и др.)	0,2	0,03	0,01	–	2
плохо растворимые в воде (AlF <sub>3</sub> , Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> и др.)	0,5	0,2	0,03	–	2
Фторид бария	0,1	–	–	–	2
Фторид церия	2,0	–	–	–	2
Фторхлорид гексаортофосфат декакальция (фторхлорапатит кальция) – люминофор ЛЦ-6200-1; активированный Sb и Mn – люминофор ЛЦ-6500-1	6,0	–	–	–	4

\* Средняя полоса – 1,2; жаркая полоса – 0,7.

## 2. Распространенность фтора в природе

Галогены в природных условиях образуют, как правило, простые анионы или, за исключением фтора, связаны с анионами кислорода. Анионы галогенов весьма подвижны в земной коре, играют важную роль в геохимических процессах, но могут проявлять и литофильные свойства. Последнее особенно характерно для фтора, что позволило В.М. Гольдшмидту отнести его к группе ли-

тофильных элементов, а А.А. Беусу – к литофильным минералогенным микроэлементам. В.И. Вернадский включил фтор в группу циклических элементов; А.Е. Ферсман считал фтор металлоидом обычного поля; А.Н. Заварицкий – элементом магматических эманаций; Е. Садецкий-Кардош – седементофильным элементом.

## 2.1. Космохимия фтора

Фтор относительно широко распространен в Солнечной системе. Согласно космохимической классификации элементов Г. Зюсса (1965), он относится к летучим элементам, являющихся характерными компонентами звездного и солнечного вещества. По Г.В. Войткевичу [44], фтор входит в группу летучих литофильных элементов, которые сосредоточены преимущественно в верхних оболочках планеты, в их коре. Согласно известным моделям, фтор в значимых количествах присутствует в составе планет и спутников Солнечной системы; он обнаружен в метеоритном веществе (табл. 2-4). Среднее содержание фтора в различных типах хондритов оценивается в 63-250 мг/кг, в богатых кальцием ахондритах – 60-63 мг/кг, в бедных кальцием ахондритах – 10,4-12,2 мг/кг, в железных метеоритах – 0,1 мг/кг [238]. По А.П. Виноградову [39], содержание фтора в каменных хондритах составляет 120 мг/кг, по В. Гольдшмидту [333], атомная распространенность фтора в хондритах – 231 (на  $Si=1 \times 10^6$  атомов). В железных и каменных метеоритах присутствует минерал рихтерит, содержащий до 2,3-4,6% фтора, а также фторапатит [292].

Таблица 2. Солнечная распространенность галогенов по отношению к  $Si=10^6$  [244, 270].

Галоген	Зюсс, Юри, 1956	Голс, 1969	Камерон, 1982	Андерс, Эбихар, 1987
Фтор	1600	2500	780	843
Хлор	8850	2100	4740	5240
Бром	13,4	5,4	9,2	11,8
Йод	0,80	0,41	1,27	0,90
Место фтора по распространенности среди всех химических элементов	23	21	24	24

Таблица 3. Распространенность фтора и хлора в космических телах ( $\lg$  значений, приведенных к  $Si=10^6$ ) [10].

Космическое тело	Фтор	Хлор
В-звезды	5,10	4,77
Галактические космические лучи	< 5,9	?
Солнечные космические лучи	< 6,0	?
Углистые хондриты	3,6	3,35
Обыкновенные хондриты	2,8	3,8
Энстатитовые хондриты	3,2	4,5
Земная кора	3,53	2,57

Таблица 4. Распространенность фтора в Космосе

Объект	Фтор, мг/кг	Автор
Средний состав метеоритов	83,9	[210]
Меркурий	2,2	[347]
Венера	15	[347]
Земля	53	[329]
Луна	30	[329]
Марс	19,1	[346]

По данным [266], большая часть лунных апатитов представляет собой фторапатит с содержанием фтора до 2,50-3,96%. Апатит является обычной фазой в мезостазице базальтов лунных морей [246]. В лунных породах (в мелкозернистом материале, брекчиях) распространен также витлокит

(0,05-0,07% фтора; в земном витлоките – до 0,29%), плагиоклазы (17-60 мг/кг фтора); присутствуют амфиболы (рихтерит – до 1,2% фтора), биотит (до 0,2% фтора), роговые обманки (до 0,4% фтора) и другие F-содержащие минералы [246, 266]. Содержания фтора в базальте и реголите лунных «морских» территорий находятся на уровне их концентраций в хондритах (37-152 мг/кг) [42, 71]. В лунном базальте концентрация фтора составляла 181 мг/кг, в реголите – 60-300 мг/кг [41, 146]. В составе венерианских пород в месте посадки аппаратов «Венера-13» и «Венера-14», как свидетельствуют термодинамические расчеты, присутствует фторапатит в количестве до 0,1% от общей массы грунта [45], а в атмосфере Венеры выше верхней границы облаков – HF [23].

## 2.2. Гипогенные процессы и глубинные породы

Существуют две основные гипотезы, которые объясняют поведение фтора в магматических процессах. Первая из них основана на предположении, что фтор в расплавах деполимеризует кремнекислородные комплексы, занимая благодаря близости размеров ионов фтора и кислорода место  $O^{2-}$  в кремнекислородном мостике:  $\equiv Si - O - Si \equiv + F^- = \equiv Si - O^- + F - Si \equiv$ . Это приводит к снижению вязкости расплава. Таким образом, в данном случае фтор связан с кремнием [259]. Вторая гипотеза основана на предположении о преимущественной связи фтора в силикатных расплавах с катионами повышенной основности – модификаторами (Na, K, Ca, Mg), а не сеткообразователями (Si, Al), особенно в щелочных расплавах [109].

Считается, что фтор выносится из верхней мантии главным образом со щелочными базальтами и ультрабазитовыми магмами, при кристаллизации которых он активно концентрируется в остаточных растворах. Фтор обладает способностью даже в малых количествах влиять на минеральное равновесие и существенно интенсифицировать мобилизацию целого ряда редких металлов на постмагматической стадии. Многие исследователи полагают, что именно газоэманационный перенос является одним из наиболее эффективных способов дифференциации кислой магмы. При этом участие рудных и редких элементов в данном процессе обеспечивается высокой летучестью и растворимостью соединений типа оксифторкомплексов со щелочными катионами. Экспериментальные и расчетные данные показывают, что при отделении газовой фазы на поздней стадии кристаллизации магматических очагов фтор преимущественно остается в силикатном расплаве и фиксируется кристаллизующимися минералами, а не уходит в водный флюид [215]. У. Файф и соавт. [259] также полагают, что фтор предпочтительно уходит в твердую фазу, однако, по их мнению, это не означает, что он не может переноситься в жидкой фазе. В частности, фториды могут существовать до самых высоких степеней метаморфизма, а фтороводород является типичным компонентом магм. Согласно [12], фтор, как и другие летучие компоненты магмы, оказывает большое влияние на физико-химические свойства природных силикатных расплавов. Он снижает температуру плавления и кристаллизации, вязкость расплавов, вызывает их ликвацию. Вместе с тем фтор повышает активность кислотных компонентов, что приводит к изменению последовательности выделения кристаллических фаз, смене минеральных парагенезисов, смещению эвтектик и котектических кривых.

Известно, что растворимость многих металлов в сульфидной форме возрастает экспоненциально в случае наличия буферных систем «силикат-галоген». В свою очередь, фтор образует устойчивые комплексы с некоторыми рудными элементами и играет важную роль в их переносе. Гипотеза о галоидном переносе химических элементов в эндогенных процессах была предложена Н.Л. Боуэном (1937) и К.П. Феннером (1937). На присутствие простых анионов фтора в пневматолитовых и гидротермальных растворах указывал А.Е. Ферсман [261]. Эксперименты показали, что гало-

идные комплексы могут быть преобладающими формами переноса элементов на ранних стадиях магматического процесса. Участие галоидных комплексов в гидротермальных процессах подтверждается составом газово-жидких включений в минералах, а также нахождением в продуктах сублимации, связанных с фумарольной деятельностью, таких соединений, как гиепарит ( $K_2SiF_6$ ), малладрит ( $Na_2SiF_6$ ), ферругит ( $NaBF_4$ ), авогардит ( $KBF_4$ ). По данным [160], в газовой фазе вулканических выбросов Большого трещинного Толбачинского извержения фиксировалась определенная зависимость (оцениваемая авторами как слабая) содержания многих металлов от уровней фтора и хлора. Металлы в газовой фазе переносились в форме летучих галоидных соединений. Очевидно, можно считать, что  $F^-$  и  $HF$  являются типичным компонентом глубинных флюидов.

Согласно Л.Н. Когарко и И.Д. Рябчикову [110], содержание фтора в мантии находится в пределах 100-200 мг/кг. По В.А. Соколову [240], в составе газов (без воды) магматических пород Земли (нижняя зона) на долю суммы  $HF$  и  $HCl$  приходится 9% (200 трлн. т); в верхней мантии – 21% (8300 трлн. т). Фтор в значимых количествах обнаружен в глубинных породах, т. е. образованиях, слагающих глубинные зоны континентальной коры, вскрытых сверхглубокими скважинами [134]. Так, в породах гранитно-гнейсового слоя древних платформ его уровни изменяются от 73,9 до 4000 мг/кг. Средняя концентрация фтора в архейском фундаменте Восточно-европейской платформы оценивается в 341,6 мг/кг (породы, вскрытые Кольской сверхглубокой) и 230 мг/кг (Ульяновская скважина); среднее содержание фтора в континентальной протокоре в 200 мг/кг. Данные по Кольской сверхглубокой показывают, что в подземных водах на глубинах 5850-5600 м присутствует фтор [113]. О.Д. Ставров и А.В. Уланов [245], исследуя распределение фтора в различных группах включений гипербазитов из кимберлитовых трубок Якутии, установили относительно высокие его концентрации, особенно в кимберлитах (до 800-1000 мг/кг).

Фтор в виде  $HF$  практически постоянно обнаруживается в газах из жидкой лавы, в газах фумарол, в газах из застывшей лавы; многие исследователи относят  $HF$  к главным эруптивным газам. Например, в газах фумарол вулкана Безымянного (Камчатка) содержания  $HF$  в зависимости от серии выброса изменялись от 0,005 до 2,25 об.% [81]. В газах фумарол лавовых потоков Северного прорыва Большого трещинного Толбачинского извержения (БТТИ) концентрации  $HF$  достигали 360-710 мг/м<sup>3</sup>, в газах Южного прорыва – 1600 мг/м<sup>3</sup> [160]. В магматических газах (непосредственно из жидкой лавы) Южного прорыва БТТИ его содержания составляли 0,005-0,06% по объему (для сравнения,  $HCl$  – 0,05-0,7%) [156]. Фтороводород обнаружен также в газах из застывшей лавы, в газах из лавовых озер, из термальных водных источников, сольфатар [154, 240]. В фумарольных газах знаменитой долины «Десяти тысячи дымов» содержания  $HF$  составляли 1,14-2 об.%. После исключения паров воды в составе остывающей газовой смеси, выделяемой вулканами, был обнаружен не только  $HF$ , но и  $SiF_4$  [240]. Фтор присутствует в естественных конденсатах и возгонах фумарольных газов, а также в конденсатах, полученных при охлаждении магматических газов. Например, в конденсатах магматических газов БТТИ содержание  $F^-$  достигало 2560 мг/л, в конденсатах фумарольных газов вулкана Безымянного – 920 мг/л, в конденсатах фумарольных газов Северного прорыва БТТИ – 20-1050 мг/л; в конденсатах газов и выходах над жидкой лавой Южного прорыва – 680-2800 мг/л [81, 155]. Фтор обнаружен в водных вытяжках вулканических пеплов (0,2-250 мг/кг пепла), а в минеральной части пепла БТТИ его концентрация достигала 105 мг/кг [160]. В продуктах фумарольной деятельности присутствуют F-содержащие минералы: флюорит, кридит, геаркутит, селлаит, эльпасолит и др. [231].

В районах распространения геотермальных источников развиты разнообразные по составу, минерализации и температуре природные растворы и парогазовые струи. В их формировании могут

принимать участие воды, а также минеральные и газовые компоненты самого разнообразного происхождения (морского, метеорного, метаморфогенного, ювенильного) [118]. Однако главным источником поступления минеральных и газовых компонентов в подземные воды вулканических областей являются породы литосферы и глубинные эманации, проникающие непосредственно из магматических очагов, корни которых уходят в верхние слои мантии. Как правило, практически все типы гидротерм отличаются высокими концентрациями фтора [118, 123, 157, 232] (табл. 5). Содержание фтора в геотермальных водах Китая колеблется в пределах 1,37-17,5 мг/л, что обуславливает повышенные концентрации этого элемента в поверхностных водах, почвах и сельскохозяйственных культурах вокруг местонахождения геотермальных скважин [369].

Таблица 5. Фтор в термальных водах областей современного вулканизма [118]

Тип гидротерм	Минерализация, мг/л	pH	F, мг/л
Сероводородно-углекислые	1052-300000	0,02-4,9	<0,25-65,49
Углекисло-водородные	307-15121,7	2,25-8,0	0,4-1,5
Углекислые	53,4-356000	5,5-8,5	0,2-100
Азотно-углекислые	391,7-3448	7,2-9,63	0,7-9,0
Азотные	246,8-4237,5	6,3-9,6	0,25-2,5

Ныне действующие вулканы выносят в атмосферу огромные количества фтора [37, 40]. По оценкам, в результате вулканической деятельности в атмосферу ежегодно выделяется от 1 до 9 млн. т неорганических и органических F-содержащих соединений. По данным Е. Зиса (1929), вулканы Камчатки ежегодно выбрасывают в воздух  $2 \times 10^5$  т HF [35]. В период Толбачинского извержения 1975-1976 гг. только с водой поступило 138240 т фтора [154]. По расчетам И.А. Меняйлова и др. [160], в составе эксгаляций БТТИ было вынесено  $2,7 \times 10^5$  т HF, в составе водорастворимого комплекса пеплов –  $1,5 \times 10^4$  т фтора. В течение 1965-1975 гг. вулканами Камчатки и Курильских островов в составе пепла было выброшено  $1,1 \times 10^9$  т фтора, а годовой выброс фтора всеми вулканами мира составляет  $1,8 \times 10^9$  т. Горячие источники Курил выносят более 95 т/год фтора, а за всю известную геологическую историю Курильских островов (83 млн. лет) гидротермами было вынесено на поверхность более  $8 \times 10^9$  т этого элемента. Кроме того, в океан за геологическую историю Земли с пирокластическим материалом поступило  $0,9 (0,3-1,5) \times 10^{15}$  т фтора [154].

### 2.3. Горные породы

В.М. Гольдшмидт оценил среднее содержание фтора в литосфере в 800 мг/кг, В.И. Вернадский – в 400, А.А. Беус – в 600 (без осадочного чехла), Ли Тонг – в 170 мг/кг. Согласно Ф. Кларку и Г. Вашингтону, среднее содержание фтора в земной коре составляет 270 мг/кг, по В.И. Вернадскому – 1000, А.Е. Ферсману – 800, А.П. Виноградову – 660, С.Р. Тейлору – 625, Д. Шоу – 700, К. Ведополлю – 720, Г. Фингеру – 650 мг/кг. Среднее содержание фтора в осадочных образованиях С. Кортинг оценивает в 650 мг/кг, а в гранитной оболочке, по А.А. Беусу, оно составляет 720 мг/кг. Согласно [Ронов и др], среднее содержание фтора в земной коре достигает 200 мг/кг, в континентальной осадочной коре – 460, в континентальной гранитно-метаморфической – 530, в коре континентов в целом – 250, в субконтинентальной коре – 230, в коре континентального блока в целом – 250, в океанической осадочной – 520, в коре океанов в целом – 200 мг/кг. Общая масса фтора в земной коре авторами цитируемой работы оценивается в  $0,0056 \times 10^{24}$  г, в осадочной толще (оболочке) континентов в  $0,77 \times 10^{21}$  г, в гидросфере – в  $0,0018 \times 10^{21}$  г. По А.П. Виноградову [35], общее количество фтора в атмосфере и гидросфере составляет  $2 \times 10^{18}$  т, в фитомассе континентов  $8,8 \times 10^6$

т. По расчетам Н.Ф. Глазовского [62], количество фтора в литосфере достигает  $1,4 \times 10^{15}$  т, в гидросфере –  $1,8 \times 10^{12}$  т, атмосфере –  $2 \times 10^6$  т, в живом веществе –  $2 \times 10^{10}$  т, в ноосфере –  $1,4 \times 10^{15}$  т, а кларк этого элемента в ноосфере равен 350 мг/кг.

Высокая реакционная способность фтора обуславливает его нахождение в природе преимущественно в виде соединений с другими элементами. В свободном состоянии в условиях земной коры фтор встречается крайне редко. Тем не менее еще В.И. Вернадский [34] указывал на присутствие свободного фтора в пустотах некоторых минералов. По данным К.У. Корренса [123], фтор может находиться в виде газовой-жидких включений в кварцах и полевых шпатах. Свободный фтор входит в состав газов, выделяющихся при прокаливании минералов, изверженных и метаморфических пород, рудных жил [240, 259].

К.У. Корренс [123] выделяет следующие состояния (формы) фтора, в которых он присутствует в горных породах: 1) галоидные минералы; 2) замещение других ионов в кристаллической решетке минералов; 3) включения в минералах (твердые и жидкие); 4) растворенное состояние в стекле (обсидиан, смоляной камень, ретинит). В настоящее время известно более 180 минералов, содержащих фтор. Около половины из них обнаружены только лишь в нескольких пунктах земного шара. Наибольшее значение имеют фториды. В остальных минералах фтор присутствует как изоморфный элемент (табл. 6). Собственно минералы фтора – природные фториды – по различным классификациям охватывают от 25 до 59 минеральных видов. Генетически это в основном минералы высоких температур (магматические, пневматолитические, гидротермальные), которые образуются главным образом на поздних этапах магматической дифференциации, при формировании гранитоидов повышенной щелочности, особенно пегматитов, различных метасоматитов, грейзенов. Кремнефтористые и борно-фтористые соединения являются продуктами вулканического процесса. Некоторые фтористые соединения, преимущественно Са и Al, образуются непосредственно в зоне гипергенеза (гексаксидит, чухровит, кридит и др.). По оценке А.Е. Ферсмана [261], фториды составляют 0,2% минерального состава земной коры.

Таблица 6. Распределение фторсодержащих минералов по группам [84]

Группа минералов	Общее количество фторсодержащих минералов	В том числе с содержанием F, %			
		0-10	10-30	30-60	> 60
Фториды	35	2	3	23	7
Бораты	4	–	4	–	–
Фосфаты, арсенаты	31	18	13	–	–
Оксиды и гидроксиды	6	5	1	–	–
Сульфаты	5	4	1	–	–
Силикаты	81	73	8	–	–
Хлориды	2	2	–	–	–
Карбонаты	10	10	–	–	–

Природные фториды принято разделять на простые типа  $R_nF_m$  (флюорит, виллиомит, селлаит и др.) и сложные типа  $R_n[MF_m]$ , где R и M – катионы [70]. Сложные фториды включают фторалюмосиликаты, фторобораты, фторобериллаты, фторосиликаты. Иногда к классу фторидов относят также некоторые фторкарбонаты (топаз, минералы групп бастнезита и паризита). Простые природные фториды обычно плохо растворимы в воде, тогда как сложные фториды отличаются повышенной растворимостью. Различают безводные и водные фториды. Среди первых наибольшее значение имеют флюорит ( $CaF_2$ ), виллиомит (NaF), селлаит ( $MgF_2$ ), криолит ( $Na_3[AlF_6]$ ); среди вторых – гексаксидит ( $CaAl(F,OH)_5 \cdot H_2O$ ), кридит ( $2CaF_2 \cdot 2Al(F,OH)_3 \cdot CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ). Большая часть фторидов достаточно редки, причем многие из них очень сложные по составу и содержат (кроме Са) Mg, Na, K,

Al, Si, B, TR, иногда Li, Sr, Pb, Bi и другие элементы. Так, среди минералов Хибинских и Ловозерских тундр обнаружено много редких сложных фторидов, например, иттроцерин, лампрофиллит (фтористый титаносиликат натрия и стронция), ринколит и ловчоррит (фторсодержащие титаносиликаты редких земель, кальция, стронция с небольшим содержанием соответствующих ниобатов) и др. [43]. Обычно в гипергенных условиях значительные концентрации фтора образуют (как наиболее устойчивые) апатит (фторапатит), селлаит и флюорит.

Наиболее важной минеральной формой концентрирования фтора в природных условиях является флюорит ( $\text{CaF}_2$ , фторид кальция, плавиновый шпат, стекловатый шпат, андроамант), содержащий 48,9% фтора. Флюорит состоит из малых катионов  $\text{Ca}^{2+}$  в виде 2-х упакованных один на другом тетраэдров и двойного числа больших торотетраэдрических анионов  $\text{F}^-$  [165, 198, 265]. Он встречается в доломитах и известняках, в рудных жилах, является акцессорным минералом кислых магматических пород и пегматитов. В настоящее время флюорит образуется в французском источнике Пломбьер при температуре ниже  $100^\circ\text{C}$ , но такое термальное или низкогидротермальное образование флюорита редко [144]. Своеобразный землистый флюорит – ратовкит – широко распространен в осадочных породах центральных областей Русской равнины, особенно в отложениях карбона [202]. Среди других разновидностей флюорита особый интерес представляют радиевый и цериевый флюориты, а также оптический флюорит, представленный прозрачными кристаллами с бездефектными областями. Флюорит отлагается в широком диапазоне изменения температур и давлений; особенно типичен он для гидротермальных трещинно-жильных образований; может образовываться в осадочном и вулканогенно-осадочном процессах, в зоне гипергенеза рудных месторождений. Считается, что осадочный флюорит представляет собой хемогенное образование [27, 279]. Гипотеза глубинного происхождения фтора осадочного флюорита, как и биогенная гипотеза его образования, ныне отставлены, хотя очень небольшие количества фтора известны в остатках некоторых растительных и животных организмов. В современных эстуарных отложениях флюорит способен играть роль концентратора металлических загрязнений [341].

Ионный радиус фтора близок радиусам ионов  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ , поэтому фтор может замещать указанные ионы в кристаллической решетке многих минералов. В частности, он присутствует в ортосиликатах (норбергит, топаз – до 17% фтора), в слюдах (парагонит, мусковит, биотит, лепидолит, циннвальдит, гумит, флогопит – до 2%), в цеолитах (до 0,1%), в амфиболах, бороалюмосиликатах (турмалин), в силикатах титана (ловчоррит, ринколит, астрофиллит – до 1,3%), в карбонатах. В очень высоких содержаниях фтор встречается в минералах группы фосфатов: амблигонит (12,9%), гердерит (5,9%), вагнерит (11,8%), триплит и широко известный апатит (фторапатит и фторкарбонатапатит – до 3-4%). Последний является не только одним из наиболее распространенных в природе фторсодержащим минералом, но и основным компонентом апатит-нефелиновых руд и фосфоритов, образующих крупные и многочисленные месторождения [28, 29]. Фтор обладает способностью связываться с кремнием, что обуславливает его накопление в остаточном гипергенном материале; он сорбируется глинами и фосфоритами. Широко распространенными F-содержащими породообразующими минералами магматических и метаморфических пород являются биотит, мусковит, амфибол, сфен, эпидот, хлорит, клинохлор, брусит. Высокое содержание фтора (до 3-6%) в биотитах является критерием потенциальной редкометальной рудоносности пород. По данным [74], типичные уровни фтора в апофиллитах составляют 0,75-2,65%.

Среди видов фторного сырья различают три основные группы: флюоритовую, апатитовую и криолитовую [206]. Во флюоритовой группе выделяют четыре основных сорта: химический (кислотный), металлургический (флюсовый), эмалевый (керамический), оптический. По массовой доле

флюорита среди флюоритоносных пород и флюоритовых руд выделяют следующие разности: 1) флюоритсодержащие породы (3-5%); 2) низкосортные руды (15-35%); 3) среднесортные руды (35-75%); 4) высокосортные руды (свыше 75%). Различают собственно флюоритовые руды и комплексные [70]. В первых флюорит представляет собой единственное полезное ископаемое (содержание его в рудах от 26 до 70%). В комплексных месторождениях флюорит (содержание 5-23%) извлекают попутно с минералами бериллия, редких земель, ртути, сурьмы, свинца, цинка и др. Большинство флюоритовых руд входит в состав гидротермальных (известны в Забайкалье, Горном Алтае, Ср. Азии, Казахстане, США, Испании, Франции, Германии и др.), грейзеновых (например, Вознесенское месторождение в Приморье) и карбонатитовых (месторождение Амба-Донгар в Индии, Окорузу в Намибии и др.). Известны также пегматитовые (оптический флюорит), гидротермально-осадочные и остаточные месторождения флюорита. На севере Италии (область Лацио) имеются осадочные флюорит-баритовые месторождения (Пьянчано и др.), которые протягиваются в виде пояса на расстояние до 100 км [366]. Крупные месторождения флюорита (Амба-Донгар, Индия; Окорусу, Юго-Западная Африка; Большетагинское, Вост. Сибирь) приурочены к кольцевым магматическим комплексам ультраосновных-щелочных пород, сопровождающихся карбонатитами [104]. Известны многочисленные кольцевые вулcano-тектонические структуры, в тесной пространственной и структурной связи с которыми находятся флюоритовые месторождения. Выявлены месторождения флюорита вулканогенно-осадочного генезиса [260]. В России и СНГ практически весь плавленый шпат добывается из месторождений флюоритового гидротермального (эпитермального) и редкометалльно-флюоритового грейзенового формационно-генетических типов [119]. Существенное количество фтора получают при переработке фосфатного сырья (например, в США). Запасы фтора в месторождениях фосфора во много раз превышают его запасы в месторождениях флюорита. Единственное в мире промышленное месторождение криолита расположено на южном берегу Арсук-фьорда в Ивигтуте в Юж. Гренландии. Добыча коренных руд здесь прекращена в 1962 г. в связи с истощением запасов [95, 303]. Криолит встречается также в других местах (Сент-Питерс-Дом, шт. Колорадо, США, в топаз-амазонитовых пегматитах Ильменских гор на Урале, в Эрзинском массиве (Тыва), в Сев. Нигерии и др.

Фтор присутствует в рудах большинства генетических и минералогических типов рудных месторождений, особенно редкометалльных [85]. Наиболее распространенным минералом его в рудах является флюорит, менее распространены селлаит и виллиомит, хотя последний играет заметную роль в рудах, связанных с высокощелочными нефелиновыми сиенитами агпайтового типа. Флюорит часто ассоциируется с ртутными рудами и сурьмяным блеском. В рудах марганцевых месторождений гидротермального и сходного типа фтор образует, как правило, собственные минералы [295]. Фторсодержащие минералы, входящие в состав руд и околорудных метасоматически измененных пород, обуславливают развитие устойчивых геохимических ореолов и потоков рассеяния фтора вокруг многих эндогенных месторождений, минерализованных интрузивов и тектонических нарушений. Способность фтора формировать первичные и вторичные ореолы и потоки рассеяния и геохимические поля широкого рассеяния используется в поисковых целях [85, 112, 114, 348]. Возможно также применение фторометрических методов при трассировании тектонических нарушений и зон тектонической активизации.

Наибольшие концентрации фтора, как правило, характерны для средних и кислых кремнистых магматических пород (табл. 7). При этом для ряда горных пород наблюдается значимый разброс его концентраций (табл. 8). В частности, как отмечает Дж. Бейли [302], даже для весьма близких типов гранитных пород типичны большие различия в содержании фтора. А.А. Беус [18] оцени-

вает среднее содержание фтора в гранитах в 830 мг/кг, в гранитоидах – 630, в средних породах – 500, в основных – 400, в ультрабазитах – 100, в сланцах – 740, в песчаниках – 270, в карбонатных породах – 330 мг/кг.

Таблица 7. Среднее содержание фтора в главных типах пород [38]

Тип пород	мг/кг
Каменные метеориты (хондриты)	28
Ультраосновные (дуниты и др.)	100
Основные (базальты, габбро и др.)	370
Средние (диорита и андезиты)	500
Кислые (граниты, гранодиориты и др.)	800
Осадочные (глины и сланцы)	500
2 части кислых + 1 часть основных пород	660

Таблица 8. Галогены в главных типах горных пород, мг/кг [99]

Тип горных пород	Фтор	Бром	Йод
Магматические			
Ультраосновные (дуниты, перидотиты, пироксениты)	50-100	0,2-1,0	0,01-0,50
Основные (базальты, габбро)	300-500	0,5-3,0	0,08-0,50
Средние (диориты, сиениты)	500-1200	1-4	0,3-0,5
Кислые (граниты, гнейсы)	520-850	0,3-4,5	0,2-0,5
Кислые вулканические (риолиты, трахиты, дациты)	300-700	0,2-1,0	0,1-0,5
Осадочные			
Глинистые отложения	500-800	5-10	1,0-2,2
Сланцы	500-800	6-10	2-6
Песчаники	50-270	1-5	0,5-1,5
Известняки, доломиты	50-350	6	0,5-3,0

Наиболее низкие уровни фтора типичны для ультрабазитов, в которых, по данным А.М. Стюбера и др. [367], они в среднем составляют 20 мг/кг, причем многие ультраосновные породы содержат < 8 мг/кг. Тем не менее в ультрабазитах Урала уровни фтора колеблются в пределах 0-1300 мг/кг (в среднем 590 мг/кг), во включениях ультраосновных пород в кимберлитах они составляют 252 мг/кг во флогопите и 660 мг/кг в кимберлитах и эклогитах Сибири [30, 114]. В основных породах (габбро, диориты, кварцевые диориты) концентрации фтора варьируются в пределах 130-6200 мг/кг (среднее 467 мг/кг). В гранитоидах уровни фтора находятся в пределах 0,01-3,2% [30]. В гранитах и гранодиоритах они изменяются от 0,01 до 3,2%. Щелочные породы в среднем характеризуются высокими концентрациями фтора, но при значительной вариации даже в однотипных породах. Так, в миаскитах Урала (Вышнегорский массив) они изменяются от 50 до 12300 мг/кг [114]; в нефелиновых сиенитах Енисейского кряжа – от 0,12 до 0,20% [227]; в нефелинитах Кузнецкого Алатау – от 0,07 до 0,63% [54]. По Л.Н. Когарко [109], среднее содержание фтора в щелочных породах Ловозерского массива составляет 0,14%, причем наиболее высокие уровни отмечаются в нефелиновых и нефелингидросодалитовых сиенитах (0,21%). К.А. Власов и др. [43] оценивали среднее содержание фтора для Ловозерского массива в 0,16%. По данным В.И. Герасимовского [55], уровни фтора в нефелиновых сиенитах варьируются от нескольких тысячных до 1,25%. По Дж. Грину [334], содержание фтора в изверженных породах усредненного состава составляет 660 мг/кг. Эффузивные породы характеризуются значительными вариациями фтора. В базальтах Тагильского прогиба его концентрации изменяются от 250 до 1200 мг/кг [30]. Как правило, в этих породах отмечается тесная корреляция фтора с калием. В общем случае фтор играет роль малого компонента в большинстве типов изверженных и вулканических пород. Метаморфические породы сохраняют основную массу фтора

исходных осадочных пород [208.]. Исключение составляют мраморы и амфиболиты, в которых фтора больше, чем в их неметаморфизированных аналогах – карбонатах и основных эффузивах.

Осадочные породы являются одним из главных аккумуляторов фтора в земной коре. Наиболее обогащены фтором отложения платформ [207]. Обычно минимальные концентрации свойственны известнякам, более высокие – доломитам, а максимальные (до 2000 мг/кг) – глинистым породам. Основная масса фтора в осадочных толщах заключена в глинистых минералах (до 70%), в которых его уровни колеблются от 0,05 до 1,2%. В глинистых минералах фтор занимает место гидроксила, однако связан там более прочно. В песчаных породах, при уменьшении средних содержаний фтора, заметно возрастает апатита в концентрировании этого элемента. В карбонатных отложениях, где уровни фтора снижаются, основным носителем его является фосфатное вещество. Осадочные породы, отличительной чертой которых является повышенное в них содержание фтора, входящего в состав фтористого кальция, Л.В. Пустовалов [203] называл фторолитами.

В осадочных породах Русской равнины содержания фтора находятся в пределах 400-1060 мг/кг, однако в среднекарбонатовых глинах они достигают 1560-1600 мг/кг, что обусловлено прежде всего накоплением осадочного флюорита и сорбцией фтора глинистым материалом [47, 48, 207, 208]. Предполагается, что накоплению фтора в глинистых минералах способствует присутствие в последних калия, имеющего сродство к фтору вследствие максимальной электроотрицательности последнего. Например, как в породах кристаллического фундамента, так и в осадочных (особенно в глинах) Русской равнины фиксируется прямая корреляционная связь между F и K. В известняках и доломитах центральных районов России флюорит присутствует в основном в виде мельчайших кристалликов [211]. Флюорит очень часто является спутником гипса и ангидрита [251]. Повышенными уровнями фтора отличаются флюоритовые красноцветные песчаники подмосковного карбона [89]. Водорастворимые соединения фтора в осадочных породах Русской равнины составляют не более 12-15% от его валового содержания [207]. В осадочных породах юго-запада Восточно-Европейской платформы главными носителями фтора являются флюорит, фосфаты, слюды и глинистые минералы [83]. Как правило, с флюоритом связаны лишь локально повышенные содержания фтора, а основной фон создается фтором, входящим в состав монтмориллонита и гидрослюд. Присутствие фтора в слюдяных и глинистых минералах обусловлено первичным содержанием его в слюде материнских пород, а также степенью эпигенетического преобразования и гидратации. В среднем для карбонатных пород юго-запада Восточно-европейской платформы характерны следующие уровни фтора: известняки – 510 мг/кг, доломиты – 780, мергели – 1030, мел – 440 мг/кг.

В пределах Русской платформы уровни фтора в глинистых породах почти не меняются с глубиной залегания последних, в песчаных породах – слабо уменьшаются, в карбонатных – снижаются довольно заметно (табл. 9). В таком же ряду пород возрастает относительная роль подвижных соединений фтора. Считается, что в процессе диагенеза последний интенсивно перераспределяется внутри отложений, при этом значительная часть его связывается в апатите, а частично он входит в новообразованные минералы. В первую очередь из горных пород удаляется фтор водорастворимых соединений и(или) поровых растворов, в меньшей степени – фтор рассеянных фосфатов; фтор глинистых минералов представляется довольно прочно связанным.

Сульфатно-галогенные породы также могут содержать заметные количества F в виде фторидов Na, K и сложных соединений Mg (вагнерит, изокит, сульфогалит, карробит, нейборит, селлаит и др.). Концентрация фтора в ископаемой каменной соли достигает 3,75 мг/кг, в очищенной морской соли – 8,74 мг/кг [Сонненфелд]. В травертинах современных углекислых гидротерм Южного окончания Восточно-Камчатского антиклинория уровни фтора составляют 190-510 мг/кг [232].

Таблица 9. Фтор в осадочных породах Русской платформы [207]

Характеристика пород	Глубина залегания пород, м	F, мг/кг
Глинистые	0-500	800
	500-1000	780
	1000-1500	740
Алеврито-песчаные	0-500	480
	500-1000	310
	1000-1500	360
Карбонатные	0-500	780
	500-1000	680
	1000-1500	480

Высокие концентрации фтора характерны для фосфоритов. Так, по данным Г.И. Бушинского [27], конкреционные фосфориты содержат фтор в количестве 0,47-3,5%, пластовые – 2,79-4,24%; по данным М.С. Швецова [279], соответственно 1,63-3,2% и 2,89-3,41%. В желваковых фосфоритах Егорьевского месторождения уровни фтора достигают 1,2-1,5% [116].

#### 2.4. Почвы

Среднее содержание фтора в верхнем слое почв мира, согласно обобщению [99], составляет 320 мг/кг; А.П. Виноградов [36] и Х. Боуэн [310] оценивают среднее содержание фтора в почвах в 200 мг/кг. Наиболее низкие уровни его, как правило, характерны для песчаных почв гумидных районов, а высокие – для тяжелых глинистых почв, а также для почв, сформировавшихся на основных породах. Для большинства природных («незагрязненных») почв содержания фтора колеблются в пределах 150-400 мг/кг (табл. 10, 11).

Таблица 10. Фтор в почвах быв. СССР [36]

Характеристика почв	Горизонт, см	F, мг/кг
Почвы тундр		
Горная тундра	0-25	150
Подзолистая гумусо-иллювиальная	0-3	30
Торфяно-глебовая	0-15	270
Подзолистые		
Среднеподзолистая суглинистая	0-10	210
Подзолистая на ленточных глинах	A <sub>1</sub>	210
Подзолистая на валунных суглинках	A <sub>1</sub>	290
Лесные		
Выщелочные серые глинистые	0-5	320
Бурые	0-5	210
Черноземы		
Глинистый обыкновенный	0-5	200
Суглинистый	0-5	240
Приазовский (мощный)	0-5	220
Каштановые и сероземы		
Светло-каштановые	0-5	320
Серозем (пустыня)	0-5	200
Красноземы		
Батумский ботанический сад	0	140
Рододендроновый лес	0	70

Наиболее распространенной формой фтора в почвах считается фторапатит [99]. В почвах присутствуют также Ca<sub>2</sub>F, AlF<sub>3</sub> и другие фториды, алюмосиликаты (например, (Al<sub>2</sub>(SiF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> и др.), комплексные ионы фтора с алюминием (AlF<sup>2+</sup>, AlF<sub>2</sub><sup>+</sup>, AlF<sub>4</sub><sup>-</sup>). Не исключено нахождение органических соединений фтора, хотя считается, что он инертен к органическому веществу. Так, по данным Е.С.

Иткиной [98], в осадочных породах не фиксируется какая-либо зависимость между уровнем фтора и содержанием органических веществ. Тем не менее присутствие фтора в битумах и углях указывает на существование определенной связи его с органикой. А.П. Виноградов [36] считал, что фтор в почвах находится в основном в апатите и слюдах, причем главная его масса связана с тонкой фракцией почв; растворимые формы фтора составляют малую часть от его валового содержания.

Таблица 11. Фтор в почвах различных регионов [99, 219]

Район	Тип почвы	F, мг/кг
Почвы быв. СССР	Тундры и лесотундры	135
	Подзолистые (тайга)	208
	Серые лесные (ЕТР)	312
	Черноземы (степь)	285
	Каштановые (сухая степь)	158
	Сероземы (полупустыня)	170
	Московская область	Дерново-подзолистые
Великобритания	Почвы на основных породах	566
Польша	Подзолы и песчаные почвы	83
	Лессовые и пылеватые почвы	175
	Суглинистые и глинистые	418
США	Песчаные	205
	Аллювиальные	465
	Черноземы	350
	Лесные	305

Высокие уровни фтора в почвах (до 1000 мг/кг и более) установлены в провинциях с эндемией флюороза и в рудных районах. Почвы областей бывшего и современного вулканизма, а также почвы районов с обилием фторапатита, содержат фтор в количествах более 0,1%. В каштановых почвах правого борта Чуйской котловины, сложенного элювио-делювиом шиферных сланцев, концентрации его достигают 1585 мг/кг [200]. В почвах Великобритании природные уровни фтора составляют 200-400 мг/кг [328], в почвах Нидерландов они изменяются в пределах 100-400 мг/кг [305].

В природных почвах концентрации фтора во многом определяются его содержаниями в материнских породах. В большинстве случаев отмечается тенденция к увеличению уровня фтора в подпочве. Это связано с тем, что в природных условиях он малоподвижен и не накапливается в верхних горизонтах почв, что принято объяснять именно его инертностью к органическому веществу. Поскольку фтор, как указывалось ранее, обладает способностью легко замещать в глинистых минералах гидроксильные группы, то предполагается, что значительная часть его в почвах связывается указанными минералами. А.П. Виноградов [36] указывал, что фтор извлекается из почв при разрушении F-содержащих минералов и пород, причем этот процесс несколько превалирует над процессом привноса фтора из атмосферы. Вымыванию фтора способствуют щелочные воды.

В.Г. Сараев [221-226], изучавший миграцию фтора в почвах горно-таежных и лесостепных фаций Назаровской котловины и ее горного окружения, установил, что валовое содержание этого элемента во всех типах почв возрастало к материнской породе, причем минимальные концентрации его фиксировались в органогенных горизонтах. В изученных геохимических сопряжениях лесостепного ландшафта латеральная миграция фтора наиболее интенсивной была в верхних горизонтах почв, в почвах горно-таежного ландшафта – в нижележащих почвах на его миграцию значительное воздействие оказывают кальций и ионы карбонатов, в горно-таежных почвах – полуторные окислы. Концентрации фтора в водных (дистиллированная H<sub>2</sub>O) и щелочных (NaOH) вытяжках при исследовании образцов гумусового горизонта темно-серой лесной почвы варьировались (при различных соотношениях почва-раствор) в пределах 0,011-0,059 и 0,027-0,960 мг/л соответственно.

Криоаридное почвообразование в условиях Горного Алтая сопровождается осаждением фтора на карбонатном барьере, что препятствует выносу этого элемента из почв и следовательно за пределы ландшафтов –сухостепных котловин [200]. Уровни фтора в каштановых почвах Курайской котловины составляют  $637,2 \pm 55,2$  мг/кг, в черноземах обыкновенных Уймонской котловины –  $443,7 \pm 19,9$ , в каштановых почвах Чуйской котловины –  $673,9 \pm 60,2$ , в горно-луговых почвах Центр. Алтая –  $427,5 \pm 39,2$  мг/кг. Указанные почвы, как правило, наследуют уровень содержания фтора в почвообразующих породах, разнообразный минералого-петрографический состав которых определяет вариацию содержаний этого элемента в минеральной фазе почв. В почвах Сев. Алтая, где концентрации фтора находятся в пределах значений типичных для незагрязненных районов, его распределение по профилю почв неравномерно [201]. В частности, отсутствует биогенная аккумуляция фтора в гумусовом горизонте и намечается тенденция накопления в иллювиальном горизонте. В засоленных почвах лесостепных ландшафтов Обь-Иртышского междуречья наблюдаются высокие уровни водорастворимого фтора, которые часто превышают в 2-3 раза ПДК [82]. На таких почвах растения активно поглощают фтор [56].

## 2.5. Атмосфера

Природными источниками фтора в атмосфере являются вулканы, почвенная пыль, капли морской воды, вносимые в атмосферу ветрами. В атмосфере соединения фтора присутствуют в виде газов и аэрозолей (газообразные фториды, как правило, преобладают), а также в составе жидких осадков (растворенный фтор). Типичное содержание фтора в приземном слое атмосферного воздуха находится в пределах 0,02-0,04 ppb [23]. А.А. Беус и др. [19] оценивают фоновый уровень фтора в атмосфере Земли в  $0,05$  мкг/м<sup>3</sup>. Фоновые концентрации этого элемента в атмосферных осадках составляют 0,03-0,07 мг/л. Данные, приводимые Х. Юнге [294], несомненно отражают вклад как природных, так и техногенных источников (табл. 12). По данным Ф. Арнольда и С. Спренга [301], объемное содержание HF в стратосфере над Кируной (Швеция) в пределах 18-25 км увеличивалось с высотой от 0,06 до 0,5 ppb.

Таблица 12. Фтор в аэрозолях городского воздуха [294]

Город	мкг/м <sup>3</sup>
Сан-Франциско	0,37
Канзас-Сити	0,01
Атланта	0,05
Миннеаполис	0,06
Цинциннати	0,21
Пригород Цинциннати	0,26

Атмосферные осадки прибрежных морских районов обогащены фтором, что обусловлено активным выносом его аэрозольных форм с морской поверхности. По данным К. Сугавары [248], в дождевой воде прибрежных районов Японии концентрация фтора составляла 0,089 мг/л. Образование морских солевых частиц крупнее 1 мкм, как было показано А.Х. Вудкоком и его коллегами (1954, 1957), происходит при разрыве многочисленных маленьких воздушных пузырьков, возникающих при разбивании волн. Б. Мейсон [158] подсчитал, что один лопающийся воздушный пузырь образует 100-200 аэрозольных частиц. По данным В.В. Серовой [233], в эоловой взвеси над Индийским океаном постоянно присутствуют гранат и биотит, фрагменты карбонатного планктона, органических карбонаты, в состав которых, как известно, входит фтор. Дж. Биверс и Х. Хейсом

[308] считают, что океаны являются более мощным источником поступления в атмосферу фтора, нежели континенты. Они предполагают, что поступление фтора из океана в атмосферу происходит за счет обмена газообразными соединениями, например HF. В.Д. Корж [122] приводит результаты лабораторных исследований П. Уилкниса и Д. Брессана (1971), подтверждающих возможность потока газообразного фтора из морской воды в воздух. По оценкам, аэрозоли, образующиеся над океаном, поставляют в атмосферу 0,05 млн. т/год фтора. В целом в атмосфере одновременно содержится  $1,2 \times 10^4$  т фтора океанского генезиса. Поток фтора в системе океан-атмосфера-континент-океан оценивается в  $2 \times 10^5$  т/год. По расчетам Н.Ф. Глазовского [63], глобальный атмосферный перенос фтора с осадками в растворенном виде составляет  $1-60 \times 10^6$  т/год, в виде пыли –  $n \times 10^6$  т/год.

Повышенные уровни фтора (до 0,1 мкг/м<sup>3</sup>) характерны для воздуха над рудными месторождениями, содержащими минералы этого элемента [345]. Дождевые воды на рудном месторождении в Забайкалье содержали 0,02 мг/л фтора, воды с деревьев на месторождении – 0,04, дождевые воды вне месторождения – 0,035, воды с деревьев вне месторождения – 0,069 мг/л [192]. В Южно-Минусинской котловине «фоновые» уровни фтора в атмосферных осадках варьировались от 0,02 до 0,2 мг/л, в среднем составляя 0,1 мг/л [225]. Первые порции осадков отличались более высокими концентрациями фтора, нежели последующие, что объясняется усиленной ветровой эрозией, прежде всего, раздуванием солевых корок солончаков и высыхающих озер.

Атмосферные осадки вблизи действующих конусов Северного прорыва во время Большого трещинного Толбачинского извержения содержали 1-445 мг/л фтора [160]. Более кислые осадки были заметно богаче фтором. В «спокойных» условиях атмосферные осадки таких районов содержат меньшее количество фтора (0,6-1,0 мг/л) [81]. В Долине Гейзеров среднее содержание фтора в атмосферных осадках составляет 0,09 мг/л, причем с ними поступает в подземные воды (на площади в 40 км<sup>2</sup>) до 1,2 т фтора в год [118]. А.П. Виноградов [36] приводит данные о том, что в одном из районов шт. Теннесси (США) поступление фтора с дождем за год составляет около 2 г/100 м<sup>2</sup> земной поверхности.

## 2.6. Водные системы

Фтор впервые в морской воде был обнаружен К. Уилсоном в 1850 г. [35]. Талассофильность фтора относительно невысокая [187]. Среднее содержание его в океанской воде 1,3 мг/л [69, 273, 373], а общее количество растворенного элемента в водах Мирового океана оценивается в  $18 \times 10^{11}$  т [40]. Обычно с ростом солёности воды в ней увеличивается концентрация фтора. В растворе вод фтор присутствует в виде F<sup>-</sup> и MgF<sup>+</sup>. Время жизни фтора в океане составляет: по В.В. Гордееву [69],  $4,4 \times 10^5$  лет, по В.П. Хендерсону [280],  $5,2 \times 10^5$  лет, по А.П. Виноградову [35],  $10 \times 10^5$  лет.

В отложениях океанов фтор, видимо, связан с минералами, распространенными в разных по гранулометрическому составу фракциях. Влияние на содержание фтора в морских отложениях оказывает присутствие фосфатов, апатита. Существует корреляция между содержанием в илах P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и фтора. Уровни фтора в фосфоритовых конкрециях океана составляют 0,58-3,0%, в костном фосфате (чешуя и кости рыб) – 0,74-2,56, в фосфотизированных капролитах – 1,5-5,48% [274]. В образцах конкреций с плато Кембелл (Тихий океан) концентрации фтора достигали 0,0127%, с плато Блек (Атлантический) – 0,99%, в конкрециях радиоляриевой зоны Тихого океана – 0,035-3,0% [13]. Автор цитируемой работы, обобщивший материалы различных исследователей, считает, что первая цифра, полученная при анализе эталонной пробы, представляется более надежной. Среднее содержание фтора в конкрециях Г.Н. Батурина оценивает в 0,02%, в океанических осадках – в 0,05%. Как

правило, вниз по разрезу отложений уровни фтора растут и достигают на глубине 7 м (от поверхности осадков), например, в красных глинах 1500 мг/кг.

Основные параметры распределения фтора в Мировом океане установлены, по-видимому, достаточно надежно (табл. 13).

Таблица 13. Среднее содержание фтора в океане [273, 274]

Район океана	Воды, мг/л			Отложения, мг/кг (среднее для слоя 0-20 см)
	Поверхностные	Придонные	Иловые	
Открытый	1,3	1,8	2,7	500
Прибрежные продуктивные зоны	1,3	1,8	До 11,0	200-800

Содержание фтора в океанических иловых водах колеблется в пределах 1,6-7,6 мг/л, в глубоководных отложениях – от 0,031 до 0,076% (табл. 14) [13, 274, 280, 281].

Таблица 14. Средние (пределы) концентрации фтора в океанских отложениях и иловых водах [281]

Тип отложений	В отложениях, %	В иловых водах, г/кг
Красные глины	0,054 (0,031-0,071)	0,0024 (0,0011-0,0040)
Известковые и глинисто-известковые	0,052 (0,037-0,062)	0,0032 (0,0020-0,0048)
Глинистые	0,059 (0,058-0,060)	0,0033 (0,0020-0,0052)
Среднее	0,054	0,0027

Средняя концентрация фтора в растворе речных вод оценивается в 100 мкг/л, в речной взвеси – в 500 мг/кг [68]. Суммарный речной сток фтора в океан составляет 13,25 млн. т/год, из которых с речной взвесью поступает 9,3 млн. т (60%), в растворе речных вод – 4,05 млн. (40%). В.В. Добровольский [79] оценивает поставку фтора с речным стоком (видимо, растворенным – Е.Я.) в 3,3 млн т/год, Н.Ф. Глазовский [62] – в 16 млн. т/год (3,8 млн. т в растворенной форме и 12,2 млн. т с взвесью); глубокий подземный сток фтора составляет  $n \times 10^5 - n \times 10^6$  т/год.

Геохимия фтора в пресных поверхностных (особенно речных) водах изучена сравнительно слабо. В зависимости от местных ландшафтно-геохимических условий содержание и характер поведения фтора в реках и озерах могут существенно различаться. Например, его фоновые уровни в водах окислительной обстановки оцениваются в 100-500 мкг/л [256]. Анализ особенностей распределения фтора в поверхностных водах показал, что в пределах территории быв. СССР существуют: 1) речные бассейны с содержанием фтора, приближающимся в среднем к «аналитическому нулю» (~ 0,02 мг/л); 2) речные бассейны гумидной зоны (0,065 мг/л); 3) речные бассейны полуаридной зоны (0,30 мг/л) [24]. По данным авторов цитируемой работы, эмпирическая линия регрессии содержания фтора по минерализации для речных вод свидетельствует об их положительной корреляции лишь в области низкой минерализации (до 300 мг/л), далее кривая выполаживается. Низкие концентрации фтора соответствуют ультрапресным водам северных рек гумидной зоны, а высокие – водам рек Кавказа, Ср. Азии и Казахстана.

В речных водах Смоленской области среднегодовые концентрации фтора в течение года находились в пределах 0,20-0,24 мг/л [205]. Наименьшие уровни наблюдались весной, наибольшие – летом. Реки, питающиеся болотными водами, обычно содержат фтор в воде в концентрациях не более 0,03-0,14 мг/л. В 96% обследованных колодцев указанного района уровни фтора изменялись от 0,01 до 0,5 мг/л, причем лишь в 1% колодцев они находились в пределах от 0,51 до 1,10 мг/л. В речных водах Сев. Приазовья концентрации фтора составляют 1,6-4,75 мг/л, причем более высокие уровни характерны для рек западных районов указанного региона [172]. Грунтовые воды сосредоточены в лессовидных суглинках, где содержания фторидов составляют 0,25-0,5; пластовые воды

находятся в осадочных породах третичных и четвертичных отложений и содержат до 2,6-6,3 мг/л фтора. По данным В.В. Красинцевой и др. [132], в водах большинства рек центральных районов Европейской части России содержания фтора составляют 0,1-0,2 мг/л, редко до 0,5-0,6 м (табл. 15). Еще ниже концентрации фтора в речных водах Полесской низменности, где они варьируются в пределах < 0,01-0,13 мг/л [181]. Фоновое содержание фтора (растворенные формы) составляет для малых рек Московской области 200 мкг/л (летняя межень) [299]. В речных и озерных водах Рязанской и Тамбовской областей концентрации фтора, как правило, не превышают 0,5 мг/л [66]. В водах р. Оби у г. Камня его уровни составляли 0,11-0,21 мг/л, а в Новосибирском водохранилище варьировались в интервале 0,08-0,17 мг/л [189]. Средняя концентрация фтора в воде оз. Байкал оценивается в 0,06 мг/л [49]. В надмерзлотных грунтовых и поверхностно-болотных водах Алданского нагорья уровни фтора изменялись в очень широких пределах < 0,005-0,40 мг/л [263]. В водах озер Латвии концентрации фтора составляют 4-267 мкг/л [141]. В донных отложениях пресных озер содержится в среднем 642 мг/кг фтора (Кейт, Деггенс, 1959).

Таблица 15. Фтор в водах рек Волжского бассейна [132.]

Район	F, мг/л
Реки бассейна Верхней Волги	< 0,10-0,44
Иваньковское водохранилище	0,10-0,30
Верховья Москва-реки	0,06-0,17
Среднее течение Москва-реки	0,25-0,89
Нижнее течение Москва-реки	0,12-1,88*
Притоки Москва-реки	0,12-0,56**
Река Ока	0,28-0,70
Река Ока ниже г. Коломны	1,2
Притоки реки Оки	0,39-0,64

\* Влияние г. Воскресенска и выходов карбонатных пород.

\*\* Выходы карбонатных пород.

В поверхностных и подземных водах Забайкалья уровни фтора находятся в пределах 0,10-1,99 мг/л (наиболее типичен интервал 0,20-0,60 мг/л) [102]. Региональные различия в содержании фтора в природных водах обусловлены его содержанием в дренируемых породах. В отдельных районах встречаются воды с уровнями фтора выше и ниже известных нормативных уровней. Концентрации фтора в поверхностных водах подобных районов могут достигать экстремально высоких значений, что обуславливает формирование уникальных фторовых вод. Например, в воде оз. Тормь, расположенного в одном из флюоритоносных районов Зап. Забайкалья, уровни фтора достигали 150 мг/л [128]. В потоках рассеяния сульфидосодержащего оруденения миграция фтора осуществлялась в виде металлофторидных комплексов, главным образом с алюминием. В районе криолитсодержащего редкометального месторождения уровни фтора в природных водах достигали 40,9 мг/л (до 35-40% от общей минерализации воды). Л.В. Замана [90] в пределах флюоритоносной провинции Забайкалья, отличающейся широким развитием фторовой минерализации в виде собственно флюоритового и флюорит- или криолитсодержащего редкометального оруденения, а также повышенными концентрациями фтора в некоторых типах горных пород, выделяет пять типов гидрогеохимических аномалий этого элемента (табл. 16). Они формируются на фоне общего нарастания концентраций фтора в водах от сотых долей миллиграмма на литр в гольцовой и горно-таежной зонах до миллиграммовых значений в сухостепной зоне региона.

В подземных водах наиболее высокие концентрации фтора характерны для водоносных слоев палеозоя, для подземных источников, прилегающих к месторождениям F-содержащих минералов, к областям бывшей или существующей вулканической и тектонической деятельности, а также для

термальных и минеральных вод [125, 126, 129-131]. В этих районах фиксируются максимальные концентрации фтора в поверхностных (0,5-20 мг/л), грунтовых (до 7) и подземных (до 20 мг/л) водах. В водах термальных источников концентрации фтора могут достигать нескольких десятков мг/л; в азотных термальных водах, например, до 27 мг/л, а в некоторых типах углекислых минеральных вод – до 10-1000 мг/л.

Таблица 16. Типы гидрогеохимических аномалий фтора в Забайкалье [90]

Тип аномалии	Ландшафты	F, мг/л		Примечание
		Аномалия	Фон	
Рудогенные	Горно-таежные	0,24-1,65	0,03-0,45	F-содержащее оруденение (в основном, флюоритовая минерализация)
	Лесостепные	1,58-4,31	0,13-1,04	
	Степные	2,5-7,74	1,4-4,77	W оруденение Ta-Nb оруденение
	Горно-таежные	0,4-3,4	0,1-0,2	
	Горно-таежные	1,4-1,7	0,1-0,15	
Петрогенные	–	0,62-1,60	–	Гранитоиды, апатитоносные диориты, нефелиновые сиениты и др.
Гидротермогенные	–	9,79 (1,60-26,4)	–	Азотные термы (трещинно-жильные воды сейсмоактивных зон)
Гелиогенные	Аридные	15,18 (2,56-45,6)	–	Испарительная концентрация при недостаточной дренированности рельефа
Техногенные	–	2,28 (0,10-4,56) до 1,7	–	Снежный покров, г. Чита Дренажные воды флюоритовых месторождений

Высокие уровни фтора (до 100 мг/л) наблюдались в водах Кольского п-ва и Центр. Казахстана в районах полиметаллического и редкометального оруденения [286]. В подземных водах на поверхности складчатого фундамента Русской платформы установлены следующие концентрации фтора [287]: в пределах Балтийского щита – 0,0003-0,495 мг/л (минимальные уровни в марциальных водах Петрозаводска, максимальные – в архейских сиенитах Мурманской обл.), в пределах Украинского щита – 0,011-0,235 мг/л (минимальные – гнейсы и граниты архея и протерозоя, Винницкая обл.; максимальные – протерозойские кварциты, Полтавская обл.), Воронежская антеклизы – 0,01967-0,03452 мг/л, Белорусская антеклизы – от следов до 0,75 мг/л, Тиман и Притиманье – 0,015-0,055 мг/л, восточная часть Волго-Уральской антеклизы – от следов (песчаники рифея) до 1,2 мг/л (среднедевонские алевролиты), Московская синеклизы – 0,03-1,320 мг/л (минимальные – рифейские песчаники в районе Валдая и Солигалича, максимальные – рифейские песчаники и алевролиты в районе Москвы и Переславля-Залесского). Средняя концентрация фтора в подземных водах Мордовии оценивается в 1,84 мг/л (интервал от 0,2 до 10 мг/л) [285].

Т.Ф. Бойко [20] отмечает разную обогащенность фтором содовых бассейнов, что связано с малым содержанием кальция и с высоким содержанием фтора в питающих водах. Относительное содержание фтора в водах бассейнов всех типов по мере перехода от стадии пресных к солоноватым все время снижается на фоне слабого роста абсолютного содержания, что свидетельствует о постоянном удалении элемента из жидкой фазы. Наибольшие относительные и абсолютные концентрации фтора фиксируются в бассейнах конечного стока, которые расположены в районах молодого тектоно-магматизма и в питании которых участвуют подземные воды. В рассолах с минерализацией от 36 до 600 г/л фтор определяется в 60% случаев; его концентрации находятся в пределах 0,08-22 мг/л при среднем уровне 0,6 мг/л [108]. Среднее содержание фтора в рассолах Ангаро-Ленского артезианского бассейна составляет 1 мг/л [190]. В углекислых минерализованных водах Забайкалья концентрации фтора находятся в пределах 0,2-1,6 мг/л (среднее 0,58); в азотных термальных водах Забайкалья – в пределах 4,2-14,4 мг/л (среднее 9,1) [192]. В углекислых и азотных

термальных водах травертинообразующих минеральных источников в зоне Байкальского рифта уровни содержания фтора составили 12 мг/л (Гаргинский источник) и 2,5 мг/л (Аршанский источник) [191]. Характерно, что травертинах Гаргинского источника уровни фтора в среднем достигали 4600 мг/кг, в травертинах Аршанского источника – 360 мг/кг. Грунтовые воды в зонах вулканической активности нередко характеризуются повышенными концентрациями фтора, что определяется поступлением его в составе продуктов дегазации вулканических материалов [307]. При прохождении выделяющихся газов через водоносные горизонты фтор растворяется в грунтовых водах

Среднее содержание фтора в подземных водах зоны гипергенеза оценивается в 480 мкг/л, в грунтовых водах зоны выщелачивания – в 230 мкг/л, зоны засоления – в 1470 мкг/л (табл. 17). По [58], фоновое содержание фтора в природных водах континентальной территории быв. СССР составляет 0,53 мг/л (или 0,038% в минеральном остатке воды).

Таблица 17. Среднее содержание фтора в подземных водах зоны гипергенеза разных ландшафтов [278]

Регион	F, мг/л
Тропики, субтропики	0,22
Мерзлота многолетняя	0,19
Умеренный климат	0,26
Горные районы	0,25
Зоны выщелачивания	0,23
Области континентального засоления	1,47
Зона гипергенеза в целом	0,48

## 2.7. Живые организмы

Фтор является постоянным компонентом живых организмов. В общем случае уровни содержания его в живых организмах колеблются в широких пределах и зависят как от биологических особенностей последних, так и от эколого-геохимических условий их обитания. Как уже отмечалось, многие специалисты считают фтор эссенциальным (жизненно необходимым) или, по крайней мере, условно эссенциальным химическим элементом.

А.И. Перельман [186] относит фтор к элементам среднего биологического накопления и сильного биозахвата; коэффициент биопоглощения фтора колеблется в пределах  $0, n-n$ ; биофильность его, т. е. кларк концентрации в живом веществе, составляет  $7 \times 10^{-2}$ . Среднее содержание фтора в живом веществе биосферы оценивается в 5 мг/кг [36]. В.В. Добровольский [79] определяет средний коэффициент биологического поглощения фтора для суши в 0,097. Кларки фтора в растительности суши (мг/кг), по данным последнего автора, составляют: в золе – 70; в сухой фитомассе – 3,5; в живой фитомассе – 1,4. По В.В. Ковальскому [107], среднее содержание фтора в наземных животных колеблется в пределах 150-500 мг/кг сухой массы, в морских составляет 2 мг/кг, в наземных растениях – 0,5-40 мг/кг. Х. Боуэн [310] дает следующие средние содержания (мг/кг абсолютно сухой массы): морские растения – 4,4; растения суши – 0,5-40; морские животные – 2; животные суши – 150-500; бурые водоросли океана – 4,5 (сухая масса) и 0,9 (сырая масса); коэффициент биопоглощения – 0,7. По П.А. Моисееву [168], в 100 г сухих организмов моря содержится 1 мг фтора. Фтор накапливается в морских организмах, главным образом в скелетной части, в виде карбонатфторapatита и флюорита. Коралловые рифы обогащены фтором. Фтор – постоянный компонент зубов и костей животных (табл. 18). Содержания фтора в ископаемых костях из отложений одного и того же возраста колеблются в значительных пределах. Аккумуляция фтора в организме пресноводных беспозвоночных животных в большей степени зависит от его содержания в пище [87].

Таблица 18. Средние содержания фтора в костях и зубах животных, мг/кг (по Р. Клеменсу [123])

Животные	Наземные	Морские
Млекопитающие	500	5500
Птицы	1100	3200
Рыбы	300	4400

Обычно в природных условиях фтор малодоступен растениям. Как правило, его концентрации в последних не превышают 30 мг/кг сухой массы [99]. По данным [305], предельные концентрации фтора для кормовых растений составляют 30-40 мг/кг сухой массы. Известны растения-концентраторы фтора. В частности, в листьях чая стабильно фиксируются высокие уровни этого элемента (до 400 мг/кг), причем на почвах, обогащенных фтором, его концентрации могут быть еще выше. Комплексные соединения фтора в почвах, как правило, более доступны для растений, нежели его ионная форма. Имеющиеся данные свидетельствуют о том, что биодоступность почвенного фтора значительно ниже биодоступности атмосферного (газообразного) фтора. Накопление фтора в органах растений происходит дифференцированно. Например, для многолетних растений характерно его повышенное содержание в коре, для однолетних – в зеленых органах. Среднее содержание фтора в золе наземных растений оценивается в 10 мг/кг [153]; в древесине в 0,2 мг/кг [62]. По Боуэну [310], среднее содержание фтора в древесине составляет 0,5 мг/кг, в покрытосемянных растениях 0,02-0,4, в голосемянных 0,04-24, в травянистых растениях 3-19 мг/кг. Уровни фтора в лишайниках в вулканических районах нередко достигают значительных величин. Так, концентрации фтора в лишайниках вблизи действующего вулкана (Канарские острова) изменялись от 0,6 до 23,3 мкг/г (при фоне 1 мкг/г) [322], а в лишайниках, отобранных на склонах вулкана Этна, его концентрации превышали 100 мг/г сухой массы (фон 1-2 мг/г) [321]. Показательно, что в последнем случае не наблюдались какие-либо морфологические изменения исследованных экземпляров. Характер территориального распространения фтора в лишайниках зависит главным образом от преобладающего направления ветров и форм рельефа. Лишайники рекомендуются в качестве индикаторов контроля выделения газообразного фтора вулканами, поскольку аккумулируют его на расстоянии до 4 км от места извержения.

Фтор в тех или иных количествах присутствует в продуктах питания растительного и животного происхождения (табл. 19). Считается, что в нормальных условиях листья растений содержат его в количестве 1-1,5 мг/кг зеленой массы, трава – 4-6, зерно – 0,2-7,1, картофель – 0,2-0,9, солома – 0,2-0,9, сено – 0,2-3,3 мг/кг [195].

Захват фтора годовым приростом фитомассы на всей площади суши, по данным В.В. Добровольскому [79], составляет 603,8 тыс. т, на 1 км<sup>2</sup> – 4,03 кг. Автором цитируемой работы были рассчитаны условно-нормативные величины содержания фтора в фитомассе различных ландшафтов и их участие в годовом биологическом круговороте (табл. 20). Очевидно, что в конкретных ландшафтах под влиянием местных геохимических условий уровни фтора в растениях и, следовательно, его количество, вовлекаемое в биокруговорот, могут отклоняться от приводимых значений.

По данным Дж. Эмсли [290], в организме среднего человека (массой тела 70 кг) содержится 2,6 г фтора; уровни его содержания в мышечной ткани достигают 0,05·10<sup>-4</sup>%, в костной – 0,2-1,2%, в крови – 0,5 мг/л; «нормальный» ежедневный прием с пищей – от 0,3 до 0,5 мг. Р.Д. Габович и А.А. Минх [52] считают, что в организме человека массой 56 кг, проживающего в районе с концентрацией фтора в питьевой воде порядка 100-200 мкг/л, содержится 4045,3 мг фтора, в том числе в костях и зубах 4025 мг, в мышцах 6,44, в коже 12,67, жировой ткани 4,8, внутренних органах 6.1, крови 0,3 мг. Расчеты показывают, что до 99,4% фтора находится у человека в твердых тканях. Концентрация фтора в крови людей колеблется в пределах 0,03 – 0,15 мг/л. В районах с оптимальным уровнем

фтора в воде содержания его в молоке кормящих женщин составляет 0,2-0,3 мг/л. При концентрациях фтора в воде 0,04-0,22 мг/л в молоке женщин он не обнаруживался [176]. При суточном поступлении фтора в организм женщин в дозе 0,82 мг в грудном молоке выявлено 0,09 мг/л фтора, в моче – 0,42 мг/л; при увеличении поступления фтора до 58 мг в сутки количество его в грудном молоке составляло 0,138 мг/л, в моче – 4,5 мг/л [52].

Таблица 19. Фтор в основных видах пищевых продуктов [272] \*

Пищевые продукты	F, мкг/100 г свободной части продукта **
Мука пшеничная, в/с	22
Мука ржаная (обдирная)	38
Мука ржаная (обойная)	5050
Крупа	
Манная	20
Гречневая ядрица	23
Рисовая	50
Пшено	28
Овсяная	84
Овсяные хлопья	45
Хлеб разный	20-60
Макароны, в/с	23
Шоколад молочный	50
Мед	100
Орехи грецкие	685
Фундук	17
Молоко сырое коровье	20
Творог	32
Сметана	14
Кефир жирный	20
Капуста белокочанная	10
Картофель	30
Свекла	20
Дыня	20
Яблоки	8
Вишня	13
Апельсин	17
Лимон	10
Малина	3
Смородина	17
Грибы белые свежие	60
Свинина	69,3
Говядина	63
Печень говяжья	230
Бройлеры	130
Куры	130
Яйцо куриное (цельное)	55
Камбала	430
Карп	25
Минтай	700
Салака	430
Скумбрия атлантическая	1400
Тунец	1000
Щука	100
Креветки	100

\* Приведены средние данные для быв. СССР.

\*\* Из расчета содержания в 100 г съедобной части продукта, т. е. освобожденной от отходов при холодной кулинарной обработке; в обработанных рыбных продуктах и консервах содержание фтора резко снижается.

Таблица 20. Условно-нормативное содержание фтора в фитомассе и в годовом биологическом круговороте в различных ландшафтах [79]

Ландшафты	Содержание (кг/м <sup>2</sup> )	Захват (кг/м <sup>2</sup> )
Леса холодного и умеренного климата:		
Северотаежный ельник	3,5	0,42
Южнотаежные и мелколиственные леса	14,0	0,63
Степи и пустыни умеренного климата:		
Северная луговая степь	6,3	3,5
Сухая степь	1,8	0,7
Пустыня полукустарничковая	0,7	0,3
Тропические:		
Влажные леса	56	11
Светлые леса	14	3,6
Сухие саванны	1,8	0,7

### 3. Особенности поведения фтора в зоне гипергенеза

Поведение фтора в зоне гипергенеза, как и других элементов, определяется внутренними (свойства атома и соединений, термодинамические параметры равновесия природной системы) и внешними (климатические и физико-химические условия природной среды) факторами. В целом миграционная способность фтора в гипергенных условиях высокая и соответствует миграции энергично и легко выносимых элементов [184-186]. Фтор, независимо от типа литогенеза, достаточно активно выносится из горных пород и поступает в водоемы стока в виде взвешенных, коллоидных и растворенных форм. Во взвешенных формах обычно преобладают механические частицы фторсодержащих минералов, коллоиды сорбируют фтор, а растворенные формы чаще всего представлены фторид-ионом и комплексными соединениями фтора. Соотношение указанных видов (форм) миграции во многом определяется растворимостью фторсодержащих минералов. Как правило, поступление фтора в местные и конечные бассейны аккумуляции в составе атмосферных выпадений и космической пыли незначительно. Атмосферный источник поступления может быть существенным в вулканических районах, где важную роль играет газообразная форма миграции фтора.

По интенсивности растворения фторидов и F-содержащих минералов (при температуре 18-25°C) в гипергенных условиях выстраивается (по убыванию) следующий ряд [84]: CsF (839000 мг/л) – RbF (743000) – KF (334000) – NaF (39746) – AlF<sub>3</sub> (5685) – Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> (2850) – BaF<sub>2</sub> (1591) – LiF (1415) – SrF<sub>2</sub> (1197) – Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>F<sub>2</sub> (350) – MgF<sub>2</sub> (108) – CaF<sub>2</sub> (17,86 мг/л). Особое влияние на растворение фторидов и F-содержащих минералов оказывает органическое вещество природных вод, его состав и физико-химические условия взаимодействия вод с вмещающими породами. Так, в экспериментах установлена четкая зависимость роста содержания фторид-иона в растворе от увеличения концентрации органического вещества, что объясняется образованием устойчивых комплексных органических соединений с кальцием, переходящих в раствор при растворении флюорита [85]. Растворимость флюорита при этом увеличивается в ряду органических кислот в такой последовательности: глутаминовая – аспарагиновая – фульвокислота – гуминовая кислота. В общем случае растворение флюорита имеет сложный характер, значительно увеличивается с ростом кислотности среды, температуры, концентрации растворителя, а также зависит от интенсивности и направленности процессов комплексообразования. В частности, присутствие в растворе алюминия (сильного комплексообразователя) уменьшало растворимость флюорита, поскольку первый образует более устойчивые комплексы с органическим веществом, чем кальций, и сдвигает равновесие в область твердой фазы. Увеличение солей натрия в растворе способствует миграции фтора, тогда как соли CaCO<sub>3</sub> и MgSO<sub>4</sub> оказывают подавляющее действие.

На дифференциацию и интеграцию фтора в воде и контактирующих с ней горных породах существенное влияние оказывают также сорбционно-десорбционные процессы [86]. Экспериментальные исследования авторов цитируемой работы показали, что величина десорбции фтора зависит от первичного содержания его в породе, типа последней и состава контактирующего с ней раствора. Нормальные значения рН (5,8-6,5) не оказывали решающего влияния на процессы десорбции фтора горными породами. В слабоминерализованной воде десорбция этого элемента из пород несколько увеличивалась, хотя минерализация и не влияла на ход процесса, зависящего в большей степени от содержания в растворе  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ , а также рН. Было установлено, что величина десорбции породами изменялась в следующей последовательности: известняки (10-16 г/т), алевролиты, аргиллиты (8-22), песчаники (6-27), глины (27), ангидриты (27), фосфориты (30 г/т), в значительной мере завися от первичного содержания фтора в горной породе. Для многих осадочных пород прослеживалась обратная зависимость величины десорбции фтора от количества (доли) глинистых частиц, содержащихся в породе. В свою очередь, величина адсорбции фтора горными породами уменьшалась в ряду: глины – аргиллиты, алевролиты – известняки, песчаники. Как правило, в каждом ряду горных пород максимальная адсорбция была связана с увеличением глинистой составляющей, а минимальная – с появлением F-содержащих минералов. Коэффициент адсорбции, т. е. отношение количества адсорбированного фтора к содержащемуся фтору в породе, увеличивался от древних пород к более молодым, обладающих большей активной поверхностью (большей пористостью). Фтор сорбируется карбонатными и особенно глинистыми минералами, причем максимальная сорбция (до 1,2%) была установлена для монтмориллонита. Определенную роль в адсорбции этого элемента горными породами играют органические и растительные остатки. В целом, как свидетельствуют эксперименты, фтор интенсивнее сорбируется породами в более кислых условиях среды, где широко развиты его комплексные соединения, в том числе органические.

Фтор – типичный аниогенный элемент. В зоне гипергенеза он концентрируется на сорбционных (в широком диапазоне окислительно-восстановительных и щелочно-кислотных условий) и испарительных (в кислородных и сероводородных водах при  $\text{pH} > 6,6$ ; в глеевых при  $\text{pH} > 8,5$ ) барьерах [184-186]. На интенсивность миграции фтора и на условия его осаждения из природных вод определяющее влияние оказывают свойства самого элемента, в частности, исключительная способность его иона к комплексообразованию и возможность образования труднорастворимого флюорита. Значение имеет также форма нахождения фтора в растворе. Есть указания, что в растворах с сильноокислой реакцией ( $\text{pH} < 2$ ) F и Ca могут существовать в растворенном виде даже при высоких величинах активности их ионов. В таких условиях фтор в основном присутствует в виде комплексов с  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  и В, а также в виде недиссоциируемой HF и ее полимеров. В растворах с рН 2-6 образование недиссоциируемой HF ограничено и возможно лишь образование комплексов фтора с Al и Fe, причем фторалюминиевые комплексы формируются даже в тех условиях, когда ионы Ca и F присутствуют в количествах, превышающих растворимость флюорита. При рН 6-7 образование комплексов фтора с Al и Fe маловероятно из-за формирования гидратированных соединений последних. В нейтральных и слабощелочных растворах миграция фтора определяется активностью ионов кальция. В сильнощелочных условиях активность последнего низка, поэтому величина активности F может достигать высоких значений.

Таким образом, осаждение флюорита в основном происходит из слабокислых растворов при достаточной активности ионов F и Ca. Из сильноокислых растворов выпадение  $\text{CaF}_2$  при достаточной активности ионов Ca и F может происходить с ростом значений рН и при разложении фторидных комплексов. Из нейтральных и слабощелочных растворов флюорит способен выпасть либо

при нарушении карбонатного равновесия, либо при повышении рН, причем оба процесса ведут к уменьшению активности ионов кальция. Обычно из-за малых содержаний F, P и Ca в пресных речных водах и морских бассейнах нормальной солености вероятность осаждения нерастворимых соединений чрезвычайно невелика. Кроме осаждения флюорита из водной среды, фтор может удаляться путем сорбции, особенно глинистым материалом, а также посредством замены гидроксильной группы некоторых минералов. В условиях слабокислой реакции фтор из пресных вод может извлекаться в результате фторизации костного вещества. Так, коэффициент фторизации гидроксилапатита костного вещества при содержании фтора 0,5 мг/л достигает 35-40%, а при содержании 1 мг/л – 55-60% [100]. Для жестких вод он еще выше. В условиях жаркого сухого климата происходит испарительная концентрация фтора, поступающего в процессе выветривания горных пород и с атмосферными выпадениями. В водах зоны гипергенеза фтор мигрирует в широком диапазоне значений рН и Eh, при этом интенсивность его миграции мало зависит от окислительно-восстановительного потенциала среды, во многом определяясь кислотнo-щелочными условиями. Фторид-ион, являясь сильным лигандом, может образовывать комплексные соединения со многими элементами (Th, U, Zr, Mn, Al, Si, Fe, Ca, Mg, B, Be, Sc, Nb, РЗЭ и др.). Наиболее устойчивые комплексы формируются при рН < 7, что значительно усиливает миграционную способность фтора. Е.А. Гельфер [53] считает, что в природных водах фтор находится главным образом в виде фторид-иона F<sup>-</sup> и комплексных ионов типа [AlF<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>, [FeF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, [FeF<sub>5</sub>]<sup>2-</sup>, [FeF<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>, [CrF<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>, [TiF<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> и др. Процесс комплексообразования ионов металлов с фторид-ионом осложняется наличием гидроксид-ионов, которые оказывают конкурирующее действие. Миграционная способность фтора в природных водах в значительной степени зависит от содержания в них ионов кальция, которые образуют с ионами фтора малорастворимый CaF<sub>2</sub> и подавляют извлечение галогена из горных пород. Щелочной характер вод способствует увеличению подвижности фтора [284]. Для вод с повышенным содержанием сульфатов характерны более высокие концентрации фтора. Наименьшее количество фтора отмечено в ультрапресных водах.

По мнению [131], в природных водах наибольшее значение имеют комплексные ионы фтора с алюминием. Образование фторидных комплексов с алюминием влияет на растворимость фторидов щелочноземельных металлов. Миграционная способность фтора в природных водах определяется также режимом уголекислоты, которая растворяет карбонат кальция, переводя его в гидрокарбонат. Пресные воды с высоким содержанием фтора, как правило, относятся к гидрокарбонатно-натриевым водам с невысокой жесткостью (0,5-1,5 мг-экв/л) и относительно высоким содержанием солей щелочных металлов (4-5 мг-экв/л). Из солей, обуславливающих жесткость воды, извлечение фтора из горных пород подавляют только соли кальция; соли магния, наоборот, способствуют извлечению этого элемента. Сульфатные ионы при одних и тех же катионах способствуют более полному извлечению фтора из пород, чем хлориды. В поверхностных водах Латвии была выявлена положительная корреляция концентраций фтора с минерализацией, содержанием магния, сульфатов, гидрокарбонатов [142]. В речных водах содержание фтора в период половодья почти всегда ниже, чем в межень, поскольку участие грунтовых вод в их питании в это время снижается [284]. Установлена прямая корреляционная связь между содержанием фтора и содержаниями натрия, сульфатов, гидрокарбонатов. Наибольшие концентрации фтора наблюдаются в сульфатных натриевых водах, наименьшие – в гидрокарбонатных кальциевых водах.

Взаимодействие фтора с органическим веществом природных вод изучено слабо, хотя и установлено, что он образует органические комплексы. Экспериментальные исследования показали, что роль органического вещества в миграции фтора может быть очень значимой. Предполагается, что в

кислой среде ( $pH = 3,5$ ) миграции фтора способствуют фульвокислоты (ФК), образующие разнолигандные, хорошо растворимые комплексы типа ФК- $Me-F$ , в нейтральных и щелочных средах ( $pH \sim 6-11$ ) – гуминовые кислоты [83].

А.И. Перельман выделяет три резко различающихся по особенностям геохимического поведения фтора группы природных ландшафтов [185]: 1) гумидные ландшафты на породах с кларковыми содержаниями фтора; 2) аридные ландшафты на аналогичных породах; 3) вулканические ландшафты и ландшафты на породах, сильно обогащенных фтором (на фосфоритах, нефелиновых сиенитах с апатитом, участках флюоритовых месторождений и т. д.).

В гумидных ландшафтах для фтора характерна энергичная водная миграция, причем важнейшими его источниками служат атмосферные осадки и горные породы. Фтор является циклическим элементом, участвующим в круговороте воды в системе океан-материк. В почвах непосредственным источником этого элемента часто являются разлагающиеся органические остатки. Кислая среда благоприятствует вымыванию фтора из почв; в противоположную сторону направлена биогенная аккумуляция; нередко отмечается связь фтора с органическим веществом. Особенно бедны фтором полесские ландшафты, в частности, южно-таежные песчаные равнины (юг Белорусии, север Украины, Мещенская и Верхневолжская низменности Подмосковья, Приветлужье, некоторые районы Зап. Сибири). Недостаток фтора характерен и для многих горных районов (например, в Карпатах). Реки гумидных районов, как правило, маломинерализованы и содержат небольшое количество фтора, иногда близкое к его содержанию в атмосферных осадках (0,05-0,30 мг/л). Более высокие концентрации наблюдаются в меженный период из-за преобладающего грунтового питания, но обычно внутригодовые колебания содержания этого элемента в речных водах невелики. Низкие концентрации фтора в рассматриваемых ландшафтах во многом обусловлены кратковременностью контакта вод с коренными породами и большой обводненностью территории. Поэтому обогащение фтором коренных пород не всегда сопровождается увеличением концентраций этого элемента в водах [263]. По данным В.В. Красинцевой и др. [132], в водах рек центральных районов Европейской части России до 99,6% фтора находилось в виде свободного иона  $F^-$ , а остальное количество приходилось на комплексы с  $Mg$ ,  $Ca$ ,  $Na$ ,  $NH_4$  и др. Судя по всему, почти весь фтор, поступающий в речные воды (с подземными водами, атмосферными осадками, промышленными стоками и выбросами), способен активно мигрировать в их составе и выноситься за пределы бассейнов.

В аридных ландшафтах почвы и континентальные отложения всегда богаты кальцием [186], что снижает миграцию фтора. В элювиальных почвах степей и пустынь этот элемент менее подвижен, чем в кислых почвах. Тем не менее фтор способен выщелачиваться из верхних горизонтов аридных почв вместе с кальцием и концентрироваться на карбонатном барьере, главным образом, в иллювиально-карбонатном горизонте. Малоподвижен фтор и в карбонатной коре выветривания. Китайские авторы, исследовавшие формы соединений фтора в 15-ти различных почвах КНР с применением фазового анализа (ступенчатой химической экстракции), выделили 5 фракций: водорастворимый фторид, ионообменный фторид, связанный с оксидами железа и марганца фторид, связанный и органикой фторид, остаточный фторид [379]. Обычно воды рек аридных районов обогащены фтором, в которых его содержания составляют в среднем 0,5-0,8 мг/л.

Особенно высокими концентрациями фтора отличаются воды бессточных областей, прежде всего, содовые бассейны. В пресных поверхностных и грунтовых водах степей и пустынь возможно испарительное концентрирование фтора, в результате чего он накапливается в засоленных почвах вместе с гипсом и другими кальциевыми минералами. Повышенные концентрации его типичны для озер (табл. 21). В рассматриваемом районе велика роль почвенно-грунтовых вод в формировании

химического состава озерных вод. Наблюдается тенденция увеличения содержания фтора в почвах подчиненных ландшафтов по сравнению с автономными независимо от характера почвообразующих пород. Так, концентрации элемента в горно-степных слабообразованных почвах достигают 353 мг/кг, в луговых почвах и черноземах – 1050-1450 мг/кг, в почвах лесных ландшафтов – 433-613 мг/кг. Водорастворимого фтора в лесных почвах меньше (1,7-10 мг/кг), чем в степных почвах (10-68,6 мг/кг).

Таблица 21. Фтор в водах и донных отложениях Кокчетавских озер [16]

Озеро	Сухой остаток, мг/л	F, вода, мг/л	F, донные отложения, мг/кг	Характер отложений
Щучье	200,5	4,20	3500	Илистые
Бол. Чебачье	455,5	6,16	913	Илистые
Акколь	1115,5	12,60	300	Песчаные
Котырколь	456,5	4,68	225	Песчаные

В вулканических ландшафтах, как подчеркивает А.И. Перельман [185], история фтора в зоне гипергенеза тесно связана с вулканизмом, причем в аридном климате фтор надолго задерживается в ландшафтах, в гумидном сравнительно активно включается в миграционные цепи, особенно со стоком вод. Большим количеством фтора отличаются воды высокотемпературных источников, связанных с вулканической деятельностью, азотные термальные и ряд минеральных вод [118, 125, 286].

К ландшафтам с избытком фтора в почвах и водах относятся также районы некоторых рудных месторождений. Б.А. Колотовым [112] показано, что концентрации фтора в природных водах здесь могут увеличиваться за счет фтороносных пород кислых эффузивов, гранитов и т. д. Наиболее характерны аномальные концентрации фтора для гидрогеохимических полей гидротермальных плутогенных месторождений кварцевого парагенезиса (Sn, W, Mo, Bi), скарновых редкометалльных (ближние скарны), пегматитовых (Be, Li, Pb, Cs), альбит-грейзеновых и грейзеновых (Nb, Be, W), а также позднемагматических (Nb, TR), т. е. в основном для редкометалльных высокотемпературных месторождений. Обычно концентрации фтора в водах месторождений составляют 1-10 мг/л, при этом он способен мигрировать как в кислых, так и в щелочных условиях. Наиболее благоприятные условия для накопления фтора создаются в щелочных гидрокарбонатных натриевых водах. Фторидные среды, что установлено экспериментально, способствуют переводу в раствор литофильных элементов за счет процессов комплексообразования [112]. По Б.А. Воротникову [46], содержания фтора в рудничных водах сульфидных месторождений Алтая достигают 18,5 мг/л, тогда как в поверхностных (фоновых) водах они не превышают 0,2-0,3 мг/л.

Существующая географическая зональность определяет, в определенной мере, особенности существования и миграции фтора в природных водах различных ландшафтных зон. Например, по данным Б.А. Колотова [112], в ультрапресных водах зоны тундры и лесотундры преобладают  $F^-$  и  $F^-$ -органические комплексы, в гидрогеохимических полях сульфидных месторождений в зоне тундры и лесотундры -  $AlF^{2+}$  и органические комплексы, в гидрогеохимических полях редкометалльных месторождений, связанных с щелочными породами фторорганические комплексы, в пресных водах и в водах разных типов месторождений зоны смешанных лесов и тайги преобладает фтор-ион; он также типичен для зоны континентального засоления.

Распределение фтора в грунтовых подземных водах подчиняется их горизонтальной и вертикальной геохимической зональности [126, 129, 130]. Для грунтовых вод горизонтальная зональность выражается в увеличении содержания фтора (до  $n \times 10$  мг/л) в более минерализованных натриевых водах зоны континентального засоления против  $<0,2$  мг/л в маломинерализованных водах зоны выщелачивания, где воды далеки от насыщения фтором. Как правило, при увеличении их ми-

нерализации уровни фтора возрастают. Вертикальная гидрогеохимическая зональность выражена в закономерных изменениях концентраций фтора в зависимости от соответствующего изменения химического состава подземных вод. На фоне общего возрастания уровней фтора в водах по мере перехода от ландшафтов зоны выщелачивания к ландшафтным зонам континентального засоления обычно наблюдается локальное влияние горных пород, обогащенных этим элементом.

#### 4. Практическое использование фтора и его соединений

Первые научные исследования соединений фтора были проведены в 1764 г. немецким химиком А.С. Магграфом, перегонявшим смесь флюорита с серной кислотой [262, 282]. В 1771 г. эту же смесь исследовал К. Шееле, назвавший полученную в результате реакции кислоту плавиковой и предположивший, что в ней содержится неизвестный ранее активный химический элемент. Позже А. Ампер дал этому элементу название *fluorine* (по древнему названию плавикового шпата *fluoress* – от лат. *fluo* – течь), а Г. Дэви – *phlor* (от греч. *φνῶρον* – разрушать), которое в настоящее время употребляется только в русской терминологии. Минерал флюорит (плавиковый шпат) под названием «*флюоре*» упоминается в трактате Б. Валентинуса (конец XV в.) и как «*флюорес*» в «Диалоге о металлах» Г. Агриколы (XVI в.). Уже древние греки, римляне, китайцы и американские индейцы применяли флюорит как материал для вырезания чаш, ваз и декоративных плиток [140]. Проблема получения элементарного фтора привлекала известных ученых, среди которых братья Т. и Г. Нокс, А. Лавуазье, Г. Дэви, М. Фарадей, Э. Фреми и др. [179, 194]. В 1886 г. французский химик А. Муассон, подвергнув электролизу безводный фтористый водород, получил свободный фтор. Русский композитор (и одновременно талантливый химик) А.П. Бородин впервые в мире получил фторорганическое соединение, установил природу фтористого водорода и показал, что фтор является аналогом хлора. Благодаря процессу, разработанному Томсеном, с 1849 г. криолит начал использоваться для изготовления каустической соды, а также в качестве руды для получения металлического алюминия [95]. Несколько позже криолит стал служить электролитом при получении алюминия электролизом из бокситов по методу Геру и Холла. Промышленный фтор впервые был получен в 1942 г. фирмой «И.Г. Фарбениндустри» в Фалькенхагене; большая часть фтора использовалась в производстве боевых зажигательных веществ. В промышленных масштабах фтор получают электролизом фтористого водорода в среде расплавленных гидрофторидов калия (по методу Муассона).

##### 4.1. Основные направления практического использования фтора

В настоящее время фтор и его соединения широко используются в различных сферах человеческой деятельности [2, 11, 56, 95-97, 120, 164, 171, 182, 194, 213, 228, 265]. Элементарный фтор применяют в производстве фторорганических соединений и некоторых фторидов, а также используют для получения фторирующих агентов, в препаративной и аналитической химии. Фтороводород используют для получения фтора, неорганических фторидов, синтетического криолита, тетрафторида урана, для синтеза фреонов и других фторорганических производных, в качестве катализатора реакций полимеризации, алкилирования, конденсации, дегитратации, в стекольной промышленности, для травления металлов, стекла, поверхности полупроводников, как антисептик в пивоваренной промышленности, для рафинирования меди, латуни, для уничтожения плесени с камня и кирпича, в производстве фильтровальной бумаги, угольных электродов, для удаления оксида кремния из графита. Соли фтористоводородной кислоты применяются в органическом синтезе, при

производстве бериллия, циркония, ниобия, тантала, редких земель, а также в нефтехимической, электротехнической, стекольной и других отраслях промышленности, в строительстве и сельском хозяйстве. Фториды азота используют в производстве тетрафторгидразина для сварки металлов, как окислители ракетных топлив, фториды кислорода – сильный фторирующий и окисляющий агент.

Фторпроизводные алканов и алкенов находят применение в химической, электрохимической, радиоэлектронной, легкой, медицинской промышленности; их используют в производстве фторпластов и фторкаучуков, для изготовления химической аппаратуры, электроизоляции, проводов, кабелей, подшипников, не требующих смазки, в производстве термостойких смазок, красок и лаков, пленок, волокон, уплотнителей, устойчивых в агрессивных средах, в качестве низкотемпературных хладагентов, теплоносителей, растворителей, диэлектрика, средств пожаротушения, пестицидов, а также используют при разделении изотопов урана, в органическом синтезе для получения красителей. Они служат также пропилентом для аэрозольных упаковок. Суспензии фторорганических соединений используются для получения антикоррозийных и антиадгезивных покрытий. Фторпроизводные циклоалканов и циклоалкенов находят применение как хладагенты, в медицине для лечения ретинопатий и в качестве газо-переносящих сред, для экстракорпоральной оксигенации крови, для перфузии изолированных органов, как кровезамещающие составы; используются в качестве пропеллента в аэрозольных упаковках медицинского назначения, а также как антисептик для пищевых продуктов. Некоторые смешанные галогенпроизводные алкенов и циклоалкенов применяются в производстве инсектицидов, производных трифторуксусной кислоты, употребляются в качестве инсектицидов, применяются при разделении изотопов урана термодиффузией. Смеси сложных галогенпроизводных углеводородов (смеси фреонов) используются как пропелленты для аэрозольных упаковок. Смешанные галогенпроизводные алканов применяют в качестве хладагентов в холодильных установках и кондиционерах, пропеллентов в аэрозольных упаковках, средств для огнетушения, пенообразователей, диэлектриков, исходных продуктов в синтезе фторорганических соединений (могут быть побочными продуктами этих процессов), при термообработке фторпластов, для ингаляционного наркоза, в синтезе мономеров и др.

Содержащие фтор галогенамины используются в органическом синтезе, в радиоэлектронике (диэлектрики), используются как хладагенты и в медицине и фармацевтике (водные эмульсии перфтортрибутиламина применяются для перфузии органов). Фторсодержащие полимеры применяются при изготовлении искусственных кровеносных сосудов, а перфторуглерод в качестве переносчика кислорода в искусственной крови. Галогенпроизводные ароматических аминов, содержащие фтор, используются в органическом синтезе, в химии красителей, в производстве трифторуксусной кислоты, в синтезе трифтазина, служат сырьем для получения бензотрифторида. Нитрилы алифатических галогенкарбоновых кислот, содержащие фтор, используются в производстве синтетического каучука и пластмасс. В группе изоцианатов известен 3-трифторметилфенилизотиоцианат, используемый в производстве гербицидов. В органическом синтезе, при производстве красителей, для получения трифторуксусной кислоты нашли применение F-содержащие галогенпроизводные ряда бензола. Фторированные спирты используются в органическом синтезе, в производстве пластмасс, фторпроизводные алифатических простых эфиров – в производстве термостойкого каучука, в качестве ингаляционного наркотика, в процессе синтеза фторопластов, как пластификаторы; фторсодержащие простые эфиры фенолов – при производстве электроизоляционного полихлорера; фторпроизводные алифатических кетонов применяют в качестве кислотостойких растворителей и газообразных (пентафторхлорацетон) диэлектриков; газообразный  $SF_6$  – для электроизоляции выключателей.

Фтористый натрий является важнейшим препаратом для фторирования воды и используется в медицине, фармацевтике и косметике. В мировой практике в качестве реагентов фторирования воды употребляют также кремнефтористый натрий (кремнефторид натрия  $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$ ), бифторид аммония ( $\text{NH}_4\text{HF}_2$ ), кремнефтористый аммоний (кремнефторид аммония  $(\text{NH}_4)_2[\text{SiF}_6]$ ), фторид аммония ( $\text{NH}_4\text{F}$ ), перспективно применение кремнефтористоводородной кислоты ( $\text{H}_2\text{SiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). На базе использования фтора и его соединений производят противораковые препараты, средства для лечения алкоголизма, шизофрении и другие лекарства. Комплексные фторсоли сурьмы, фосфора и висмута находят применение в различных областях техники в качестве исходных продуктов для газогенераторов фтора, в том числе для химических лазеров, твердых электролитов в химических источниках тока; они обладают антиагломерационными и антикариесными свойствами. В различных отраслях промышленности, в медицине, в быту широкое применение находят фторкаучуки и фторпласты. Различные товарные продукты, такие как зубная паста, порошок и эликсир, жевательная резинка, витаминные добавки и лекарственные средства могут содержать добавляемые к ним определенные количества фтора, преимущественно в неорганической форме; в некоторых видах сигарет используется фильтрующая набивка из политетрафторэтилена.

#### 4.2. Минерально-сырьевая база, производство и использование флюорита

Флюорит (плавиковый шпат) как минерал и как источник фтора находит применение более чем в 30 отраслях промышленности. На основе добычи и переработки флюоритовых (плавиковых) руд интенсивное развитие получила плавиково-шпатовая промышленность [70, 120]. Основными областями применения плавикового шпата являются производство плавиковой кислоты (~58% от общего потребления), сталелитейная (~27%), алюминиевая (~12%), а также атомная энергетика, производство сварочных электродов, цемента (добавляют в шихту, в том числе в виде флюоритосодержащих известняков), эмалей, стекла (в том числе, специального), керамики, инсектицидов. Значительная часть концентратов расходуется при изготовлении искусственного криолита и фтористого алюминия. В металлургической промышленности флюорит служит флюсом. В ряде стран для этих целей налажено производство флюоритовых окатышей. Оптический флюорит используется в объективах ультрафиолетовых микроскопов, при изготовлении призмной оптики, в вакуумных приборах, в тепловидении, фурьеспектроскопии, астрономии, космической технике, силовой и квантовой оптике. Большое значение приобрело выращивание синтетических аналогов оптического флюорита (путем плавки кристаллического флюорита).

Существенная часть криолита, который в настоящее время практически весь получают синтетическим путем на базе исходного флюорита (а также из кремнефтористоводородной кислоты, получаемой на заводах по производству минеральных удобрений, и из вторичного сырья – отходов электролитического производства алюминия), используется в алюминиевой промышленности [95]. Криолит также применяется как флюс при сварке алюминия, для дегазации сплавов алюминия и при производстве стального литья специальных типов, в качестве наполнителя фтористого алюминия, синтезируемого для оптических целей, в производстве шлифовальных кругов, как эффективный флюс при варке стекла, изготовления эмалей.

Мировые (общие) запасы флюорита оцениваются в 246 млн. т, из них около 177 млн. т относятся к категории подтвержденных [120]. Около половины (~45%) общих запасов его сосредоточено в Азии, причем две трети из них в Китае. На долю Мексики приходится 12,5% общих запасов этого минерала, ЮАР – 11%. В 1989 г. в мире произведено 2,55 млн. т флюорита, а общее потреб-

ление плавикового шпата в развитых и развивающихся странах составило 2,9 млн. т. В СССР ежегодное извлечение плавикового шпата из флюоритовых руд составляло около 0,6 млн. т. В 1997 г. мировое потребление плавикового шпата составило более 4011 тыс. т, в 1998 г. – более 4610 тыс. т плавиково-шпатового концентрата. На долю США, Японии и стран Западной Европы приходится более половины потребления флюорита, где наиболее важной сферой его использования является производство плавиковой кислоты, сталелитейная промышленность и производство первичного алюминия [96, 164]. В 1999 г. добычу плавикового шпата вели 25 из 44 стран, располагающих его запасами. Лидером по производству плавикового шпата являются Китай (56% мирового производства), Мексика (7,2%), ЮАР (7,1%), Монголия (5,3%), Испания (3,7%), Россия (4,5%), Франция (3,5%), Марокко (3,5%). Наиболее крупными его потребителями являются США, Япония, Мексика, ФРГ, Италия, Франция. Обычно плавиковый шпат выпускается в виде концентратов трех сортов (в зависимости от содержания в нем флюорита): 1) концентрат кислотного сорта (не менее 997%), используется в качестве сырья для получения плавиковой кислоты, идущей на производство фторуглеродов, фторполимеров и других фторсодержащих химикатов, а также фторида алюминия; 2) концентрат керамического сорта (85-97%), он применяется в качестве добавки в керамические массы; 3) концентрат металлургического сорта (60-85%), он используется как пламень (добавка, снижающая температуру плавления шихты) при производстве чугуна. Есть сведения об использовании в некоторых странах концентрата так называемого субметаллургического сорта (менее 60% флюорита) в цементной промышленности. Основным спросом пользуются концентраты кислотного сорта (флотоконцентраты) с содержанием флюорита 95-97% и выше и с малым количеством вредных примесей. Растет спрос на плавиковый шпат металлургических сортов.

В России балансовые запасы плавикового шпата (флюорита), заключенные в рудах 24 флюоритовых месторождений, оцениваются примерно в 25 млн. т (категории А+В+С<sub>1</sub>) [96, 164]. Кроме того, порядка 3,6 млн. т флюорита приурочено к запасам 5 комплексных месторождений (оловянных, цинковых, редкометальных и железорудных), при переработке руд которых он не извлекается. В целом минерально-сырьевая база плавико-шпатовой промышленности России, несмотря на значительное количество разведанных запасов, обладает рядом недостатков: 1) невысоким качеством руд и плохой их обогатимостью (низкое извлечение при обогащении и невозможность получения высококачественных концентратов); 2) неблагоприятным расположением производителей и потребителей продукции, вызывающим необходимость перевозок на большие расстояния; 3) сложными географо-экономическими и горно-геологическими условиями отработки, что требует значительных затрат на строительство и эксплуатацию предприятий; 4) высокой себестоимостью и низкой конкурентоспособностью флюоритовой продукции на внутреннем и внешнем рынках.

Наиболее крупными российскими месторождениями плавикового шпата являются Вознесенское и Пограничное (Приморский край), на долю которых приходится более 51% всех разведанных на территории страны балансовых запасов [96, 164]. В той или иной мере обрабатываются Гарсонуйское, Уртуйское и Шахтерское (Читинская обл.), Эгитинское и Наранское (Бурятия), Суранское (Башкортостан) месторождения. Среднее содержание флюорита в рудах российских месторождений находится в пределах 31,1-49,4%, причем лишь 4% разведанных запасов руды содержит более 50% флюорита. Запасы наиболее крупных Вознесенского и Пограничного месторождений гораздо менее технологичны и обеспечивают получение флотоконцентратов марок ФФ-90 и ФФ-92, тогда как преобладающее количество концентратов, выпускаемых другими странами, соответствует марке ФФ-97.

В свое время в быв. СССР потребности отечественной промышленности удовлетворялись за счет собственной плавиково-шпатовой продукции не более чем на 65%, а кусковым флюоритом для металлургии – на 20-25% [121]. Дефицит долгие годы восполнялся импортом флюоритовых руд из МНР, КНР, Мексики и других стран. В 1991 г. в России было добыто 1305,7 тыс. т плавиково-шпатовой руды (среднее содержание флюорита 32,77%), в 1995 г. – 449 тыс. т (33,53%), в 1999 г. – 37,2 тыс. т (37,2%) [96, 121, 164]. В 1991 г. в России было произведено 347,75 тыс. т плавиково-шпатового концентрата, в 1995 г. – 128,8 тыс. т, в 1997 г. – 6,2 тыс. т., в 1998 г. – 114 тыс. т. Степень извлечения флюорита в концентрат в 1991-1999 гг. составляла в среднем 59,56-66,9%.

В последние годы добычей и переработкой отечественных плавиково-шпатовых руд занимаются ОАО «Ярославский ГОК» (Приморский край), ОАО «Забайкалплавик» и ОАО «Рудник Усугли» (Читинская обл.), ОАО «Кяхтинский рудник» (перерабатывал руду из Монголии) и ООО «Кижингинский рудник» (Бурятия) и некоторые другие предприятия. Подавляющая часть добычи и производства приходится на долю Ярославского ГОК`а (табл. 22).

Таблица 22. Характеристика горно-обогатительных комплексов плавиковошпатовой промышленности России [218]

Предприятие, рудник	Месторождение	Производственные мощности	
		По добыче руды	По обогащению руды
ОАО «Ярославский ГОК»	Вознесенское, Пограничное	1150 –	1500 –
ОАО «Забайкальский», в т. ч.:		121	150
Калангутский рудник	Жетковское, Оцелустское	36	80
Абигатустский рудник	Абагатустское	35	30
Солонечный рудник	Солонечное	50	40
ОАО «Рудник Усугла»	Усуглинское, Укунтустское	50	50
ОАО Кяхтинский рудник	Сырьевая база отсутствует	–	50
Всего		1442	1900

В конце 1990-х гг. структура потребления плавикового шпата в России выглядела следующим образом: алюминиевая промышленность – около 47%, химическая промышленность – около 15%, черная металлургия – более 25%, производство сварочных электродов – более 5%, прочие области применения – около 8%. В зарубежных странах существенная доля плавикового шпата используется в алюминиевой, химической и металлургической промышленности (табл. 23).

Таблица 23. Потребление плавикового шпата, % к итогу [218]

Отрасль промышленности	Россия	Зарубежные страны
Алюминиевая промышленность	46,9	Более 30
Химическая промышленность	14,8	Около 35
Металлургия (сталелитейное производство, цветная и черная)	25,2	Около 28
Производство сварочных материалов, керамики, эмалей	5,2	–
Прочее	7,9	Около 7

Непосредственно в России области применения плавиково-шпатового концентрата следующие: 1) в металлургической промышленности (в качестве разжижителя шлаков при доменном получении чугуна, при мартеновском и конверторном способах получения качественных сталей); 2) в алюминиевой промышленности (для получения криолита, в среде которого идет электролитическое получение алюминия); 3) в стекольной промышленности (для получения оптического и высококачественного стекла, хрусталя; его добавляют для придания непрозрачности, а также варки стекла); 4) в химической промышленности (для получения широкой гаммы фторсолей и плавиковой кислоты, а также при производстве пластмасс и фторопластов); 5) в производстве хладагенов (хладона, фреон-

на); 6) в цементном производстве (для получения высокомарочных цементов, применяется как добавка, облегчающая процесс обжига клинкера; введение плавикового шпата в сырьевую смесь повышает производительность цементных печей в среднем на 10% и снижает расход топлива на 5-7%; 7) в сварочном производстве (для получения сварочных материалов общего назначения и обмазки сварочных электродов); 8) в парфюмерной промышленности (для изготовления различных аэрозолей); 9) в строительстве (для предотвращения гниения деревянных конструкций); 10) в сельском хозяйстве (для изготовления препаратов борьбы с вредителями сельскохозяйственных культур).

## 5. Эколого-геохимические особенности загрязнения окружающей среды фтором

Технофильность фтора по А.И. Перельману составляет  $2 \times 10^7$ , по Н.Ф. Глазовскому –  $2,6 \times 10^7$ , т. е. соотносится с технофильностью Р, W, Ва. Общая техногенная миграция фтора достигает, по Н.Ф. Глазовскому,  $4 \times 10^6$  т/год, а глобальный модуль техногенного давления –  $6,3$  кг/год/км<sup>2</sup>, превышая аналогичные показатели для многих других элементов (табл. 24).

Таблица 24. Техногенное давление и вовлечение химических элементов в техногенные потоки [62]

Элемент	Глобальный модуль техногенного давления, кг/год·км <sup>2</sup>	Общая техногенная миграция, т/год
F	6,3	$4 \cdot 10^6$
Al	80	$4,6 \cdot 10^7$
P	24	$2 \cdot 10^7$
V	0,55	$2,9 \cdot 10^5$
Cr	0,78	$2,4 \cdot 10^6$
Ni	0,35	$5,8 \cdot 10^5$
Cu	3,5	$6,6 \cdot 10^6$
Zn	2,5	$4,8 \cdot 10^6$
Cd	0,12	$5,5 \cdot 10^4$
I	0,12	$7 \cdot 10^4$

### 5.1. Общая оценка техногенных источников фтора

По оценкам О.П. Добродеева [80], фтора ежегодно добывается из недр в 15 раз больше, чем вовлекается естественным путем в биологический круговорот на суше. По данным В.И. Гладушко [60], доля техногенных источников на территории быв. СССР в глобальном цикле фтора составляла 58,2%. Установлено, что основными источниками поставки фтора в среду обитания являются (в порядке убывания): производящие алюминий и фреоны предприятия, железо- и сталеплавильные заводы, фабрики по производству эмалированных изделий и стекла, заводы по производству фосфорных удобрений, кирпича и керамики, в ходе деятельности которых в атмосферу выбрасываются фторид натрия (с промышленной пылью), а также газообразные HF и тетрафторид углерода [237, 282]. В 1968 г. в США выброс фтора в атмосферу составил 107683 т, из которых на долю алюминиевой промышленности приходилось 13% [342]. По данным (Smith, Hodge, 1979, цит. по [56]), в США в 1968 г. в результате выработки энергии и деятельности основных промышленных источников было выброшено в атмосферу > 155000 т фторидов, из которых 10% приходилось на долю алюминиевой промышленности. По другим сведениям, в США на долю производства алюминия приходится 9,8% суммарного выброса техногенного фтора, на переработку фосфатов – 12,9; на сталелитейное производство – 39; на долю ТЭС, работающих на угле, – 16,1%; на долю прочих источников – 22,2% (Rose, Marier, 1977, цит. по [225]). В Северной Рейн-Вестфалии (Германия) выбросы газообразного фтора различными предприятиями в 1969 г. достигали 7500 т, в 1985 – 8800 т [193]. В

типичном городе с населением в 1 млн. чел. выбросы фторидов (в пересчете на фтор) оцениваются в 1,2 тыс. т/год [199]. В 1980 г. в водные объекты СССР со сточными водами поступило 156 тыс. т фтора [21]. Материалы Я.М. Грушко [72, 73] свидетельствуют о том, что фтор и его соединения содержатся в выбросах и сточных водах предприятий по производству стекла, горнорудных, металлургических, химических, нефтехимических, нефтедобывающих, деревообрабатывающих, цементных, керамических, текстильных, а также предприятий по производству лаков и красок, фторидов урана и ряда других металлов, серы, углеводов, суперфосфатов и др.

В.И. Гладушко [61] рассчитал среднее содержание валового фтора в различных видах советских удобрений и оценил количество фтора, вносимого в почвы быв. СССР со всеми фосфорными и комплексными удобрениями (табл. 25). Как видим, в 1987 г. земледельцы СССР получили 8,5 млн. т  $P_2O_5$  с удобрениями, в которых было 430 тыс. т фтора, что составило 61,3% массы этого элемента, содержащегося в израсходованном фосфорном сырье. Остальное количество составили потери в ходе производства удобрений. Полнота перехода фтора в удобрения без учета его содержания в фосфоритовой муке достигала 55,2%. На 1 га пашни с удобрениями было внесено в среднем 1,9 кг фтора, что в 7,6 раза больше массы его, поступающей с атмосферными осадками.

Таблица 25. Содержание фтора в фосфорных и комплексных удобрениях (уровень 1987 г.) [61]

Удобрение	F, кг на 100 кг $P_2O_5$	Масса F в удобрении, т/год	Доля массы всего F, %
Суперфосфат простой, порошок и гранулированный	4,1	40698	9,5
Суперфосфат двойной, гранулированный	3,8-4,5	40973	9,6
Фосфорит молотый (мука)	8-9	96000	22,1
Все одинарные удобрения	4,5	176448	41,2
Аммофосфат	4,0	9620	2,2
Аммофос из апатита	2,5-6,5	136209	31,8
Аммофос из фосфоритов Каратау	8,9-10	77815	18,2
Нирофоска, нитрофос	6,9-8,6	14817	3,5
Нитроаммофос, нитродиамофос, нитроаммофоска, азофоска	0,8-1,0	3157	0,7
Сложносмешанные удобрения	2,5-3,0	7370	1,7
Жидкие комплексные удобрения	0,3-0,5	3241	0,8
Все сложные удобрения	5,2	252235	58,8
Все фосфорсодержащие удобрения (8,5 млн т $P_2O_5$ в 1987 г.)	5	430000	100

Для количественной оценки возможных уровней накопления фтора в окружающей среде В.И. Гладушко были рассчитаны его годовые количества, вносимые в среду обитания основными техногенными и природными источниками, и оценены масштабы распределения этого галогена между сушей и океаном (табл. 26). Как видим, глобальное поступление фтора достигает 20 млн. т в год, что составляет 3,93 кг на 1 га поверхности нашей планеты. На территории быв. СССР рассеивалось 1,537 млн. т фтора в год, или 6,86 кг на 1 га территории. Техногенные источники вносят в глобальный цикл 61,5% (в быв. СССР – 78%), природные 38,5% (в быв. СССР – 22%) всего фтора. Наиболее опасны газообразные соединения фтора и сточные воды предприятий, перерабатывающих фосфорное сырье. С этими отходами в глобальный цикл вносится 2 млн. т (в быв. СССР – 146 тыс. т) фтора, из них около половины рассеивается в атмосфере и переходит в осадки. Вторая половина производственных отходов, образующихся при переработке фосфорного сырья, попадает в почвы и водные объекты со стоками. В глобальный цикл вносится 4 млн. т фтора в виде газообразных, жидких и твердых отходов, а также фтористых соединений, получаемых при переработке и использовании природного флюорита в производстве алюминия, стали, урана и в других отраслях. В быв. СССР с фтористыми рудами и продуктами их переработки рассеивается 200 тыс. т фтора, или 13%.

Таблица 26. Поступление фтора в окружающую среду (уровень 1987 г.) [60]

Показатель	Мир в целом		Быв. СССР	
	млн. т/год	%	тыс. т/год	%
Поступление в окружающую среду	20	100	1537	100
Фосфорное сырье, в т. ч.:	7,5	37,5	969	63
фосфорные удобрения	2,7	13,5	430	27
отходы и фторсоли	4,8	24	539	35
Фтористое сырье	4,0	20	200	13
Расходуемые подземные воды	0,6	3,0	12	0,7
Сжигаемое твердое топливо	0,2	1,0	20	1,3
Все техногенные источники	12,3	61,5	1201	78
Вулканические газы (15 кг/км <sup>2</sup> )	7,7	38,5	336	22
Рассеивание в окружающей среде	20	100	1537	100
Вынос в океан, в том числе:	14	73	953	62
речной сток	11	55	943	61,4
атмосферные осадки	3	18	10*	0,6
Поступление с фреонами в стратосферу	0,4	2	–	–
Аккумуляция биомассой	1,2	6	92	6
Фиксация почвами	3,2	16	248	16,1*
Миграция в подземные воды	0,6	3	46	3,0

\* Кроме того, 198 тыс. т, или 12,9%, локализуется вблизи горнодобывающих предприятий.

В середине 1990-х гг. в России (в Северном, Поволжском, Уральском, Западно-Сибирском и Восточно-Сибирском районах), согласно Государственному докладу, площади территорий (почв), подверженные техногенному загрязнению фтором, составляли более 2,5 млн. га («Зеленый мир», 1996, № 24). Анализ кернов льда с ледников Монблана и Монте-Роза показал, что в период с 1930-х гг. по 1960-е гг. концентрация фтора во льдах увеличилась в 6 раз [355]. С 1970-х и 1980-х гг. концентрация его стала снижаться и к 1995 г. уменьшилась вдвое. Считается, что 26±8% фтора, аккумулярованного ледниками, обусловлено его поступлением в атмосферу при сжигании угля, 56±11% – в результате промвыбросов и 18±2% – с почвенной пылью. В Центр. Европе в гумусовом горизонте (A<sub>0</sub>) почв лесных экосистем промышленных районов уровни содержания фтора в 50 раз выше, чем на контрольных площадках [312]. Все это свидетельствует об увеличивающейся техногенной нагрузки фтора на окружающую среду.

## 5.2. Разработка месторождений и промышленная переработка флюоритсодержащих руд

Плавиновый шпат добывается из месторождений пяти геолого-промышленных типов: жильного кварц-кальцит-флюоритового, стратиформного кварц-кальцит-флюоритового, жильного сульфидно-(барит)-флюоритового, редкометалльно-флюоритового. Пятый тип представлен уникальным месторождением стратиформных песчано-глинисто-флюоритовых руд Пьянчиано в Италии (здесь общие запасы флюорита составляют 1,9% мировых) [96, 164].

Разработка месторождений флюоритсодержащих руд производится открытым, подземным или комбинированным способами (табл. 27). Открытым способом обрабатываются крупные трубообразные рудные тела, неглубокозалегающие пологие тела и наиболее крутопадающие жилы. Разработку рудных тел ведут уступами с применением буровзрывных работ. Выемка руды осуществляется экскаваторами, а транспортировка – автосамосвалами или железнодорожными думкарами. Подземный способ применяется для глубокозалегающих пологих залежей и крутопадающих жильных тел. Месторождения обычно вскрывают шахтой, которая пересекает залежь от верхних до нижних горизонтов. В противоположные стороны от шахтного ствола проходят главные штреки, которые оборудуются для откатки; из главных штреков – промежуточные, нарезающие поле на

прямоугольные блоки; в крутопадающих телах – гезенки, восстающие, межэтажные штреки, при необходимости – орты. В процессы добычных работ подготовленные блоки обрабатываются с массовым обрушением и извлечением руды на поверхность. Комбинированный способ приобрел в России и странах СНГ широкое распространение. Показатели добычи в целом соответствуют комбинации открытого и подземного способов и обеспечивают более эффективную разработку месторождения и полноту выемки рудной массы в оптимальных условиях. Все типы плавикошпатовых (флюоритовых) руд подвергаются обогащению. Преимущественное распространение получило флотационное обогащение вследствие хорошей флотуемости флюорита и тонкой вкрапленности его в рудах [120]. Наряду с флотационными методами в схемах подготовки руд к промышленному использованию применяется радиометрическое и гравитационное обогащение или ручная разборка, а также магнитные, электрические и некоторые другие способы для доводки концентратов.

Таблица 27. Основные показатели добычи плавикошпатовых руд [120]

Показатели	Технологический тип руд				
	Кварц-флюоритовый	Карбонатно-флюоритовый	Барит-флюоритовый	Сульфидно-флюоритовый	Силикатно-флюоритовый
Глубина залегания рудных тел, м	500	1000	400	400	1000
Расположение оруденения	Крутопадающие жилы	Трубообразное тело	Крутопадающие жилы	Крутопадающие жилы	Трубообразное тело
Крепость по Протоdjяконову	12-15	10-12	8-10	8-10	8-10
Вид горных работ	подземный	открытый	комбинированный	комбинированный	открытый
Максимальная глубина горных работ, м	500	300	400	400	–
Эксплуатационные потери, %	5-11	5-6	–	6-8	5-6
Засорение (разубоживание), %	23-50	7-8	–	10-15	7-8
Использование вскрышных пород, %	40	5	10	10	10
Характерные горные предприятия	Калангуйский ПШК, Росси	Ярославский ГОК, Россия	Ленинабадский ГХК, Таджикистан	Такобский ПШК, Таджикистан	Ярославский ГОК, Россия

Технология переработки плавикошпатового сырья, применяемая на промышленных обогатительных фабриках, определяется технологическими типами руд, отличающимися минеральным составом и крупностью вкраплений рудных и нерудных минералов (табл. 28, 29). В общем случае флюоритовые руды обогащаются различными методами, включая разработку богатых крупнокристаллических руд, гравитацию, флотацию, электростатическую сепарацию и др.

Таблица 28. Характеристики технологических типов плавикошпатовых руд [120]

Показатели	Технологический тип руд				
	Кварц-флюоритовый	Карбонатно-флюоритовый	Барит-флюоритовый	Сульфидно-флюоритовый	Силикатно-флюоритовый
Массовая доля флюорита, %	27-80	30-60	29-42	29-42	30-45
Попутные (извлекаемые) компоненты	Pb, Zn	Pb, Zn	Pb, Zn	Pb, Zn	–
Извлечение минералов в концентрат, %	80-85	67-71	77	73	78-82
Типичные предприятия по переработке руд	Калангуйский ПШК, Росси	Ярославский ГОК, Россия	Ленинабадский ГХК, Таджикистан	Такобский ПШК, Таджикистан	Ярославский ГОК, Россия

Таблица 29. Основные показатели обогащения плавикошпатовых руд различных технологических типов [120]

Показатели	Технологический тип руд	
	Кварц-флюоритовый	Слюдисто-флюоритовый
Массовая доля в общем объеме переработки в России, %	16	70
Массовая доля полезных компонентов, %:		
в руде	21-46	32,6
в концентрате	65-95	92
в хвостах	4-18	13,5
Выход концентрата, %	38	23
Извлечение полезного компонента в концентрат, %	75-85	68,5
Стоимость передела, относ. ед.	1,0	1,2

В плавиковошпатовых рудах в повышенных количествах присутствуют Ba, Pb, Zn, а также Cu, Bi, Li, Be, W, Mo, Sn. В целом минералы плавикошпатовых руд достаточно устойчивы к агентам выветривания. Тем не менее повышенные содержания (до 2-3 мг/л) фтора в воде и тяжелых металлов (для сульфидно-флюоритовых объектов) могут присутствовать в источниках, дренирующих трещиноватые плавикошпатовые руды. Обычно при отработке месторождений происходит увеличение поступлений поллютантов, в том числе фтора, за счет водоотлива рудничных вод, пылевых выбросов при открытой отработке, потерь руды и пустой породы при транспортировке, дренажа и разрушения отвалов пустых или минерализованных пород. Значительный объем поллютантов, включая фтор, поступает в окружающую среду при обогащении руд (пылевые выбросы, хвосты и шламы обогащения). Флотация является одним из основных источников загрязнения вод фтором и другими веществами.

### 5.3. Производство удобрений

В отличие от калийных и азотных удобрений, производимых из практически рафинированного природного сырья и близких по составу к химически чистым соединениям, фосфорные удобрения производятся исключительно на основе природных фосфатов, являющихся полиминеральным сырьем, что определяет потенциальную значимость данного производства как источника загрязнения окружающей среды широким комплексом химических элементов. Например, наряду с фтором предприятия по переработке фосфатов, расположенные в шт. Айдахо (США), выбрасывали в окружающую среду Cd, Cr, Se, U, V, Zn, Be, Fe, Pb, Li, K, Rb, Th [361].

В России различают три вида объектов фосфатно-сырьевой базы: 1) месторождения федерального значения, отличающиеся весьма крупными запасами и высоким качеством сырья, 2) месторождения регионального значения, характеризующиеся крупными и средними запасами с разным качеством фосфатных руд, 3) месторождения местного значения, которые относятся по запасам к мелким, реже к средним объектам; качество их сырья разнообразное, но как правило невысокое [258]. В группу объектов федерального значения входят только хибинские нефелин-апатитовые месторождения в Мурманской области (Кукисвумчорр, Юкспор, Плато Расвумчорр, Апатитовый Цирк, Коашва, Ньоркпахк и др.), общие запасы которых оцениваются по всем промышленным категориям в 537 млн. т  $P_2O_5$ . Апатитовый концентрат используется для производства всех видов растворимых фосфорных и комплексных удобрений. В группу объектов регионального значения включаются месторождения апатитовые, комплексные апатитосодержащие и фосфоритовые (Ковдоское и др. в Мурманской обл., Белозименское в Иркутской обл., Селигдарское и Бирикэнское в Якутии, Кингисеппское в Ленинградской обл., Егорьевское в Московской обл. и др.). Общим для всех этих объектов является низкое качество руд и недостаточная степень разработанности

технологии их комплексного обогащения. К объектам местного значения отнесены многочисленные мелкие месторождения желваковых фосфоритов, вторичных фосфатов (образования коры выветривания) и фосфатсодержащих горных пород, которые можно использовать для получения фосмуки, сыромолотых фосмелиорантов и известково-фосфоритовой муки. В целом получаемые из руд малых месторождений удобрения агрохимически эффективны на кислых почвах. В европейской части России интерес представляют Подбужское (Калужская обл.), Батрайское (Самарская обл.), Трехостровское и Камышинское (Волгоградская обл.), Дявинское (Оренбургская обл.) В Сибири и на Д. Востоке перспективными являются Белкинское (Кемеровская обл.), Обладжанское и Сейбинское (Красноярский край), Слюдянское апатитовое и Сарминское (Иркутская обл.), Архаринское (Амурская обл.), Нутовское (Сахалинская обл.). Все виды сырья для производства фосфорных удобрений отличаются высокими концентрациями фтора (табл. 30).

Таблица 30. Фтор и фосфор в различных типах фосфатных руд, % [239]

Типы фосфатных руд	Минеральный вид фосфата	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		Фтор *	
		среднее	интервал	среднее	интервал
Апатит-нефелиновый, ильменит-титановый и др.	Фторапатит	40,5	40-41	3,4	3,0-3,8
Апатит-магнетит-редкометальный	Фторгидроксилапатит	41,5	41-42	1,7	1,1-2,3
	Слабо карбонатный фторапатит	39,5	38-41	3,2	3,0-3,4
Микрозернистый	Фторкарбонатапатит	37	35-39	3,5	3,3-3,7
Ракушечный	Фторгидроксилапатит	36	35-37	2,4	2,0-2,8
Зернистый	Фторсульфаткарбонатапатит	36	35-37	3,25	3,0-3,5
Желваковый глинистоглауконитовый	Курскит	30	29-31	3,1	2,6-3,6
Желваковый песчаный		29,75	29-30,5	3,1	2,7-3,5

\* Среднее содержание фтора в земной коре – 0,066%, в осадочных породах – 0,05% [38].

Существуют два главных способа производства фосфорной кислоты – основы фосфорных удобрений [22, 234]. Производство экстракционной фосфорной кислоты так называемым мокрым способом заключается в сернокислотном разложении апатита, фторапатита или гидроксид апатита в системе экстракторов в течение около 8 час. Собственно разложение завершается в течение нескольких минут, но весьма длительное время требуется для формирования достаточно крупных, хорошо фильтрующихся кристаллов сульфата кальция. Тонко размолотый фосфат и 93%-ная серная кислота непрерывно подаются в реакционную смесь, включающую помимо исходных компонентов существенное количество оборотной фосфорной кислоты, чтобы поддерживать требуемое соотношение жидкого и твердого. Часть реакционной смеси непрерывно отводится, и гипс отделяется на фильтре. Для отделения захваченной осадком фосфорной кислоты гипс на фильтре промывают водой. Полученный промывной раствор – разбавленную фосфорную кислоту – подают затем в реактор разложения. Продукционная кислота имеет концентрацию порядка 32% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и может быть сконцентрирована. Выбрасываемое в этом процессе вещество – гидрофторид. В процессе сернокислотной экстракции природных фосфатов в газовую фазу выделяется также тетрафторид кремния, что позволяет часть фтора уловить в системе газоочистки в виде разбавленной кремнефтористоводородной кислоты. Производство экстракционной фосфорной кислоты является водоемким способом, причем 5% использованных вод сбрасывается в водоемы. Стоки загрязнены фтором. Даже после очистки стоков концентрации фтора в них в 10-20 раз превышают санитарные нормы. Другим способом переработки фосфатного сырья в фосфорную кислоту является термическая возгонка фосфатов с получением желтого фосфора, который затем перерабатывается в фосфорную кислоту. В ходе производства суперфосфата сырье размалывают до требуемой крупности, а затем подают в

реактор смеситель с мешалками, где он интенсивно перемешивается с 63-73%-ной серной кислотой [22]. Получаемая суспензия перетекает в камеру-дозреватель, где некоторое время она затвердевает. Затем суперфосфат срезается и в виде твердых частиц по ленточному конвейеру направляется на склад. В процессе сернокислотного разложения выделяется от 70 до 95% фтора, образующего фтористоводородную кислоту, которая вступает в реакцию с имеющимися силикатами с образованием тетрафторида кремния, который гидролизуется в воде с образованием  $\text{SiO}_2$  и гидрофторида. При взаимодействии тетрафторида кремния и фтористоводородной кислоты образуется кремнефтористая кислота. Основное выбрасываемое вещество – это гидрофторид, выделяющийся в реакторе разложения и в камере-дозаторе. При переработки сырья фтор активно участвует в технологические процессы и поступает в окружающую среду с выбросами, стоками и отходами (табл. 31).

Таблица 31. Распределение фтора при различных способах переработки фосфорсодержащего сырья [276]

Сырье и процесс	кг/т	%
Производство простого суперфосфата		
Сырье - апатитовый концентрат		
приход фтора	30	100
расход фтора		
с суперфосфатом	18,1	60,4
с газовой фазой *	11,9	39,6
Сырье - флотоконцентрат фосфоритов Каратау		
приход фтора	27,5	100
расход фтора		
с суперфосфатом	16,3	59,4
с газовой фазой *	11,2	40,6
Производство фосфорной кислоты дигидратным способом		
Разложение апатитового концентрата		
приход фтора	30	100
расход фтора		
с кислотой	21,9	73
с фосфогипсом	4,5	15
с газовой фазой	3,6	12
Концентрирование фосфорной кислоты		
Приход фтора	18**	100
Расход фтора		
с кислотой	2,2**	12,3
с газовой фазой	15,8**	87,7
Производство двойного суперфосфата		
Камерный способ		
Приход фтора		
с вторичным апатитом (3% фтора)	30	79
с упаренной кислотой (0,4% фтора)	8,4	21
Расход фтора		
с суперфосфатом	34,7	90,4
с газовой фазой	3,7	9,6
Поточный способ		
Приход фтора		
с вторичным фосфатом (2,8% фтора)	28	38,3
с кислотой (1,8% фтора)	45	61,7
Расход фтора		
с суперфосфатом	32,3	44,3
с газовой фазой	40,7	55,7
в том числе с газами		
из распылительных сушилок	30,9	42,3
из барабанных сушилок	9,8	13,4
Сушка и прокаливание фосфогипса		
Приход фтора	2,25	100
Расход фтора		
с клинкером	0,63	28,1
с газовой фазой	1,13	50,1
с газами при сушке и обжиге	0,49	21,8

Установлено, что около 50-80% фтора, содержащегося в исходном фосфатном сырье, переходит в конечный продукт, т. е. в удобрения, а оставшаяся часть элемента в конечном счете попадает в отходы. Так, по данным В.И. Гладушко [61], из фосфорного сырья в удобрения переходит следующее количество фтора (в % от массы его в сырье): простой суперфосфат – 50, двойной суперфосфат из неупаренной фосфорной кислоты – 50, из упаренной – 40, аммофосфат – 65, аммофос из апатита – 65,6, из фосфоритов Каратау – 73, нитрофоска – 47, нитроаммофос, нитроаммофоска, азофоска, диаммонитрофос – 10, жидкие комплексные удобрения (ЖКУ) из полифосфорной кислоты – 95, ЖКУ из фосфоритов – 5, фосфоритная мука – 100. В любом случае практически все виды фосфорных удобрений отличаются высокими концентрациями фтора (табл. 32), что определяет их значимость как источников поступления фтора в агроландшафты.

Таблица 32. Фтор в некоторых типах фосфорных удобрений [219]

Исходное сырье	Удобрения	мг/кг *
Апатитовый концентрат	Аммофос	5507
	Нитроаммофос	2431
Фосфоритовый концентрат (мелкозернистых фосфоритов)	Аммофос	10342
	Диаммоний фосфат	1250
	Монокальций фосфат	1200
	Кальций фосфат кормовой	1200
	Двойной суперфосфат	8216
Фосфоритовый концентрат (ракушечных фосфоритов)	Фосфоритовая мука	10580

\* Среднее содержание фтора в земной коре – 660 мг/кг, в осадочных породах – 500 мг/кг [38].

На суперфосфатных заводах при получении простого суперфосфата в газовую фазу выделяется до 40% фтора, содержащегося в фосфатах, и до 50% фтора, присутствующего в апатитовом концентрате. Есть сведения, что, суперфосфатные заводы в атмосферный воздух выбрасывают в сутки 0,36-1,08 т фтористых соединений. При производстве обесфторенных фосфатов почти весь фтор сырья уходит в газовую фазу. В составе газовых выбросов фтор присутствует в виде HF и SiF<sub>4</sub>, а также входит в состав пыли, хотя не исключено взаимодействие его с другими компонентами выбросов. Например, согласно исследованиям, проведенным в свое время в Польше, заводы этой страны, производящие суперфосфат, выбрасывали с атмосферу порядка 4-5 млн. т пыли, содержащей фтор, а заводы по выплавке алюминия – 2 тыс. т [167]. Расчеты показывают, что при существующих технологиях производства фосфорных удобрений выбросы фтора достигают 10-100 г (в виде HF и SiF<sub>4</sub>) на каждую тонну P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [216].

Источником поступления фтора в окружающую среду являются также предприятия по производству сложных удобрений (NPK-удобрений), основным перерабатываемым сырьем на которых являются природные фосфаты, азотная кислота или аммиак и хлорид или сульфат калия [22]. Иногда используют фосфорную или серную кислоты. Производство начинается с азотнокислотного разложения природного фосфата с последующей регулировкой соотношения CaO:P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> за счет связывания или удаления избыточного кальция. Затем суспензия нейтрализуется аммиаком, вводятся добавки соли калия и полученный продукт гранулируется. Гранулированное удобрение сушится, охлаждается и сортируется по крупности. На стадии разложения обычно используют азотную кислоту концентрации 40-60%, иногда с добавками фосфорной или серной кислот. Количество выделяющегося фтора зависит в основном от температуры разложения и содержания жидкой фазы в пульпе. Следует отметить, что в данном производстве разложение протекает при относительно низкой температуре, поэтому большая часть фтора остается в фосфате в неразложившемся виде и лишь 5-10% от суммарного его содержания в сырье выбрасывается в газовую фазу.

В зонах влияния заводов по производству фосфорных удобрений фтор активно накапливается в различных компонентах окружающей среды. Например, его содержания в растениях на расстоянии до 5 км от одного из таких заводов достигали 300 мг/кг сухой массы; в почвах уровни водорастворимого фтора в 10 раз превышали фон и в 3-5 раз существующую ПДК; в грунтовых водах они были в 5 раз выше фоновых уровней [173]. Влияние производства прослеживалось на расстоянии до 12 км от предприятия. Специфическим источником загрязнения являлись отвалы фосфогипса, из которых фтор вымывался осадками, выделялся в газовую фазу и уносился с пылью. В частности, установлено, что за сезон с атмосферными осадками может вымываться до 10% содержащегося в отвалах фтора. Интенсивность пылевыведения с поверхности отвалов достигает 10 г фтора на 1 т фосфогипса, причем влияние эолового разноса фиксировалось на расстояние до 1,5 км. Авторы цитируемой работы выделили три зоны распространения фтора в районе предприятия: 1) зона аккумуляции выбросов (0-5 км); 2) зона рассеяния выбросов (5 – 10-12 км); 3) природный фон (10-12 – 12-15 км).

В районе другого завода, где на площади в 50 км<sup>2</sup> осуществляется добыча, транспортировка, обогащение и переработка фосфатного сырья, наблюдалось интенсивное загрязнение природных вод фтором [115]. В дождевых водах уровни его достигали 0,86 мг/л (фон 0,02 мг/л); в снеговых водах в районе обогатительной фабрики – 0,15-0,2; в районе производства кормовых бесфторенных фосфатов – 0,10-3,08; в грунтовых водах в пределах хвостохранилища обогатительной фабрики – 1,9 (фон 0,2); в поверхностных водах ниже сброса стоков – 1,62 (фон 0,7); в водах хвостохранилища обогатительной фабрики – 3,71; в водах хвостохранилища производства фосфатов – 6,5 мг/л. В воде о. Кокандсай в зоне влияния суперфосфатного завода уровни фтора составляли 21 мг/л [182].

В окрестностях завода по производству фосфорных удобрений (г. Воскресенск, Московская обл.) максимальные уровни накопления фтора в снежном покрове и почвах характерны для ближней зоны воздействия (радиус 2 км), где доля нерастворимых фторидов (связанных со снеговой пылью) составляет более 50% [135, 136] (табл. 33). Установлено, что масштабы накопления техногенного фтора в почвах зависят не только от интенсивности техногенных потоков, но и от свойств почв и положения их в системе элементарных ландшафтов. В частности, накопление фтора в почвах наблюдалось на окислительных сорбционных барьерах, где в качестве сорбентов выступают гидроксиды Fe (горизонт гидрогенной аккумуляции Fe перегнойно-торфянистой почвы, иллювиальный горизонт дерново-подзолистой почвы). В почвах геохимически подчиненных элементарных ландшафтов, в которые поступают поверхностно-склоновые воды, накопление фтора происходит в гумусово-аккумулятивных горизонтах. Процессы оглеения препятствуют закреплению фтора в почвах и способствуют его вымыванию вследствие перехода соединений Fe и Al в подвижное состояние.

Таблица 33. Фтор в почвах в зоне влияния завода по производству фосфорных удобрений [136]

Расстояние от за- вода, км	F, мг/кг		рН водный	С <sub>общ.</sub> , %
	валовый	водорастворимый		
1,25	900	12,5	7,49	1,00
3,00	800	12,5	7,50	2,02
8,0	370	7,0	6,64	1,33
8,75	150	4,9	6,57	1,13
14,50	196	4,0	6,84	1,92

В районе Северо-Уральского медеплавильного завода, где источником выбросов фторидов является суперфосфатное производство, максимальные выпадения фтора отмечены в направлении преобладающих ветров (до 400 кг/км<sup>2</sup>/мес.). На расстоянии 3 км плотность выпадений снижалась до

20 кг/км<sup>2</sup>/мес. С наветренной стороны плотность выпадений была на порядок ниже и приближалась к фоновым значениям уже на расстоянии более 5 км [169]. В зоне влияния одного из заводов по производству удобрений среднее содержание фтора в хвое деревьев составляло около 20 мг/кг, максимальные уровни достигали 50-60 мг/кг, а фон находился в пределах 2-7 мг/кг сухой массы [4].

Завод по производству элементного фосфора методом электровосстановления фосфатных пород, обогащенных фосфатом кальция и фторидом кальция, расположенный в Лонг-Харбор (пров. Ньюфаундленд, Канада), с 1968 г. выбрасывал в атмосферу HF и SiF<sub>4</sub> [357]. Уже к 1973 г. растительность на территории в 7700 га вокруг завода характеризовалась специфическими повреждениями, характерными для фторовой интоксикации. Исследования распределения фтора в двух видах лишайников (*Cladina rangiferina* и *Cladina stellaris*) выявили, что уровни фтора в обоих видах обратно коррелировали с расстоянием от завода в направлении господствующих северо-восточных ветров и изменялись от 2830 мг/кг сухой массы в серьезно поврежденных биоценозах до 15,5 мг/кг сухой массы на расстоянии 12 км на северо-восток от завода. Контрольные пробы лишайников из незагрязненных районов имели среднюю концентрацию фтора 6,4 мг/кг. Минимальная концентрация фтора в лишайниках при их видимых повреждениях (обесцвечивание и нарушение морфологии) составляла 25 мг/кг сухой массы. Концентрацию фтора в лишайниках четырех условных зон разной степени загрязнения сравнивали с содержанием его в гумусе почв, в пихте бальзамической (*Abies balsamea* L.) и некоторых мхах из этих же зон. В лишайниках содержалось вдвое больше фтора, чем в почвах, и вдвое меньше, чем во мхах. Авторы считают, что лишайники рода *Cladina* являются эффективными индикаторами загрязнения воздушной среды фтором. В окрестностях этого же завода проводилось исследование по определению уровней фтора в воздухе, растительности и почвах в период с 21 мая по 8 октября 1976 г. на 13 станциях, расположенных на расстояниях от источника загрязнения от 0,7 до 18,5 км [362]. Пробы газообразного и аэрозольного фосфора отбирали в течение 7 дней с помощью чашек Петри, содержащих пропитанные HCOONa фильтры, укрепленных на деревьях на высоте 2-3 м (определение фтора в фильтрах осуществлялось потенциометрическим методом с использованием ионоселективного электрода). Уровни фтора на фильтрах изменялись от 25,79 до 411,91 мкг/дм<sup>2</sup> при средней величине 122,5 на расстоянии 0,7 км от завода. На удалении в 18,7 км соответствующие значения составили: 0,98, 8,10 и 4,1. Концентрация фтора в листьях растений изменялись от 9 ppm (бальзамическая пихта) до 1437 ppm (белая береза). Результаты исследований показали, что при концентрациях фтора в воздухе близких к предлагаемому национальному стандарту (0,20 мкг/м<sup>3</sup>) поражения растений не наблюдается. Исследования индийских ученых показали [354], что концентрация фтора на поверхности листьев кустарников (вблизи предприятий по производству фтора) была значительно выше, чем в фоновых условиях. При этом содержания фтора в ткани листьев были существенно ниже, чем на их поверхности, и в течение года достигали максимального уровня в летние месяцы. В лекарственном сырье а близ предприятия по переработке фосфоритов уровни фтора достигали 21 мг/кг, тогда как в «нормальных» условиях находились в среднем в пределах 1-2 мг/кг [105].

Как уже отмечалось, существенным источником загрязнения окружающей среды фтором являются твердые отходы и сточные воды предприятий по производству фосфорных удобрений. Как правило, в шламы переходит до 50% фтора от исходного количества его в фосфатном сырье [174]. В свое время в СССР на предприятиях по производству фосфорных удобрений ежегодно образовывалось до 13-20 млн. т фосфогипса (в котором содержалось до 50-75 тыс. т фтора), причем в 1989 г. было использовано (в основном в сельском хозяйстве) лишь 16,2% его ежегодно образующегося количества. Фосфогипс широко используют в качестве мелиоранта (обычно на солонцовых почвах),

значительная часть его поступает в отвалы и (в западных странах) сбрасывается в море [360]. Отвалы фосфогипса поставляют в окружающую среду фториды, кислоты, сульфаты, некоторые редкие элементы, а также небольшое количество продуктов распада U-238 и Ra-222. Авторы цитируемой работы предполагали, что в 2000 г. в США его будет произведено 220-280 млн. т. В 1981 г. 14% фосфогипса было переработано и использовано, 58% поступило в отвалы, 28% сброшено в море.

В гранитах плутона Сент-Остелл (юго-запад Англии), богатых флюоритом, содержание фтора достигает 1%. Граниты частично каолинитизированы и являются источником добычи фарфоровых глин. Почвы в окрестностях плутона содержат до 3300 мг/кг фтора, а поверхностные воды – до 1,25 мг/л [328]. По данным авторов цитируемой работы, в Великобритании повышенные уровни фтора в почвах наблюдаются в зонах влияния отвалов флюоритовых месторождений: в северных Пенниннах (до 20000 мг/кг), северо-восточном Уэльсе (до 3650 мг/кг).

В водах Иорданской части залива Акаба (Красное море) в районе порта Акаба, где происходит погрузка фтораптитовой руды на торговые суда, концентрации фтора находились в пределах 1,32-1,43 мг/л [300]. Отсутствие повышенных концентраций фтора в воде объясняется плохой растворимостью фторапатита, несколько увеличенными значениями рН воды (8,1-8,3), интенсивным перемешиванием верхних слоев воды в заливе и поступлением в него больших количеств пресных вод, сбрасываемых и очистных сооружений.

#### 5.4. Применение удобрений и агроулучшителей

Применение фосфорных удобрений обуславливает тот факт, что с каждой тонной внесенного в почвы фосфора непреднамеренно поступает до 160 кг фтора главным образом в виде легко растворимых и даже летучих соединений (табл. 34). Например, в аммофосе из фосфоритов Каратау до 72% всего фтора находится в усвояемой форме, из них 23-60% являются водорастворимыми [59. 174]. В аммофосе, получаемом из апатитовой фосфорной кислоты, 50-60% фтора находится в водорастворимой форме. Как правило, фтор в удобрениях присутствует в основном в виде гексафторкремниевых аммония (легко усваивается растениями и мигрирует в почву), в виде сложных фторидофосфатных комплексных соединений железа, алюминия, магния, аммония, кальция [59]. В.И. Гладушко [59], исходя из того, что основным фосфорным удобрением в СССР являлся аммофос, полагает, что с ним в агропочвы вносилось 50% всего фтора (около 215 тыс. т/год). Есть сведения [56], что с фосфатными удобрениями в почву обычно вносится от 0,005 до 0,028 мг F/кг в год.

Таблица 34. Поступление фтора и фосфора при внесении различных доз фосфорных удобрений в дерново-подзолистую почву [178]

Элемент	Природный запас в почве, кг/га	Вид удобрения									
		Аммофос из апатитового концентрата		Нитроаммофос из апатитового концентрата		Аммофос из фосфоритового концентрата		Суперфосфат двойной из фосфоритового концентрата		Фосфоритовая мука	
		1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
Фосфор	1604	44 (109)	2,7 (6,8)	20,5 (51,4)	1,2 (3,2)	35,6 (89,2)	2,2 (5,6)	34,6 (86,6)	2,2 (5,4)	14,8 (36,9)	0,92 (2,30)
Фтор	454	1,1 (2,8)	0,24 (0,62)	0,48 (1,22)	0,1 (0,26)	2,0 (5,2)	0,44 (1,14)	1,6 (4,1)	0,35 (0,30)	2,1 (5,2)	0,46 (1,14)

Примечание. При дозе 200 кг/га, в скобках – при дозе 500 кг/га; 1 – кг/га в год, 2 – % от природного запаса в почве.

В одном из агрорайонов Польши десятилетнее применение фосфатных удобрений привело к увеличению содержания фтора в почве с 296 до 385 мг/кг [99]. В почвах Наманганской обл. в ре-

зультате использования фосфорных удобрений, в которых содержание фтора достигало 3,8%, концентрация водорастворимых форм его увеличилась более чем в 2 раза, особенно в верхнем горизонте [268]. В Южно-Минусинской котловине с удобрениями поступало от 2 до 3 кг/га фтора [225]. По данным [10], длительное применение фосфорных удобрений под многолетние травы привело к накоплению не только фосфора, но и фтора, причем фосфор накапливался в пахотном слое, фтор – во всей толще торфяной залежи. Известь снижала подвижность фтора, который под ее влиянием в основном закреплялся в слое 0-15 см. По данным [25], в Новгородском районе минеральные удобрения не являются источником загрязнения почв фтором; здесь отмечается лишь тенденция незначительного увеличения фтора в пахотном горизонте почв.

Исследования, выполненные на опытных площадках Мироновского НИИ селекции и семеноводства пшеницы, где изучается влияние систематического внесения суперфосфата на продуктивность кукурузы в условиях бесменного посева, заложенного на мощном выщелочном черноземе в 1929 г., показали, что по мере увеличения количества внесенного суперфосфата содержание фтора в почве возрастает [183]. В условиях данного опыта, где за все время было внесено 2320 кг/га  $P_2O_5$ , общее содержание фтора в почве увеличилось на 22-28%, а на обыкновенном черноземе опытного хозяйства ВНИИ кукурузы, где было внесено 420 кг/га  $P_2O_5$ , на 3-7%. Также увеличилось содержание фтора в растениях кукурузы и сахарной свеклы. Таким образом, в условиях массового применения F-содержащих фосфорных удобрений следует осуществлять постоянный агрохимический контроль содержания фтора в почвах и растениях. Исследования, выполненные на почвах Акдалинского оросительного массива (Балхашский район), показали, что в почвах накопления фтора за счет применения фосфорных удобрений и цинковых мелиорантов практически не наблюдалось [Байменова и др., 1990]. Следует отметить, что указанные почвы отличаются повышенными природными уровнями фтора, так что возможный прирост его запаса мог не фиксироваться аналитически.

По уровню увеличения природного запаса при внесении любых видов фосфорных удобрений ведущую роль (после фосфора) занимают F и As, а для фосфорной муки и аммофоса из апатитового сырья также Sr [219]. Темпы ежегодного прироста запасов фтора в почве составляют десятые доли процента от природного уровня, а вынос фтора с урожаем, как правило, не превышает сотые доли от запаса в почвах. Установлено, что в почвах может оставаться до 99% внесенного с удобрениями фтора, в то время как с урожаем сельскохозяйственных культур выносятся не более 5% [196]. Немецкие исследователи показали, что с суперфосфатом в почву вносится 8-17 кг/га фтора в год [350]. Изъятие же фтора с урожаем и вынос дренажными водами невелики и составляют 20-450 г/га, т. е. извлекается не более 0,2-8% от поступающего с удобрениями элемента. Они также установили, что с пылью от источников выброса фтора поступает 1,6 мг/м<sup>2</sup>, содержание фтора в пыли 1,85%. При годовом стоке с территории в 200 л/м<sup>2</sup> с грунтовыми водами вымывалось в среднем 208 (68-440) мг/л фтора. С урожаем зерна и картофеля ежегодно изымалось 10-20 г фтора, луговых растений – 30-80, кормовой свеклы 30-60, сахарной свеклы 80-100 г/год.

По мнению [61], отсутствие существенного увеличения урожайности в России может быть объяснено вредным воздействием фтора, поступающего с фосфорными удобрениями, хотя уровень применения последних в стране достаточно невысок. Характерно, что в почвах, мелиорируемых преимущественно органическими удобрениями, фтор также, но в меньшей степени, накапливается. В.Г. Минеев [163] считает, что длительное внесение суперфосфата (содержащего в среднем 1,5% фтора) приводит к быстрому накоплению галогена в почве, непосредственно доступного растениям. Это увеличение может составлять 90% по сравнению с контролем. Автор цитируемой работы приводит пример, свидетельствующий о том, что длительное применение высоких доз удобрений в од-

ном из районов Франции обусловило увеличение содержания фтора в пшенице до 10 мг/кг сухого вещества. Существует мнение, что растения, содержащие более 1 мг/кг фтора, могут быть токсичны для животных [212]. Есть сведения, что при больших дозах внесение удобрений уровни фтора в сельскохозяйственных растениях возрастали от 2 до 30 мг/кг. Известно также, что многие агрокультуры, например картофель, морковь, свекла, способны накапливать фтор. Это определяет необходимость осуществления специальных мероприятий, направленных на исключение фтора из состава минеральных удобрений [269].

При низких дозах внесения фтора (10 и 50 мг на 1 кг чернозема) накопление его, как правило, фиксируется только в корнях растений [94]. При уровнях внесения 200 мг/кг и более он активно поступает в стебли гречихи, люцерны, кукурузы, в ботву и корнеплоды моркови. Например, на контроле в ботве моркови фтора содержалось 3,8 мг/кг сухой массы, а при внесении дозы фтора в 200 мг/кг – уже 7,59 мг/кг; в соломе гречихи соответственно 9,50 и 12, 68; в зеленой массе люцерны – 6,64 и 12,58; в зеленой массе кукурузы – 6,32 и 8, 32 мг/кг. Для большинства изученных культур такое содержание фтора считается критическим. Одновременно отмечалось снижение урожая кукурузы и люцерны (на 20-25%), уменьшалась инвертазная активность почвы (от 15 мг глюкозы на 1 г почвы за 24 часа до 10,5). Загрязнение растительной продукции фтором и снижение урожайности агрокультур происходило при содержании в почве водорастворимого фтора в 12,5 мг/кг. Этот уровень рекомендуется авторами цитируемой работы в качестве ПДК в черноземах.

Одним из источников поступления фтора в сельскохозяйственные почвы является фосфогипс, который образуется при получении фосфорной кислоты (5 т на 1 т кислоты [360]) и состоит почти целиком из гипса, но, тем не менее, в большинстве случаев содержит элементы-примеси фосфорных руд, в том числе, фтор. Концентрации фтора в фосфогипсе достигают 0,12-0,31% и более [15, 61]. С фосфогипсом в почвы может поступать 15-80 кг/га фтора, из которых до 80% находится в усвояемой форме [61]. По данным Н.А. Гончарова и др. [67], доза фосфогипса в 7 т/га не приводила к накоплению водорастворимого фтора в незасоленной почве и в водах сбросного канала. Однако опасность аккумуляции соединений этого галогена возникает при вторичном засолении почв и усиливается с ростом степени засоления. Изучение фторидного загрязнения южных черноземов Дунай-Днестровской оросительной системы показало, что, несмотря на слабощелочную реакцию почв и относительную обогащенность их разными формами кальция, орошение и внесение фосфогипса приводило к росту количества активного фтора в почвах и лизиметрических водах [253]. При этом активность фтора в почвах, удобренных навозом, снижалась, что является аргументом в пользу необходимости применения повышенных доз органических удобрений на орошаемых черноземах.

Фосфогипс рекомендуют также для уменьшения токсичности Al в почвах. Установлено, что при добавлении фосфогипса в подпахотный слой почв агроудий почти весь Al связывается с фтором [235]. Предполагается, что снижение токсичности Al при внесении фосфогипса связано с образованием ионных пар с участием фтора и сульфат-ионов. Эксперименты показали, что при использовании 8 т/га фосфогипса в лизиметрических водах увеличивалось содержание многих поллютантов (включая фтор) и одновременно отмечалось снижение их запасов в ризосфере. При дозе в два раза меньше резких изменений в почвах и лизиметрических водах не обнаружено. Авторы цитируемой работы рекомендуют совместное использование смесей фосфогипса и извести.

На содержание фтора в почвах и растениях определенное влияние могут оказывать грунтовые воды, содержащие около 1 мг/л этого элемента и применяемые для орошения [17]. В условиях орошения не исключено поступление фтора с инфильтрующимися водами в грунтовые воды. Это приводит к активному накоплению его в нижних горизонтах почв. Например, в пахотных горизонтах

типичного чернозема содержание водорастворимого фтора было 1,4-1,8 мг/кг, вниз по профилю оно увеличивалось до 3,0-3,8 [277]. Авторы цитируемой работы также установили, что внесение фосфогипса и фосфорных удобрений способствовало увеличению содержания фтора в почве, но не приводило к его накоплению в свекле.

Дополнительными источниками фтора в агроландшафтах являются сельскохозяйственные отходы, пестициды, фумиганты, сточные и загрязненные речные воды, используемые для орошения и в животноводстве, нестандартные агромелиоранты, подготовленные на основе бытовых и промышленных отходов. Так, Н.Я. Трефилова и А.И. Ачкасов [254] установили, что фтор в повышенных количествах содержится в отходах птицефабрик и комплексов крупнорогатого скота. В отходах животноводства его содержания достигают 7 мг/кг [127]. Кормовые фосфаты содержат до 0,5% фтора [174]. В прошлые годы токсичные соединения фтора применялись для борьбы с грызунами, насекомыми, для пропитки древесных конструкций. Фтор входит в состав некоторых пестицидов (табл. 35).

Используемые в качестве агромелиорантов осадки городских сточных вод (ОСВ) также являются определенным источником поступления в агроландшафты фтора. В ОСВ промышленных городов в среднем содержится 450 мг/кг этого галогена [219]. По данным [99], уровни фтора в ОСВ различных городов мира колеблются от 2 до 740 мг/кг. В особых случаях, особенно при наличии соответствующих производств, сточные воды которых поступают в городскую канализацию, концентрации фтора в осадках могут быть очень высоки. Например, в ОСВ г. Саранска среднее содержание фтора составляет 3300 мг/кг (интервал 2400-4200 мг/кг) [297]. По данным А.И. Ачкасова [6], в ОСВ городов Московской области среднее содержание фтора изменялось от 240,2 (г. Подольск) до 2675,1 (г. Апрелевка) мг/кг.

В районах, расположенных ниже городов, фтор в агроландшафты может поступать с загрязненными речными водами, используемых для местного орошения. Даже в случае фоновых уровней фтора в водах в условиях непромывного режима возможно его накопление в почвах. Например, в Южно-Минусинской котловине с такими водами в почвы поступает порядка 0,1 кг/га в год фтора [225]. Основная масса последнего, концентрирующегося в почвах, связана с засолением и заболачиванием почв из-за инфильтрационных потерь воды из каналов. В Кокчетавской области (Казахстан) использование обогащенных фтором поверхностных вод для орошения способствовало его накоплению в пахотном горизонте почв и в слое 70-80 см, т. е. в горизонте не содержащим карбонатов (из-за постоянного подпитывания за счет капиллярной каймы грунтовых вод, расположенных на глубине 140 см и содержащих до 5,3 мг/л фтора) [16]. Применение сточных вод для орошения сельскохозяйственных угодий также является одним из источников поступления фтора в агроландшафты [229]. Авторы цитируемой работы, изучавшие эколого-агрохимическое значение фтора, вносимого со стоками Балаковского химкомбината, в качестве норматива рекомендуют уровень в 130 мг/л. При содержаниях фтора в стоках, не превышающих указанную концентрацию, возможно внесение сточных вод дождеванием без предварительной оценки (путем влагозарядковых поливов).

В донных отложениях малых рек агроландшафтов уровни содержания фтора в среднем в 1,5-3 раза, иногда в 5-7 раз, превышают его фоновые концентрации [296]. Повышенные концентрации этого элемента фиксируются и в речных водах сельскохозяйственных территорий (табл. 36). Данные факты, безусловно, в существенной мере обусловлены широким применением минеральных удобрений в земледелии и некоторых соединений фтора в животноводстве.

Таблица 35. Фторсодержащие пестициды [188]

Название		Формула	Характеристика	Нормативы
Препарат	Действующее вещество			
Циболт	Флуцитринат	$C_{26}H_{23}F_2NO_4$	Практически не растворим, высокотоксичен, устойчив	Запрещен к применению в СЗЗ рыб.-хоз. водоемов
Форс Карстэ	Тефлутрин	$C_{17}H_{14}ClF_7O_2$ $C_{23}H_{19}ClF_3NO_3$	То же То же	– Запрещен к применению в СЗЗ рыб.-хоз. водоемов
Глифтор	1,3-дифтор-пропанол-2	$C_3H_3F_2O$ $C_3H_6ClFO$	То же	ПДКв – 0,006 мг/л ПДКарз – 0,05 мг/м <sup>3</sup>
Эупарен	Дихлофлуанид	$C_9H_{11}Cl_2FN_2O_2S_2$	Практически не растворим	ОБУВарз – 1 мг/м <sup>3</sup> ОДКп – 0,2 мг/кг
Фюзилад	Флуазифопбутил	$C_{19}H_{20}F_3NO_4$	Средне растворим, устойчив, умеренно токсичен	ОБУВврх – 0,04 мг/л
Шторм	Флокумафен	$C_{33}H_{25}F_3O_4$	Плохо растворим, устойчив, практически нелетуч, избирательно токсичен	–
Флекс	Фомесафен	$C_{15}H_{10}ClF_3N_2O_6S$	Стабилен, растворим, умеренно токсичен	–
Которан	Флуометурон	$C_{10}H_{11}F_3NO_2$	Растворим, малотоксичен, стабилен	ПДКврх – 0,007 мг/л ПДКв – 0,3 мг/л ПДКарз – 5 мг/м <sup>3</sup>
Старане	Флуроксипир	$C_7H_5C_{12}FN_2O_3$	Умеренно растворим, умеренно токсичен	Запрещен к применению в СЗЗ рыб.-хоз. водоемов
Рейсер	Флуорохлоридон	$C_{12}H_{10}Cl_2F_3NO$	Растворим, умеренно токсичен	–
Панч	Флусилазол	$C_{16}H_{15}F_2N_3Si$	Практически не растворим, умеренно токсичен	–
Монкат	Флутоланил	$C_{17}H_{16}F_3NO$	Растворим, стабилен, малотоксичен	–
Импакт	Флутриафол	$C_{16}H_{13}F_2N_2O$	Слабо растворим, устойчив, умеренно токсичен	Запрещен к применению в СЗЗ рыб.-хоз. водоемов
Флуфенноксурон		$C_{21}H_{11}ClF_6N_2O_3$	Слабо растворим, устойчив, умеренно токсичен	–
МАВ-РИК	Флювалинат	$C_{26}H_{22}N_2O_3ClF_3$	Практически не растворим, устойчив, умеренно токсичен, высокотоксичен для рыб	–
Димилин	Дифлубензурон	$C_{14}H_9ClF_2N_2O_2$	Растворим, умеренно токсичен, малоустойчив	ПДКврх – 0,004 мг/л
БЛАЗЕР 2С	Ацифлуорфен	$C_{14}H_6ClF_6NNaO_5$	Хорошо растворим, умеренно токсичен	Запрещен к применению в СЗЗ рыб.-хоз. водоемов
ЗЕЛЛЕК	Галоксифол-этоксипил	$C_{19}H_{19}ClFNO_5$	Плохо растворим, умеренно токсичен	–
СУФ-ФИКСБВ	Фламироп-изопропил	$C_{19}H_{19}ClFNO_3$	Растворим, умеренно токсичен	–
Томилон	Тетрафлуорон	$C_{11}H_{12}F_4N_2O_2$	Нерастворим, умеренно токсичен	ОБУВв – 0,05 мг/л ОБУВарз – 2,0 мг/м <sup>3</sup>
ТРЕФ-ЛАН	Трифлуралин	$C_{13}H_{16}F_3N_3O_4$	Слабо растворим, умеренно токсичен	ПДКврх – 0,0003 мг/л ПДКв – 1,0 мг/л ОДКп – 0,1 мг/кг ПДКарз – 3,0 мг/м <sup>3</sup>

Примечание. ПДКв – предельно допустимая концентрация в воде санитарно-бытового назначения; ПДКврх – то же, в воде водоемов рыбохозяйственного назначения; ПДКарз – то же, в воздухе рабочей зоны; ОБУВ – ориентировочно безопасный уровень воздействия; ОДКп – остаточное допустимое количество в почве.

Таблица 36. Фтор в водах малых рек сельскохозяйственных территорий, растворенные формы [296]

Характер территории	Общая минерализация, мг/л	F, мг/л
Интенсивное земледелие	545	0,6
Свиноводческий комплекс	612	0,4
Дачный поселок	531	0,4
Фоновый (лесной) водоток	432	0,2

### 5.5. Фтор в промышленно-урбанизированных районах

В промышленно-урбанизированных районах основными источниками фтора являются предприятия химической, резинотехнической, электронной и электротехнической промышленности, цветной и черной металлургии, машиностроения, по производству строительных материалов (кирпича, керамики и др.), стекла, фарфора, ядерного оружия и топлива, а также ТЭС, использующие ископаемое топливо, прежде всего, уголь. Фтор поступает в атмосферу в виде твердых ( $\text{NaF}$ ,  $\text{KF}$ ,  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ,  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ ,  $\text{CaF}_2$  и др.) и газообразных ( $\text{HF}$ ,  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  и др.) соединений. Потенциально крупные промышленные предприятия могут в течение суток выбрасывать в воздух до нескольких тысяч кг фтористых соединений в газовой и твердой фазе [182]. В свое время Р.Д. Габович [51] установил, что дождевые и снеговые воды городов отличаются повышенными концентрациями фтора. Так, дождевые воды в районе Киева содержали 0,05-0,198 мг/л, а на удалении от города в 15-25 км только лишь 0,03-0,07 мг/л. Аналогичное повышение отмечено и для талой снеговой воды в пределах города – до 0,45 мг/л. В водные объекты фтор поступает со сточными водами в растворенных и взвешенных формах. При этом около 50% фторидов, содержащихся в канализационных сточных водах, удаляются биологической очисткой и концентрируются в осадках сточных вод [56]. Фтор присутствует в различных отходах, утилизация которых сопровождается выделениями фтора в окружающую среду. Например, газовые выбросы мусоросжигательных установок содержат 1,1-1,6 ppm HF [216].

В густонаселенных районах концентрация фторидов в атмосфере составляют 2 мкг/м<sup>3</sup> и более [56]. Например, исследования распределения фторидов в атмосфере некоторых населенных пунктов США показали, что их концентрации колебались от 0,02 до 2 мкг/м<sup>3</sup>. Вблизи г. Дуйсбурга уровни фтора находились в пределах 0,5-3,8 мкг/м<sup>3</sup>. В непосредственной близости от предприятий, перерабатывающих фторсодержащее сырье, они могут быть еще более высокими. Содержание фтора в атмосферных аэрозолях в г. Милане достигало 2400 мг/кг; в Бельгии – 2940 мг/кг [216], в г. Пекине средние уровни аэрозольного фтора составляли 0,61 мкг/м<sup>3</sup> [326].

В некоторых районах Франции установлено достаточно высокое загрязнение речных систем и эстуариев фтором [344]. Так, в эстуарии Сены содержание взвешенных фторидов достигало 2000 мг/л. Общий уровень загрязнения фторидами рек Франции оценивался в 7 раз выше, чем в индустриальный период. В прибрежных водах Венецианской лагуны, испытывающей значительное техногенное воздействие, средняя концентрация фтора составляла  $1,79 \pm 0,10$  мг/л и превышала нормальные уровни для вод лагуны при заданной величине хлорности воды [306]. В водах бухты Палермо (Италия) практически по всей акватории концентрация фтора превышает 2,8 мкг/л, что обусловлено увеличенным поступлением этого элемента со сточными водами [331]. В водах р. Пензятки, принимающей ливневой сток завода по производству источников света и электролампового стекла (г. Саранск) уровни фтора (растворенные формы) достигали 19,86 мг/л [297].

Своеобразным источником загрязнения среды обитания, обусловленным деятельностью человека, является использование для питьевых, коммунально-бытовых и промышленных целей вод с повышенным содержанием фтора [51, 103, 130, 297]. Такие воды, как правило, извлекаются из глубоких горизонтов и активно вовлекаются в гидрологический цикл, что приводит к включению фтора в биогеохимические циклы, в большинстве случаев обуславливая возникновение сложнейших гигиенических и медико-биологических проблем и формируя техногенные фторовые биогеохимические районы, области, провинции.

### Криолитовые заводы

В атмосферных выбросах Южно-Уральского криолитового завода (ЮУКЗ), с 1953 г. функционирующего в г. Кувандык (Оренбургская обл.), содержатся частицы криолита, фтористый водород, фтористые Na, Al и Ca [31, 32]. Твердые отходы предприятия представляют собой отбросный гипс (содержащий 5% CaF<sub>2</sub>). Почвы в окрестностях завода отличаются высокими концентрациями фтора (табл. 37). В овощах и картофеле, выращиваемых на огородах жителями рабочего поселка (в 1,5-2 км к югу от завода), также содержатся повышенные уровни фтора. Местные жители используют загрязненную воду из р. Курганки для полива огородов, продуктивность которых низкая. По данным [Головкова, Сиволобова], в пределах санитарно-защитной зоны ЮУКЗ масса выпадения фтора достигала 100 кг/га, причем явное влияние его на окружающие территории прослеживалось до 30-50 км. Валовые содержания фтора в почвах в районе завода заметно превышали существующую ПДК.

Таблица 37. Фтор и мышьяк в почвах в зоне влияния Южно-Уральского криолитового завода, мг/кг [31]

Глубина, см	F	As
Разрез на пашне (питомник) в 1,5 км южнее завода		
0-20	2200	46
35-50	870	12
75-85	480	10
115-170	360	5
Целина, 3 км восточнее завода, лесополоса у подножия сопки		
0-1	1820	12
1-5	830	8
5-10	510	6
10-20	380	5
Сопка, верхняя треть склона, 2 км от завода на северо-запад		
0-1	1400	9
1-5	560	5
5-10	300	5
10-20	300	5

Исследования состояния снежного покрова, почв, сосновых и березовых насаждений в зоне влияния выбросов Полевского криолитового завода (г. Полевской, Свердловская обл.) позволили выделить (в определенной мере условно) зоны сильного, среднего и слабого техногенного загрязнения [7]. Особенности распределения подвижных и связанных форм фтора в лесных почвах под сосновыми и березовыми насаждениями описывались экспоненциальной убывающей функцией от расстояния до источника загрязнения. Установлено, что наибольшее количество фтор-иона аккумулируется в лесной подстилке, преимущественно во 2-м и 3-м подгоризонтах (табл. 38). Вниз по профилю содержание подвижных форм фтора резко снижается. Накоплению подвижных форм фтора в перегнойно-аккумулятивном горизонте А1 способствует анионно-обменный характер сорбции фтор- и гидроксил-ионов, а также подкисление почвы гуминовыми кислотами. В элювиальном горизонте повышение количества фтор-иона связано с оподзоливанием почвы, одним из признаков которого является вынос ионов Ca и Mg в нижние горизонты. Характер ответных реакций почв на поступление фтора проявляется в изменении кислотно-щелочных свойств лесной подстилки и почв (повышение рН<sub>KCl</sub>), а также в изменении состава и свойств почвенно-поглощающего комплекса. Под влиянием фторида Na происходит интенсивный вынос органо-минеральных компонентов из перегнойно-аккумулятивного горизонта почв, преимущественно в виде гуматов Na. С этим явлением сопряжено вымывание Fe в коллоидной форме и Mn в растворенной, а также прослеживается

связь в интенсивности ответных реакций почв на воздействие поллютанта с почвенно-геохимическими условиями, определяющими прочность закрепления фтор-иона и гумуса. Установлены также изменения видового состава травянистой растительности, почвенных микроорганизмов и ферментативной активности лесной подстилки, которые наиболее сильно проявлены в ближних к источнику загрязнения зонах.

Таблица 38. Накопление фтора в зоне влияния криолитового завода, мг/кг [7]

Объект исследований	Расстояние от завода, км					
	1,5-2,5	3,5-4,0	4,5	7,5	15	26-30
Снежный покров (март), кг/га	2,5	1,2	0,5	0,5	0,4	0,08
Почва (весна):						
А0'	231,4	183,3	151,7	92,0	36,7	6,2
А0'' - А0'''	1158,3	620,2	251,3	366,6	16,3	13,0
А1	366,6	27,1	23,4	6,3	7,5	7,3
Хвоя второго года жизни:						
весна	395,0	74,7	23,3	12,8	12,6	12,9
лето	52,7	46,6	10,2	10,2	12,3	–
осень	136,6	33,7	23,6	12,0	10,0	–
Лист березы:						
лето	111,6	–	70,2	18,8	–	10,0
осень	151,7	–	72,7	27,0	–	17,7
Кора сосны (лето)	1300,0	1032,0	344,5	162,5	29,0	9,2
Вейник наземный (лето)	162,5	33,2	23,1	20,7	18,3	0,7
Сныть обыкновенная (лето)	–	30,00	23,1	20,5	16,3	6,8

В зависимости от зоны загрязнения и накопления фтора выявлены в разной степени выраженные повреждения древостоя сосны и березы. В частности, установлен некроз (побурение) края листа березы и кончиков хвои старших возрастов на дальних (15-26 км), а молодой (двух- и однолетней) – на ближних (до 4 км) расстояниях от завода. В зонах среднего (7,5-15 км) и, особенно, сильного загрязнения (1,5-4 км) увеличивается степень и доля некротизированной (побуревшей) части листа березы и хвои, сокращается продолжительность жизни последней. Так, доля пораженной хвои 2-го года жизни от общего числа хвоинок в 26 км от завода составляла 39,7%, в 15 км – 40,9%, в 7,5 км – 60,5%, в 4,5 км – 63,1%, в 3,5 км – 64,5%, в 1,5 км – 99,8%. Степень поражения хвои (длина ее с некрозом к общей длине хвоинки) соответственно составляла 5,3; 9,6; 15,5; 21,6% 21,8 и 23,3%. Продолжительность жизни хвои сокращается от 4 лет в 15 км от завода до 3 лет в 4,5 км и до 1,5 лет в 1,5 км. Это приводит к разрежению крон, увеличению числа суховершинных, сухостойных и фаутных деревьев, снижению их прироста по высоте и диаметру в зонах среднего и особенно сильного загрязнения. Так, высота деревьев сосны одинакового возраста в 26 км от завода составляла в среднем 9,6 м, в 7,5 км – 8,7 км, диаметр соответственно 12,1 и 8,3 см. Физиолого-биохимические исследования хвои разных возрастов сосны показали изменения в ней метаболических процессов, наиболее выраженные в ближней к заводу зоне. В частности, при высоком накоплении фтор-иона в хвое значительно возрастает уровень суммарных, полярных липидов, повышается свободных жирных кислот и малонового диальдегида, изменяется жирнокислотный состав липидов в ряду короткоцепочных и длинноцепочных жирных кислот; отмечаются первичные механизмы повреждения генетической системы, ассимиляционных и репродуктивных органов соснового древостоя.

По данным [182], содержания фтора в сточных водах криолитовых заводов колеблются в пределах 2-3 г/л, что многократно превышает его фоновые уровни в природных водах.

## Заводы по производству алюминия

В алюминиевой промышленности фтор используется в виде криолита и фтористого алюминия. В процессе электролитического получения алюминия электролиз осуществляется в расплаве оксида алюминия и криолита при температуре, превышающей точку плавления алюминия (658°C) [22]. Требуемый состав электролита поддерживается за счет добавок солей фтора, криолита и фторида алюминия, поскольку в ходе электролиза имеются потери фтора из-за термодиссоциации криолита на его основные составляющие – фториды Na и Al, которые частично испаряются. В данном производственном процессе происходит выброс многих соединений фтора, включая твердые фториды, гидрофторид, а также газообразные соединения фтора. Количество выбрасываемых в атмосферу соединений фтора зависит в основном от типа электролизера и анодов. Удельный выброс соединений фтора на предприятиях, не принимающих мер к снижению выбросов, может достигать 12-20 кг на 1 т полученного алюминия. При наличии наиболее современных мероприятий коэффициент выброса соединений фтора можно снизить до 1-2 кг на 1 т алюминия. По данным [170], при производстве 1 т алюминия в атмосферу выбрасывается от 5-18 кг до 20-40 кг фтора. По данным [Бегунов и др., 2000], использование на российских заводах слабопрокаленного импортного глинозема обуславливает выделение в атмосферу от 8 до 19 кг HF на 1 т полученного алюминия. Обычно при электролизе применяют два вида электродов [22]: вертикальная или горизонтальная компоновка анодов Сюдерберга и предварительно спеченные аноды. Последние предпочтительны для уменьшения F-содержащих выбросов. Вторичным источником выбросов соединений фтора может быть процесс обработки анодной пены, содержащей в среднем 35-36% фтора и состоящей в основном из криолита, существенно загрязненного углеродом анодного материала. Ее освобождают от углерода и возвращают в производственный цикл. Если регенерацию осуществляют путем выжигания углерода в открытых реакторах, то в атмосферу выделяются гидрофторид и фторид алюминия. Различные отходы электролитического производства алюминия (с которыми теряется около 80% фтора от общего его расхода) – газы организованного отсоса, пыль и шлам газоочистки, электролитная пена, отработанная футеровка электролизеров – нередко используются в качестве вторичных источников получения криолита [95].

В процессе электролитического производства алюминия воздушная среда производственных помещений загрязняется газообразным HF (его доля от общего количества выбросов составляет 33-35%) и твердыми фторидами (табл. 39), убывающая токсичность которых выглядит так [264]:  $\text{NaF} > \text{Na}_3\text{AlF}_6 > \text{AlF}_3 > \text{AlOF}$ .

Таблица 39. Концентрация фтористых соединений в воздухе рабочей зоны плавикошпатовых комбинатов, криолитовых и алюминиевых заводов [230]

Производство	Суммарные концентрации фтористых соединений, мг/м <sup>3</sup>	
	разовые	среднесменные
Открытая добыча флюорита	0,02-2,48	0,21-1,32
Подземная добыча флюорита	0,01-8,40	0,69-1,70
Обогатительные фабрики	0,90-397,5	1,40-205,68
Производство фтористых солей	0,31-2,39	0,54-1,48
Производство плавиковой кислоты	0,13-27,53	0,43-8,09
Производство алюминия	0,24-43,07	0,40-8,06

Среди солей фтористоводородной кислоты 40-50% составляет NaF [75]. В районе крупных алюминиевых заводов на значительном расстоянии (до 18 км) концентрации фтора в воздухе находятся в пределах 0,98-5 мкг/м<sup>3</sup> [182]. На одном из заводов французской фирмы «Пешине» выбросы

фтора в 1970 г. составляли 1670 т, что вызвало резкое ухудшение экологической ситуации в департаменте Савойя [359]. Пострадали леса, пчелы, наблюдался падеж молочного скота. Использование новых технологий позволило приблизиться к нормам США, где на 1 т получаемого алюминия используют 600-650 г фтора. Уже в 1979 г. выбросы фтора составили 600 т, в 1990 г. снизились до 80 т в год. По данным [159], в зоне влияния Уральского алюминиевого завода поставка фтора со снегом составляла 17700 г/га, тогда как в пределах фонового участка всего лишь 73 г/г. В воздухе вокруг заводов по выплавке алюминия частицы фторидов имеют размеры от 0,1 до ~ 10 мкм [56].

Анализ атмосферных выпадений в зонах влияния Братского, Краснотурьинского и Новокузнецкого алюминиевых заводов показал, что до 80% осаждающегося фтора находится в виде хорошо растворимых в воде соединений [169]. Плотность выпадений уменьшалась с удалением от источника и определялась количеством и составом отходящих пылегазовых выбросов и направлением ветра. Так, средняя плотность выпадений фторидов в районе Братского завода на расстоянии 1-3 км достигала 70-140 кг/км<sup>2</sup>/мес, в 3-5 км – 60-105, в 5-7 км – 51-87, 11-13 км – 21-40 кг/км<sup>2</sup>/мес. В районе Краснотурьинского завода плотность выпадения фторидов на расстоянии в 1 км составляла 260 кг/км<sup>2</sup>/мес, в 2 км – 100, 3 км – 60, 5 км – 50, 10 км – 22, 16 км – 14, 30 км – 12 кг/км<sup>2</sup>/мес. Плотность выпадений в чистых районах не превышала 2 кг/км<sup>2</sup>/мес. Накопление фтора в выпадениях и почвах обусловлено в основном аэрозольной составляющей выбросов. В зоне радиусом 15 км от заводов обычно осаждается не более 15% общего количества фтора, поступившего в атмосферу с дымовыми выбросами. Мелкодисперсные и газообразные соединения фтора могут переноситься на расстояния свыше 50 км, что приводит к повреждению и гибели чувствительных видов растений на площадях в десятки тысяч гектар. В 3-км зоне влияния Братского завода интенсивность выпадения фтора на земную поверхность составляла 70-140 кг/км<sup>2</sup> в месяц, а на расстоянии в 9-11 км – 30-47 (при фоновом значении примерно 2 кг). Зона влияния завода четко прослеживалась до 50 км, где плотность выпадений оценивалась в 7 кг/км<sup>2</sup> в месяц. Важнейшим следствием является контрастное (в сравнении с фоном) увеличение валовых концентраций фтора в верхнем горизонте почв. Принципиальная особенность техногенных педохимических аномалий фтора проявляется в резком увеличении абсолютных и относительных концентраций водорастворимых форм фтора. Зона влияния одного из алюминиевых заводов на распределение фтора в почвах прослеживалась более чем на 30 км [170]. В районе Братского алюминиевого завода в снеговой воде концентрации фтора достигали 70 мг/л, причем в катионно-анионном составе такой воды он выступал как основной макрокомпонент, составляя до 41 экв% от суммы ионов [76]. Это отражалось в формировании редких в природе фторидно-натриевых вод с минерализацией до 143,6 мг/л. В зоне влияния лесопромышленного комплекса и ТЭЦ содержания фтора в снеговой воде были уже на порядок ниже (6,5 мг/л). Фоновые снеговые воды характеризовались гидрокарбонатно-кальциевым составом с минерализацией 4,6 мг/л и концентрацией фтора 0,03 мг/л. В пыли, осаждаемой в снег, вблизи техногенных источников уровни фтора составляли 0,3-0,6%.

На территории Южно-Минусинской котловины плановые выбросы фтора Саянским алюминиевым заводом (САЗ) оценивались в 1989-1991 гг. по газообразным соединениям в  $9 \times 10^4 - 1 \times 10^5$  кг, по «плохо растворимым» фторидам – в  $1,8-1,9 \times 10^5$  кг [224, 226]. В почвах в зоне воздействия указанного завода наряду с возрастанием количества фтора в верхней (до 5 см) части профиля почв наблюдается изменение геохимических факторов, способствующих его накоплению. Увеличение содержания общего фтора в почвах отмечается на расстоянии до 6 км от завода. Прослеживается увеличение доли водорастворимых и щелочнорастворимых форм фтора и снижение доли в общем содержании фтора его кислотно-растворимых форм. Это может быть связано прежде всего с посту-

плением в почвы значительных количеств техногенных веществ, содержащих алюминий, и с уменьшением роли кальция в накоплении фтора. Значительное увеличение уровня водорастворимого фтора и уменьшение величин потенциальной буферной способности почв по отношению к фтору свидетельствуют о его повышении миграционной способности. По Е.М. Любцовой [148], в зонах загрязнения заметно возрастает роль эоловой миграции твердого вещества (пыли) в распространении фтора, что во многом определяется активностью процесса дефляции почв. Так, в районах, близких к САЗ, уровни содержания фтора в эоловом материале (эоловая «коса» в 3 км от завода) достигали 2019 мг/кг (изменяясь в пределах 287,3-2019 мг/кг). По данным [136], максимальные уровни валового (до 2200 мг/кг) и растворимого (до 85 мг/кг) фтора в почвах в зоне влияния алюминиевого завода (Юж. Сибирь) наблюдались в радиусе 2 км в дернине и гумусовых горизонтах наветренных склонов увалов. Установлено, что характер распределения фтора в почвах и степень его подвижности зависят от почвенно-геохимических условий (окислительно-восстановительных, кислотно-щелочных, сорбционных и хемосорбционных), а также от положения почв в системе элементарных ландшафтов. Показательно, что в г. Иркутске и его окрестностях характерной особенностью является многолетняя устойчивость аномалий фтора в снежном покрове [289]. В лекарственном сырье из окрестностей алюминиевого завода уровни фтора достигали 260 мг/кг сухой массы, тогда как в «нормальных» условиях находились в среднем в пределах 1-2 мг/кг [105].

В центральной части Индии фтор поступает в атмосферу от природных и техногенных источников, в том числе от пыления почвы, сжигания угля, выплавки алюминия и др. [316]. Здесь ежегодно с жидкими осадками выпадало 54,8-483 кг/км<sup>2</sup>, с аэрозолями – 105-503,3 кг/км<sup>2</sup> фтора. Наибольшее выпадение с аэрозолями наблюдалось зимой. Особенно высокие уровни выпадений обоих видов наблюдались в районе Корба (почти в 5 раз больше, чем в других местах). Авторы считают, что Корба, где расположен алюминиевый завод, является одним из наиболее загрязненных фтором районов мира.

Как правило, почвы в районе алюминиевых заводов отличаются высокими концентрациями фтора, особенно водорастворимого, не уступая зонам влияния суперфосфатных заводов (табл. 40). Показательно, что в зонах влияния практически всех указанных в табл. 40 источников загрязнения содержания валового и водорастворимого фтора заметно превышают нормативные содержания.

Таблица 40. Максимальное содержание фтора в почвах в районе промышленных предприятий, мг/кг [169]

Пункт	Общий фтор	Водорастворимый фтор	pH
Алюминиевые заводы			
Братск	2400	115	8
Красноурьинск	1150	280	6,9
Новокузнецк	2050	320	8
Волгоград	1950	145	7,7
Ереван	1170	70	8
Турсун-Заде	690	19	8,1
Суперфосфатные заводы			
Коканд	1200	19	8,2
Самарканд	2200	20	8
Джамбул	2000	34	8,2
Ревда	830	34	3
Металлургические заводы			
Новокузнецк	1100	40	8,3
Нормативное содержание [Санитарные нормы]			
Допустимое	<500	<10	–
Критическое	500-800	10-30	–
Недопустимое	> 800	>30	–
Фон	300	1,5	–

В сточных водах алюминиевых заводов содержания фтора колеблются в пределах 10-190 мг/л [182], что многократно превышает его типичные концентрации в природных водах и обуславливает загрязнение водных объектов этим элементом. Так, в зоне влияния алюминиевого завода, расположенного на западе Норвегии, где уже в течение 40 лет фиксируется загрязнение среды обитания фтором, уровни последнего в поверхностных водах в 10 раз превышали фон на расстояние до 5 км от источника [364]. В сточных водах завода по производству вторичного алюминия средняя концентрация растворенного фтора достигала 1,84 мг/л (максимальная – 3,6); поверхностный дождевой сток с территории завода содержал в среднем 0,68 мг/л растворенного фтора (максимально – 0,8). В донных отложениях водотока, принимающего стоки указанного завода, уровни фтора в среднем в 3 раза превышали его кларк (Янин, 1985). В районе Новокузнецкого алюминиевого завода максимальные содержания фтора в поверхностных водах составляли 750-1100 мг/л, в подземных водах – 118,6 мг/л [149]. Протяженность ореола распространения загрязненных вод достигала 30-500 м, а концентрации элемента снижались до 1,5 мг/л.

### *Химическая промышленность*

Заметной эмиссией фтора в окружающую среду характеризуется производство фтористоводородной кислоты. Как правило, ее получают при сернокислотном разложении фторида кальция (природного флюорита), в ходе которого образуется сульфат кальция, а выход гидрофторида составляет 85-90%, который затем поглощают водой, в результате чего получают разбавленную фтористоводородную кислоту, концентрируемую отгонкой [22]. Газ со стадии разложения обычно содержит 70-75% гидрофторида (по объему). Пыль отделяют в циклоне, а газ поступает в скруббер с серной кислотой для удаления сернокислотного тумана, образовавшегося в ходе разложения флюорита. Отделение гидрофторида от этого очищенного газа осуществляют пропусканием его через серию поглощательных скрубберов. Гидрофторид, оставшийся непоглощенным, поступает с отходящими газами в атмосферу, а концентрация его в них зависит от эффективности поглощательной системы.

Повышенные концентрации фтора наблюдались в фильтрате снеговых вод в зоне влияния одного из горно-химических предприятий, расположенных в Приморье [283]. При этом отмечалась зона максимального загрязнения, в пределах которой концентрации фтора в снеговой воде достигали 1,77 мг/л, и зона повышенного загрязнения, где уровни галогена в снеговой воде составляли 0,44 мг/л; фоновое содержание его было всего лишь 0,02 мг/л. В районе Актюбинского химзавода наиболее высокие уровни валового (1850 мг/кг) и растворимого (73 мг/кг) фтора обнаружены в почвах вблизи отстойников [137]. Максимальные концентрации фтора в растениях (200-800 мг/кг) были характерны для ближней от завода зоны (0,1-0,5 км). Высокие концентрации фтора обнаружены также в почвах агрохозяйства (10-15 км от промзоны).

В урановой промышленности на обогатительных фабриках фторид урана перегоняют через каскады газодиффузионных ячеек, что не исключает его утечку [152].

Уровни  $\text{CaF}_2$  в фторангидрите – побочном продукте некоторых заводов химической промышленности – достигают 0,5-5% [15].

### *Металлургическая промышленность*

Использование плавикового шпата в качестве флюса на металлургических предприятиях обуславливает поступление фтора в окружающую среду, особенно при кислородно-конверторном спо-

собе производства стали. Обычно фтор в выбросах присутствует преимущественно в виде HF и в составе пыли (в основном в виде CaF<sub>2</sub>). При производстве сплавов цветных и редких металлов широко используются фторсодержащие фреоны, что не исключает эмиссию F-содержащих соединений в окружающую среду. В районе Западно-Сибирского и Кузнецкого металлургических заводов максимальная плотность выпадений фтора была на порядок ниже, чем вокруг алюминиевых заводов; как правило, она незначительно убывала с удалением от источников, изменяясь в зоне 0,5-15 км от 60 до 10 кг/км<sup>2</sup>/мес [169]. В зонах влияния прудов-шламонакопителей металлургического производства отмечено интенсивное загрязнение подземных вод фтором, концентрации которого достигали 1,3-3,6 мг/л [249]. Пыль и возгоны свинцово-цинкового производства содержат фтор в количестве 0,05-0,07% [15].

Интенсивные зоны техногенного загрязнения фтором отмечены в долине р. Варзоб (Центр. Таджикистан), где расположена Такобская обогатительная фабрика, производящая концентраты цинка и флюорита [150]. Уровни содержания фтора в речных водах превышали допустимую норму в 2-5 раз.

#### *Производство строительных материалов и стекла*

Концентрации фтора в цементной пыли относительно невелики и составляют 36-176 мг/кг, однако значительные по объему пылевые выбросы цементных заводов обуславливают формирование в их окрестностях зон загрязнения этим галогеном [212]. Тем не менее, как правило, интенсивность концентрирования фтора в почвах и растениях в зонах влияния предприятий по производству цемента обычно незначительна. Среди культурных растений наиболее активно концентрировал фтор укроп. По данным [242, 243], фтор в повышенных концентрациях присутствует в атмосферных выпадениях и почвах г. Коломны и г. Воскресенска, причем его относительно слабоинтенсивные техногенные аномалии фиксируются практически на всей территории поселений.

Определенный вклад в поступление фторидов в атмосферу вносят предприятия по производству кирпича, черепицы, керамики, с отходящими газами которых улетучивается 30-40% фтора (преимущественно в виде HF и SiF<sub>4</sub>), содержащегося в сырье.

В общем случае интенсивность влияния керамических, черепичных и кирпичных заводов на окружающую среду зависит от таких факторов, как содержание фтора в сырье, степень его выделения в атмосферу в ходе производственных процессов, объем производства, высота выбросов над поверхностью земли, температура и продолжительность обжига, минеральный тип используемого сырья, площади удельной поверхности и состава катионов, добавляемых в материал [311, 380]. На скорость выбросов влияет также удаление кристаллической воды из разрушающейся решетки минералов при достижении определенной высокой температуры. Добавление кальция способствует снижению выбросов фтора из монтмориллонита.

В большинстве случаев печи обжига кирпича служат незначительным источниками выбросов соединений фтора, главным образом гидрофторида и кремнефторидов [22]. Если сырьевые материалы содержат большие количества фторидов и меньшие щелочных соединений, то сера, входящая в состав нефтяного топлива, может создать кислотную атмосферу в процессе обжига кирпича, что приведет к некоторому увеличению выбросов гидрофторида и диоксида серы в атмосферу. Тем не менее, как правило, эти выбросы невелики и характеризуются концентрациями фтора от 30 до 300 ppm, так что их вредное воздействие ограничивается непосредственной близостью к источнику. Согласно [216], кирпичные заводы поставляют до 0,45 кг фтора на каждую тонну производимого

продукта. К. Корренс [123] приводит сведения о негативном воздействии фтора на растения и животных, поступающего в окружающую среду при обжиге глин с содержаниями этого элемента в 550 мг/кг.

Польские авторы изучили распределение фтора в пробах керамической глины, отобранных на 32 месторождениях Польши различного геологического возраста [381]. Содержание фтора в сырье изменялось от 330 до 1300 мг/кг (среднее 700 мг/кг). После обжига керамических глин при температуре 1200°C содержание фтора значительно уменьшается (в среднем до 100 мг/кг). Значительный уровень выбросов фтора при обжиге керамических изделий (1980 г. – 1,88 тыс. т, 1985 г. – 1,66 тыс. т, 1989 г. – 3,19 тыс. т) сравним с выбросами предприятий по производству алюминия и фосфорных удобрений, стекольной и лакокрасочной промышленности.

В процессе варки стекла и эмалей выделяется до 30% фтора, используемого в технологических процессах. Так, при производстве и полировании стекла происходит образование выбросов гидрофторида [22]. Соединения фтора применяют при производстве некоторых видов стекла либо в качестве осветлителя и ускорителя плавления обычных типов стекол, либо в качестве турбидиобразующего агента при выпуске непрозрачных стекол. При варке стекла в тигельных печах большая часть выбросов соединений фтора происходит во время собственно плавления, а в процессе осветления, выдерживания и обработки они много меньше. Следовательно, количество выбросов в ходе технологического процесса изменяется. При непрерывной варке в печах количество выбросов соединений фтора обычно постоянно. Величина выбросов вследствие возгонки соединений фтора зависит от продолжительности варки (растет с ее увеличением). Выбросы достигают 5-20% от загрузки фтора или турбидиобразующего агента при варке дымчатых стекол с использованием криолита, апатита, кремнефторида натрия. При полировании стекла его обрабатывают в ваннах, содержащих 6-12% фтористоводородной и 45-60% серной кислот, при этом часть фтористоводородной кислоты испаряется и выбрасывает вместе с кремнефторидом. Выделяющиеся соединения фтора обычно удаляются абсорбцией водой или водными щелочными растворами.

Фтор содержится в кислотных сточных водах химической полировки хрустальных изделий [8]. Авторы установили, что селективная очистка указанных стоков на заводе «Армхрусталь» обеспечивает утилизацию 102 т фтора в год и возврат в оборотную систему 145 тыс. м<sup>3</sup> воды в год. Важной операцией в процессе эмалирования является приготовление фритты, когда происходит интенсивный выброс пыли и фтора и его поступление в сточные воды [375].

#### *Добыча, переработка и сжигание ископаемого топлива*

Фтор содержится в углях и нефтях, поэтому добыча, переработка и сжигание этих видов сырья сопровождается его выделением в окружающую среду. Согласно Я.Э. Юдовичу и др. [293], среднее содержание фтора в каменном угле составляет 110±30 мг/кг, в бурых – 80±20 мг/кг. В некоторых богатых фосфором углях Индии и Австралии концентрации его превышают 200 мг/кг. Содержания фтора в углях США достигают 40-290 мг/кг, Японии – 180-480, в бурых углях быв. ГДР – 2-178 мг/кг, в Донбассе на отдельных участках они составляют 700 мг/кг [161], в коксующихся углях Печорского бассейна – 64-76 мг/кг, в рядовых энергетических – 95, в концентрате – 189 мг/кг. По мнению Я.Э. Юдовича и др. [293], в углях возможно присутствие трех форм фтора: фосфатного, терригенного и органического. Вопрос о присутствии аутигенного CaF<sub>2</sub> и о возможном его вкладе в валовое содержание фтора пока не ясен. Предполагается, что в высокозольных углях доминирует терригенный фтор, в высокофосфористых – фосфатный фтор, в обычных – органический. К. Кор-

ренс [123] считает, что фтор в углях присутствует в форме новообразованного фторапатита. В некоторых углях США обнаружено, что соединения фтора ассоциируют с минералами глин [162]. В подземных (попутных) водах основных угольных бассейнов и месторождений СССР концентрации фтора находятся в пределах 0,08-5 мг/л [162]. Ф.Я. Кобытов [124] отмечает, что углеводородное сырье (угли, горючие сланцы, графит, битумы, нефть, природный газ и торф) многих регионов (Урала, Зап. Сибири и др.) содержат высокие концентрации (до 1-5%) фтора в форме различных твердых, жидких и газообразных соединений, включая фторорганические. При этом наиболее высокие уровни фтора характерны для позднемезозойских рифтогенных месторождений, расположенных, как правило, в богатых фтором металлогенических провинциях (Забайкалье, Ср. Азия, Монголия и др.). Примерами являются многие месторождения угля и горючих сланцев (Коркинское, Ангренское, Грин-Ривер, Фушунь, Налайха и др.), содержащие весьма высокие концентрации фтора и сопутствующих ему элементов. Высокая фтороносность углей и других углеводородов обусловлена эндогенными факторами их образования и прежде всего генетической связью их месторождений с магматическими породами, обогащенными галогенами, углеродом и водородом. По происхождению такие месторождения углей, сланцев, нефти, газа и даже фтора в большей степени являются абиогенными, ибо их основное вещество формируется из глубинных фторуглеводородсодержащих флюидов.

Проблема фтора в углях как поллютанта впервые была обозначена еще в 1944 г. в Англии. Сейчас сжигание угля и нефти представляет собой один из существенных источников поставки фтора в среду обитания. При сгорании 1 т каменного угля в атмосферу выделяется от 80 до 300 г фтора. По данным В.Б. Козлова [111], поступление фтористых соединений при сжигании каменного угля составляет 0,05 г/квт/час, бурого угля – 0,11, мазута – 0,004 г/квт/час. Концентрации фтора в летучей золе углей могут находиться в пределах 12-200 мг/кг, в летучей золе, образующейся при сжигании нефти, они достигают 2 мг/кг [221]. Выбросы фтора от ТЭЦ в г. Москве составляли от 0,3 до 1,258 г в секунду, т. е. до 200 кг в сутки [216]. Его концентрации в летучей золе углей изменялись от 12 до 200 мг/кг, в золе от сжигания нефти – 2 мг/кг. При сжигании углей фтор поступает в окружающую среду с газовыми выбросами из труб и с золошлаковыми отходами из печей. По данным В.Г. Сараева [222], в Южно-Минусинской котловине при сжигании углей канско-Ачинского бассейна (с содержанием фтора от 12 до 878 мг/кг) ежегодно поступает до 300 кг/га фтора. Считается, что при сжигании углей фтор начинает переходить в газообразное состояние при температуре около 815°C, причем более 80% фтора улетучивается в атмосферу в виде газа. Содержание фтора в твердых аэрозолях и золе составляет 90-150 мг/кг. Температура в топках котельных обычно не превышает 500-600°C, поэтому происходит полное озоление углей и фтор не улетучивается. Годовая масса поступления газообразного фтора в почвы с выбросами Назаровской ТЭС оцениваются в  $1 \times 10^4$  кг/км<sup>2</sup>, что по сравнению с запасами его в почвах незначительно [222]. Уровни содержания фтора в золе с электрофильтров Братской ТЭЦ составляли 360-570 мг/кг, в золе из золоотвала – 190, в шлаке – 200 мг/кг [250]. Очень серьезные проблемы возникают в Китае в связи со сжиганием угля и интенсивным загрязнением среды фтором. В критических ситуациях это приводит к развитию флюороза у населения.

По данным В.К. Янчева [197], фтор активно выщелачивается из накопителей-золоотвалов, в результате чего формируются воды с содержанием 0,2-0,32 мг/л фтора. Извлечению фтора из золы способствуют повышенная минерализация вод, щелочная среда, высокие содержания натрия и калия. Разработка Нерюнгринского угольного разреза привела к обогащению фтором снеговой воды

[151]. В районе карьера уровни его составляют 0,17 (0,10-0,31) мг/л, в рядом расположенном поселке – 0,75 (0,63-0,98) мг/л, фон оценивается в 0,1 мг/л.

### *Использование геотермальных вод*

Интенсивное загрязнение окружающей среды фтором наблюдается в районах использования геотермальных вод, обогащенных этим элементом. Например, в Китае в таких районах поверхностные воды, почвы и сельскохозяйственные растения отличаются высокими концентрациями фтора, что в итоге привело к развитию флюороза зубов у местного населения [369]. Аналогичные явления, по-видимому, могут наблюдаться в районе геотермальных электростанций, деятельность которых сопровождается выносом на дневную поверхность сравнительно больших количеств фтора (табл. 41).

Таблица 41. Количество фтора, выносимого на дневную поверхность при работе некоторых ГеоТЭС, мощностью 100 МВт/год (Ellis, 1978; Кононов, 1983 [118])

ГеоТЭС	Страна	Фтор, т/год
Серра Прието	Мексика	40
Вайракей	Новая Зеландия	200
Брод Ленде	Новая Зеландия	200
Крабла	Исландия	120
Паужетка	Россия	200

Известно, что термальные воды используются в системах теплоснабжения и горячего водоснабжения, например, в городах Черкесск, Махачкала, Зугдиди и др. [93], что не исключает вероятности попадания фтора в организм человека при использовании таких вод в быту.

### 5.6. Фторпроизводные углеводов

С галогенпроизводными углеводов связывают такие экологические проблемы современности, как озоновый кризис и, в определенной степени, парниковый эффект (потепление климата). Непосредственно фтор не является прямым участником разрушения озонового слоя Земли. Однако без него было бы невозможно существование «озоноопасных» и «парниковых» хлорфторуглеродных (ХФУ) и хлорфторуглеводородных (ХФУВ) соединений (газов), среди которых важную роль играют так называемые фреоны, в свое время нашедших широкое применение в качестве хладагентов в холодильной технике и устройствах кондиционирования, в других областях техники и хозяйства. Например, в конце 1980-х гг. ежегодное потребление ХФУ в странах ЕЭС составляло 150-200 тыс. т [327]. По сведениям [372], в странах ЕЭС ежегодно производилось 450 тыс. т ХФУВ, в других странах мира – 1,1 млн. т.

ХФУ открыл химик фирмы «Дженерал Моторс» Т. Мигдли (младший), который в апреле 1930 г. на конференции Американского химического общества сделал сообщение о своем открытии: «Фторорганические соединения как новые хладагенты (сжижающиеся газы для холодильных устройств)» [97]. Они сразу же были освоены промышленностью (вместо аммиака и диоксида серы). Уже в августе 1930 г. была основана фирма «Кинетик Кемикелз», совместное предприятие фирмы «Дюпон» (51%) и «Дженерал Электрик» (49%), которое с 1931 г. приступило к выпуску фреона-12 ( $\text{CCl}_2\text{F}_2$ ) и фреона-11 ( $\text{CCl}_3\text{F}$ ). Эти соединения, обладающие низкой токсичностью, стали широко применяться как хладагенты, вспенивающие агенты, пропелленты и т. д. (табл. 42). Интересно, что

тот же Т. Мигдли «придумал» тетраэтилсвинец как добавку к бензину для увеличения его октанового числа.

Таблица 42. Производство наиболее распространенных ХФУ, тыс. т [97]

Год	F-11	F-12	F-22	Итого
1970	238	321	56	618
1973	344	417	76	837
1976	336	406	93	835

В так называемом озоновом кризисе следует различать проблему стратосферного озона и проблему тропосферного озона. В первом случае уменьшение количества озона грозит далеко идущими последствиями, во втором случае, наоборот, опасность представляет именно рост количества озона. Озон в высоких концентрациях ядовит для людей, животных и растений; вдыхание воздуха с концентрацией озона 0,002-0,02 мг/л вызывает раздражение дыхательных путей, кашель, рвоту, головокружение, усталость. В присутствии оксидов азота токсичность озона увеличивается в 20 раз [271].

В 1973 г. Ш. Роулэнд и М. Молина обнаружили, что ХФУ могут разрушать озон в стратосфере [209]. Американские исследователи утверждали, что если сегодняшнее производство промышленности перхлорфторуглеводородов будет по-прежнему расти на 10% ежегодно хотя бы до 1990 г. и потом остановится, то все равно к 1995 г. количество озона уменьшится уже на 10%, а к 2059 г. может уменьшиться на 50%. Это приведет к резкому увеличению числа больных раком кожи; возможны резкие климатические сдвиги в результате падения температуры в стратосфере (по оценкам врачей, уменьшение содержания озона в атмосфере на 1 % ведет к росту числа заболеваний раком кожи на 2,3%). Согласно предложенной гипотезе, молекулы ХФУ способны, не разлагаясь, достигать верхних слоев атмосферы и там под влиянием ультрафиолета распадаться с отщеплением атомов хлора, которые взаимодействуют с молекулами озона по реакции:  $Cl + O_3 = ClO + O_2$  и  $ClO + O + Cl + O_2$  с суммарным результатом  $O + O_3 = 2O_2$ . Кроме хлорного цикла разрушения озона уже были известны идущие в атмосфере азотный и водородный фотохимические циклы, т. е. каталитические циклы разрушения озона при участии оксидов азота и многих водородсодержащих соединений. Источниками этих веществ являются как природные, так и техногенные процессы, обуславливающие поступление в атмосферу оксидов азота, паров воды, метана и др. Однако предполагается, что именно хлорный цикл разрушения озона представляет наибольшую опасность для жизни озонового слоя. В ХФУ все, а в ХФУВ не все атомы водорода замещены атомами хлора и (или) фтора. Поэтому ХФУВ участвуют в реакции с радикалом гидроксила и распадаются, выделяя атомы хлора, разрушающие озон во всей атмосфере, а не только в стратосфере (т. е., в какой-то степени играют определенную положительную роль, уничтожая «техногенный» озон в тропосфере). ХФУ разрушаются лишь в стратосфере под действием ультрафиолетового излучения Солнца, воздействующего и на ХФУВ. Поэтому разрушение первых происходит медленнее, время пребывания их в атмосфере составляет десятки и сотни лет, тогда как вторые существуют 10-20 лет и в принципе менее опасны для озонового слоя.

Производство и применение фреонов сопровождается выделением готового продукта и содержащих его веществ в атмосферу [145]. Особенно существенен был вклад ХФУ, используемых в качестве пропеллентов в аэрозольных упаковках, системах кондиционирования воздуха, холодильниках, средствах химической чистки. По расчетам, около 85% производимых фреонов поступает в атмосферу в течение года [50]. Предполагается, что 95% суммарной продукции фреонов с начала их изготовления попало в окружающую среду. До недавних пор 40% фреонов в США и 30% в Зап. Ев-

ропе производятся для морозильных установок и кондиционеров [64]. В передвижных кондиционерах (главным образом, в автомобилях) сейчас задействовано порядка 56500 т фреонов – это 28% всего количества их в США, или 13% мирового производства (оно составляло более 434 тыс. т, 380 тыс. т из которых приходилось на долю США). В домашних холодильниках используется всего 3800 т фреонов. По оценке [358], порядка 56% всех фреонов, попадающих в атмосферу, на рубеже 1990-х гг. было связано с применением растворителя фреон-113, широко использовавшегося в электронной, приборостроительной и электротехнической промышленности. Общий выброс ХФУ в атмосферу Земли в конце 1990-х гг. составлял 770 тыс. т [335]. Относительная объемная концентрация фреонов в атмосфере составляет 0,1-0,2 ppb; на высоте 1,5 км – порядка 137 ppt. По данным [335], в 1988 г. их средняя концентрация в атмосфере оценивалась в 34 ppt. По другим данным [64], средняя объемная концентрация ХФУ-11 в атмосфере составляет 280 ppt, ХФУ-12 – 484 ppt.

В «озоновой» проблеме много неясного, прежде всего в количественных оценках темпов снижения количества озона под влиянием ХФУ и ХФУВ. По некоторым прогнозам, к концу XXI в. истощение озонового слоя составит 15-18%. Есть данные о том, что колебания содержания озона во многом обусловлены естественными причинами, а его концентрации в целом до 2010 г. останутся в стратосфере практически без изменения, либо истощение к концу XXI в. составит только 2-4%. Основой для таких оптимистических прогнозов во многом послужило то, что в ряде стран – основных производителей фреонов – приняты меры по ограничению и даже полному запрещению применения их в бытовой химии.

Как правило, известные модели ожидаемого изменения общего количества озона строятся на основе прогнозов дальнейшего загрязнения атмосферы. А.Д. Данилова и И.Л. Кароль [77] отметили, что расхождения в предсказаниях на обозримое будущее по таким моделям достаточно велики в количественном плане, однако в качественном отношении практически все модели сходятся – в ближайшие десятилетия должно происходить уменьшение концентрации озона в стратосфере и, следовательно, падение его общего количества. Поэтому поиск озонобезопасных фреонов и жесткий контроль их применения представляются актуальными. В частности, почти безопасными для озона являются фторуглеродные и фторуглеводородные соединения, не содержащие атомов хлора и брома. Такие соединения начали использоваться в качестве заменителей озоноопасных фреонов [356, 383]. Средняя продолжительность жизни этих новых соединений в атмосфере составляет порядка 14 лет, тогда как средняя продолжительность жизни ХФУ в атмосфере составляет примерно 100 лет.

Парниковые газы – это газы, создающие в атмосфере экран, задерживающий инфракрасные лучи, которые в результате нагревают поверхность Земли и нижний слой атмосферы. Они присутствуют в атмосфере в незначительном количестве почти на всем протяжении истории Земли. Технологическая деятельность способствует повышенному поступлению указанных газов в атмосферу и приводит к росту их концентраций (табл. 43). В течение 13 лет в Ирландии, Орегоне, Барбадосе, Американском Самоа, Тасмании наблюдали за содержанием в атмосфере  $\text{CCl}_3\text{F}$  (фтортрихлорметан, фреон-11) и  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  (дифтордихлорметан, фреон-12). За 10 лет увеличение  $\text{CCl}_3\text{F}$  в нижней тропосфере в среднем составляло 9,2, а  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  – 17,3 ppt/год. С июля 1988 г. среднее увеличение этих газов снизилось до 7 и 15,7 ppt/год соответственно. Время их жизни оценивается в 44 и 180 лет. В 1990 г. глобальный выброс этих соединений соответственно составил  $(249 \pm 28) \cdot 10^6$  кг и  $(386 \pm 30) \cdot 10^6$  кг/год, что в сумме на  $21 \pm 5\%$  меньше, чем в 1986 г. [320]. В морской воде концентрация фреонов относительно постоянна и следы их находили в северо-восточной части Атлантического океана даже на глубине 1000 м. Они также (ХФУ-11) присутствуют в верхней части слоя промежуточных вод

Охотского моря, причем их наибольшие концентрации наблюдались на шельфе о. Сахалин и в южной части Курильской глубоководной котловины [3]. В районах размещения предприятий по производству или использованию фреонов-11,-12,-21,-22 содержания их в атмосферном воздухе превышали норму на расстоянии до 2 км от источника зимой и до 1 км летом [133].

Таблица 43. Темпы роста важнейших парниковых газов в атмосфере с 1975 по 1985 г. (по В. Раманатхану)

Газ	Наблюдавшиеся темпы, %
CO <sub>2</sub>	4,6
CH <sub>4</sub>	11,0
N <sub>2</sub> O	3,5
ХФУ-11 (CFCl <sub>3</sub> )	103,0
ХФУ-12 (CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	101,0
CH <sub>3</sub> CCl	155,0
CCl <sub>4</sub>	24,0

Примечание. К парниковым газам относятся также водяной пар, озон, другие ХФУ и ХФУВ и др., а также аэрозоли, роль которых противоречива и до конца еще не выяснена.

Парниковый эффект, как известно, предсказал в 1896 г. С. Аррениус. Примерно до 1910 г. климатические станции показывали некоторое падение температуры; до 1940 г. – отмечалось ее повышение; до 1977 г. – понижение. Современные прогнозы парникового эффекта связаны с периодом 1978-1990 гг., когда средняя глобальная температура поднялась на 0,3°C. Наиболее показательной считается температура средней тропосферы, которую систематически измеряют с 1979 г. [319]. Считается, что средняя глобальная температура воздуха, составлявшая в 1890 г. 14,5°C, к 1980 г. поднялась до 15,2°C [166]. По прогнозам, в период между 2030 и 2050 гг. средняя глобальная температура может стать на 1,5-4,5°C выше температуры последних десятилетий. Таким образом, ожидаемое потепление окажется в 5-10 раз интенсивнее потепления последнего столетия.

Считается, что в течение последнего десятилетия выбросы CO<sub>2</sub> составляли 55% влияния на радиационный баланс, вызываемого антропогенными парниковыми газами; ХФУ вносили около 24%, метан 15%, оксид азота и другие газы – 6% [91]. К 1990 г. около 61% рассчитанного радиационного воздействия приходилось на углекислый газ, 17% - на метан, 12% на ХФУ, 4% - на оксид азота и около 6% - на остальные [33]. Для того, чтобы сравнить влияние выбросов различных парниковых газов с учетом их среднего времени жизни в атмосфере У. Сигенталяр и Е. Сануэс разработали индекс потенциала глобального потепления (ПГП), который указывает радиационный эффект выброса 1 кг газа, проинтегрированный за период действия. Так, для периода в 100 лет значения ПГП, нормированный по величине для CO<sub>2</sub>, составляют: 21 для метана, 290 для оксида азота, несколько тысяч для ХФУ. Считается, что способность поглощать тепло у фреонов в 12-18 тыс. раз выше, чем у диоксида углерода [171].

Среди парниковых газов известны также фториды, например гексафторид серы, поступающий в атмосферу только из антропогенных источников. Исследования в Антарктиде и на Канарских островах показали, что по сравнению с 1970 г. концентрации этого газа возросли на два порядка и его среднее глобальное содержание в 1992 г. достигло 2,8 ppt. Скорость приращения составляет 8,6% в год. Период обмена между Северным и Южным полушариями равен 1,4 года. Расчеты показали, что к 2030 г. концентрация его увеличится до 20 ppt [343]. Исследования распределения SF<sub>6</sub> в атмосфере в районе Нью-Йорка показали (измерения проводились методом газовой хроматографии каждые 20 мин., осуществлено около 40 тыс. измерений в течение года), что уровни его во всех случаях превышали аналогичные для удаленных районов северного полушария [336]. Вредное воздействие SF<sub>6</sub> анализировалось путем оценки образования фторированных углеводородов (CFC) и их

влияния на формирование парникового эффекта и разрушение стратосферного озона [349]. Определены концентрации и скорости образования CFC и SF<sub>6</sub> с 1970 г. до настоящего времени. Показано, что относительный вклад SF<sub>6</sub> в парниковый эффект составляет менее 0,01%, а в разрушение стратосферного озона менее 10<sup>-7</sup>. Такие фторуглероды, как гидрофторуглероды, перфторуглероды, фторидуглероды, гексафторид, не регулируются Монреальским протоколом. Оценка их выбросов, проведенная в Нидерландах, показала, что без дополнительных природоохранных мер их выбросы с 878 т в 1990 г. возрастут до 6983 т в 2020 г. [340]. С учетом максимального контроля выбросов, рециркуляции и утилизации отходов выбросы могут быть снижены на 40-50%. Еще большее снижение выбросов можно ожидать при внедрении замкнутых циклов. Недавно в атмосфере был обнаружен новый газ с парниковым эффектом [374]. Он обладает большим потенциальным вредным воздействием, но в настоящее время его вклад в изменение климата планеты еще незначителен. Этот газ имеет формулу SF<sub>5</sub>CF<sub>3</sub>.

Необходимо отметить, что при электролитическом производстве алюминия в атмосферу способны выделяться CF<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> и другие фторуглеродные газы, способствующие возникновению парникового эффекта, удельная эмиссия которых, например, на алюминиевом заводе в г. Эссене (Германии) составляла 0,15 кг/т алюминия, а после принятия необходимых мер она уменьшилась до 0,04 кг на 1 т алюминия [337].

Американский исследователь Д. Линдзен считает, что глобальная температура Земли зависит главным образом от распределения поступающей солнечной энергии, а не от ее количества, причем перемены в атмосферной концентрации CO<sub>2</sub> на это не влияют [106]. Согласно гипотезе Миланковича, глобальные климатические изменения связаны с закономерными вариациями параметров земной орбиты, от которых зависит количество радиации, получаемой от Солнца. Исследователь выделяет три основных цикла: 22 тыс. лет, 41 тыс. и 100 тыс. лет. Их повторяемость соответствует движению оси вращения Земли и изменению ее орбиты вокруг Солнца. По-видимому, следует согласиться с А.И. Кренке [139], что суммарный радиационный (парниковый) эффект определяется сложным взаимодействием множества факторов, обуславливающих колебания и изменение климата. Среди них: а) факторы, определяющие поступление солнечной радиации к системе Земля-атмосфера; б) факторы, определяющие состав атмосферы; в) факторы подстилающей поверхности. Суммарный парниковый эффект указанных групп факторов сложен и до конца еще не ясен.

## 6. Эколого-биологические последствия загрязнения окружающей среды фтором

Техногенные источники поступления фтора в окружающую среду обуславливают формирование в различных ее компонентах зон загрязнения, что в конечном счете приводит к различным эколого-биологическим последствиям, как правило, негативного характера, с разной степенью интенсивности проявляющихся в природных экосистемах. Как отмечают О.Ф. Садыков и др. [217], имеющиеся данные позволяют говорить уже о глобальном характере загрязнения окружающей среды фтором, но данный факт, по мнению авторов цитируемой работы, до сих пор все еще недооценивается. Тем не менее в отдельных странах проблеме загрязнения фтором уделяется пристальное внимание. Например, в США фториды представляют 4-ю по значению группу поллютантов воздуха, негативно воздействующих на сельское хозяйство [88]. В Индии фтор в окружающей среде активно изучается с 1937 г., причем не только в связи с его гиперфторовыми биогеохимическими провинциями, но и в связи с техногенным загрязнением [368]. Автор цитируемой статьи также считает,

что загрязнение фтором имеет самые серьезные последствия для биосферы, причем, по его мнению, значимость этого феномена все еще не осознана.

### 6.1. Почвы и почвенная биота

Аэрогенные выпадения фтора приводят к накоплению его соединений в почвах и обуславливают вероятность их перехода в сопредельные компоненты окружающей среды. Пространственное распределение фтористых выпадений отражает интенсивность эмиссии этого элемента источниками поставки и, как правило, является функцией расстояния от последних и действия преобладающих ветров. Обычно при воздушной миграции фтора наибольшие его количества осаждаются в ближайшей к источнику зоне, в пределах которой он выпадает преимущественно в твердой фазе (в составе пыли и в виде  $\text{CaF}_2$ ). По мере удаления от источника поставки заметно преобладают его газообразные соединения, обладающие большей подвижностью и активностью. В общем случае масштабы и опасность загрязнения почв соединениями фтора в промышленных районах определяются [Моршина]: 1) величиной потока поллютанта, плотностью выпадений и радиусом зоны распространения фторидов вокруг источников выбросов; 2) уровнем и масштабом загрязнения почв; 2) негативным воздействием фторидов на растительность; 3) изменением физико-химических и других свойств почв в условиях фторидного загрязнения; 4) миграцией соединений фтора по профилям почв. Для характеристики почв фоновых и загрязненных районов рассматривают содержания: 1) общего фтора, 2) водорастворимого фтора (фтор, переходящий в водную вытяжку), 3) равновесного фтора (фтор, переходящий в раствор  $\text{CaCl}_2$  концентрацией 0,01 моль/л), 4) подвижного или активного фтора (фторид, извлекаемый анионообменной смолой).

Наиболее опасное последствие загрязнения почв фтором связано с изменением их свойств в результате химической активности фтористоводородной кислоты, которая образуется как из твердых, так и из газообразных соединений этого элемента. В почвах, сильно загрязненных фтором, происходит активное разрушение глинистых и других минералов кремнезема. Наблюдается деструкция гумусовых комплексов, проявляющаяся в заметном выщелачивании органического вещества из почвы, и происходит снижение ферментативной активности некоторых почвенных микроорганизмов. Увеличение количества легкорастворимых форм фтора в условиях загрязнения вызывает более интенсивную биоаккумуляцию почвенного фтора. Многочисленные данные свидетельствуют о том, что подвижность фтора особенно возрастает в кислых почвах, что обусловлено его способностью формировать комплексы с алюминием и наличием легкорастворимых фторидов. Подвижный в почвенном растворе фтор может контролировать активность  $\text{Al}^{3+}$  в почве. В частности, китайские исследователи изучали влияние чайных плантаций на кислотность почв [322]. Было установлено, что после закладки чайной плантации наблюдалось уменьшение величины pH почв. Причиной, по их мнению, является накопление алюминия и фтора в листьях чая, что приводит к повышению содержания обменного алюминия в почвах. При этом поступающие в почву с органическими остатками алюминий и фтор образуют Al-органические и Al-F-комплексные соединения. Содержание фтора в опавших листьях чая составляла 0,47-0,52 г/кг.

Установлена возможность образования высокотоксичных органических соединений фтора, которые могут синтезироваться как высшими растениями, так и микроорганизмами в различных почвенных условиях (Groth, 1975). Польские авторы [338] показали, что при длительном воздействии соединений фтора на минеральную часть почвы образуются новые минералы, в частности флюорит, веберит, флюэллит. Наиболее существенные изменения минерального состава почв про-

исходят вблизи источника загрязнения. Вокруг крупных алюминиевых заводов, расположенных в зонах нейтральных и кислых почв с малой буферной емкостью, отмечается смещение рН почв в щелочную область, обусловленное действием фторидом натрия [169]. Подщелачивание почв в районах размещения предприятий черной металлургии, связано как со щелочной реакцией атмосферных выпадений в этих районах, так и с действием фторидов. Установлено, что фториды в повышенной концентрации подавляют активность почвенных микроорганизмов, в результате чего происходит торможение процессов разложения органического вещества почвы [10].

По данным [363], фитотоксичность Al в почвах удается резко снизить с помощью фторидов путем ослабления активности  $Al^{3+}$  в результате образования Al-F-комплексов. Однако это может быть эффективным лишь при дозах фтора (вносимого в эксперименте) менее 80 мг/кг. При более высоких уровнях наблюдалось угнетение роста растений. При увеличении концентраций  $F^-$  общее содержание Al в почвенном растворе повышалось в результате образования Al-F-комплексов и перехода в раствор Al из твердой фазы для поддержания равновесия активности  $Al^{3+}$ . Авторы отмечают, что почва как среда для роста и активности корневой системы сильно отличается от почвенного раствора в связи с наличием алюминия в твердой фазе, поэтому возможности полного устранения фитотоксичности Al с помощью добавления фторидов проблематичны. В связи с этим особый интерес представляет совместное поведение Al и F в районах, испытывающих воздействие кислотных дождей, активизирующих миграционную способность Al, что несомненно будет оказывать влияние и на миграцию фтора. В свою очередь, есть сведения, свидетельствующие о том, что фториды, поступающие в почву, меняют в ней поведение целого ряда металлов [193, 371].

## 6.2. Растения

Считается, что растение поглощает фтор из атмосферного воздуха более эффективно, чем любой другой поллютант. Однако есть сведения, что скорость поглощения, например, HF растениями ниже, чем поглощение  $SO_2$ ,  $J_2$ ,  $O_3$ ,  $NO_2$  [275]. Тем не менее еще исследованиями А. Клайда Хилла и Джесси Х. Беннет [143] было показано, что многими растениями наиболее активно из атмосферы поглощается именно HF (табл. 44), что во многом обусловлено его активностью и высокой растворимостью в воде.

Таблица 44. Растворимость примесей в воде и скорость их поглощения пологом люцерны [143]

Компонент	Скорость поглощения, литр/мин/м <sup>2</sup>	Эквивалентная скорость аккумуляции, см/с	Растворимость при 20°C, см <sup>3</sup> газа/см <sup>3</sup> H <sub>2</sub> O
CO	0,0	0,0	0,02
NO	0,6	0,10	0,05
CO <sub>2</sub>	2,0	0,33	0,88
O <sub>3</sub>	10,0	1,67	0,26
Cl <sub>2</sub>	12,4	2,07	2,30
SO <sub>2</sub>	17,0	2,83	39,4
HF	22,6	3,77	446,00

Фтор активно концентрируется листьями растений. Газообразные и взвешенные в воздухе фториды откладываются на поверхности подвергающихся их воздействию растений, при этом газообразные фториды проникают в листья через отверстия устьиц. Поверхностные отложения могут удерживаться крепко и составлять свыше 60% общего содержания фтора в листья [56]. Хотя такие отложения обладают незначительной токсичностью для животных, они могут представлять опасность для травоядных животных. Фториды, проникающие во внутренние ткани листьев или откла-

дывающиеся на активных поверхностях, таких как рыльца, могут воздействовать на различные метаболические процессы и в результате этого оказывать влияние на внешний вид, рост или воспроизводство. Видимыми результатами токсического воздействия фтора и его соединений на растения являются хлороз, периферический некроз, деформирование листьев и уродство или аномальное развитие плодов. Никакие из этих симптомов не являются специфическими для фторидов.

Из почвы фториды поглощаются растениями путем пассивной диффузии, затем они переносятся в росток за счет транспирации. В умеренном климате и на большинстве почв количество фторидов, накапливающихся в растениях таким путем, невелико и среднее их содержание в листьях в незагрязненной атмосфере обычно меньше 10 мг F/кг сухой массы [56]. Некоторые виды растений накапливают высокие концентрации фтора в своих тканях, даже произрастая на почвах с относительно незначительными уровнями этого элемента в почвах, что, как полагают, возможно за счет образования комплекса с алюминием. Как уже отмечалось, наиболее известным из таких концентраторов является семейство чайных (*Theaceae*).

Фтористые соединения подавляют фотосинтез, замедляют рост и предрасполагают растения к повреждениям различными вредными насекомыми. Фтороводород снижает скорость транспирации и фотосинтетическую фиксацию  $\text{CO}_2$ , ослабляет синтез хлорофилла, влияет на метаболизм растений, способствует их преждевременному старению. У цветковых растений при воздействии высоких концентраций HF ( $> 0,00001$  об.%) уже через короткое время происходит отмирание участков листа [143]. Однако чаще, чем эти острые реакции, развивается хроническое повреждение при длительном воздействии более низких концентраций HF ( $0,0000001$ - $0,0000002$  об.%). Токсическое действие зависит от дозы, т. е. от произведения концентрации вредного вещества на длительность его воздействия. В зависимости от продолжительности воздействия фториды могут стимулировать или, наоборот, ингибировать дыхание растений. Постоянное воздействие приводит к биотически определяемым отклонениям в анатомической структуре древесины деревьев, влияет на темпы роста (замедление) и урожайность (снижение) многих видов растений. Фтороводород оказывает на растения острое и хроническое действие, проявляющееся прежде всего в поражении листьев – некроз листьев и хлороз листьев [50]. Обычно фториды вызывают краевые некрозы листьев или некрозы кончиков игл хвойных деревьев. Хлороз может распространяться между прожилок листьев. На выраженность реакции растений сильно влияют не только концентрация, продолжительность и частота экспозиций, но и относительная генетическая толерантность их к действию вещества и к каждому внешнему фактору. Критическими факторами являются температура и влажность воздуха, количество почвенной влаги, свет, обеспеченность питательными веществами, возраст тканей. Так, при внешних условиях, наиболее способствующих повреждению, на очень чувствительные виды растений могут отрицательно воздействовать такие низкие концентрации HF, как  $2 \text{ мкг/м}^3$  в течение 24 час.

Чувствительность разных видов растений к избыточным количествам фторидов в атмосфере существенно различается. Так, азалия и другие виды рода *Rhododendron* отличаются высокой чувствительностью к загрязнению воздуха, в том числе, соединениями фтора, и таким образом могут использоваться в качестве биоиндикатора [304]. Воздействие (в экспериментах) HF на растения гладиолусов вызывало в большинстве случаев некротические изменения вдоль кромки листа, которые существенно увеличивались при тяжелом поражении [318]. Многие хвойные отличаются повышенной чувствительностью в течение короткого периода роста хвои, но затем становятся значительно устойчивыми [56]. Аналогичной чувствительностью обладают многие однодольные, например гладиолусы и тюльпаны. Имеющиеся данные показывают, что видимые повреждения и влияние

на рост или урожай в значительной степени независимы друг от друга. Обычно повреждения невелики или их вовсе не бывает при воздействии на наиболее чувствительные виды фторидов в концентрации примерно  $0,2 \text{ мкг/м}^3$ . Большинство видов растений устойчивы к концентрациям фторидов во много раз более высоким. Есть сообщения, что у некоторых видов растений негативные эффекты воздействия фтора проявляются уже при концентрациях в  $20 \text{ мг/кг}$  сухой массы. Обычно фоновые уровни в листьях оцениваются в  $0,1\text{-}20 \text{ мг/кг}$  сухой массы. В зонах техногенного загрязнения концентрации фтора в растениях могут заметно выше.

Так, в районе г. Никополя уровни фтора в растениях достигали  $26,8 \text{ мг/кг}$  сухой массы [267]. В условиях лабораторных экспериментов была установлена мутагенная активность газообразных фторидов. С увеличением концентрации последних в растениях увеличивалась частота перестроек хромосом, происходил сдвиг спектра аберраций в сторону более сложных нарушений. При этом наибольшее количество фтора накапливалось в наземных частях сельскохозяйственных растений, ухудшалось качество зерна, увеличивалась стерильность колосьев, их пустозерность, уменьшалось количество белка в зерне при увеличении клетчатки, крахмала и зольности. По данным К. Рэуце и С. Кырстя [212], в окрестностях алюминиевого завода отмечалось накопление фтора в почвах и растениях в таких количествах, которое привело к снижению урожая зеленой массы кукурузы. В пырее (*Agropyron cristatum*), который выращивался на рекультивированных (покрытых 10-15 см слоем почвы) отвалах угольных разработок, концентрации фтора были заметно выше, нежели в экземплярах, произрастающих на ненарушенных землях [325]

В районе Братского алюминиевого завода в ближней зоне воздействия уровни фтора в хвое достигали  $200 \text{ мг/кг}$  при фоне в  $8 \text{ мг/кг}$  сухой массы. Н.Д. Давыдовой [76] установлено токсическое действие газообразных форм фтора на лишайники и хвойные растения, а растворенных в снеговой воде форм фтора – на водоросли, обитающие в снегу. Как правило, относительно удовлетворительное состояние водорослей фиксировалось при содержании фтора в снеговой воде не более  $5 \text{ мг/л}$ , а хвойных деревьев – от  $0,1$  до  $0,2 \text{ мг/л}$  в воде и  $1,0\text{-}1,5 \text{ мг/кг}$  в хвое (табл. 45). Существует точка зрения, что если концентрация фтора в листьях растений превышает  $30 \text{ мг/кг}$ , то возможно наличие источника атмосферных фторидов. Концентрация фтора в хвое в  $50 \text{ мг/кг}$  считаются опасными для деревьев. Пороговый уровень фтора в листе деревьев, располагающий к повреждению последних насекомыми, составляет примерно  $30 \text{ мг/кг}$ . Имеются некоторые доказательства того, что газообразные фториды могут ослаблять болезни сельскохозяйственных и природных растений, поскольку обладают фумигативным действием. Например, при концентрациях фторидов в листе порядка  $400 \text{ мг/кг}$  бобовые растения, которые подвергали воздействию  $\text{HF}$  ( $7\text{-}10 \text{ мкг/м}^3$ ), не так тяжело поражались мучнистой росой, как в контроле.

Таблица 45. Фтор в снеговой воде и жизнеспособность в ней желто-зеленой водоросли *Botridiopsis arhiza* Borzi [76]

Расстояние от завода	Жизнеспособность водоросли	F, мг/л
	Алюминиевый завод	
5 км к востоку	Не развивается	29,0
1,5 км к западу	Не развивается	5,4
6 км к юго-востоку	В норме	3,3
	Лесопромышленный комплекс	
2 км к востоку	Не развивается	4,5
	Промышленный узел	
200 км к западу	В норме	0,04

Авторы [330] изучали в зоне влияния завода по производству алюминия взаимосвязь между содержанием кальция и фтора в хвое «незагрязненных» и «загрязненных» фторидами деревьев пих-

ты в процессе их старения. Для анализа отбирали молодую хвою (не старше 4 лет) деревьев в возрасте больше 50 или меньше 20 лет. Такой выбор объясняется зависимостью содержания кальция в хвое как от возраста хвои, так и от возраста дерева. В образцах хвои незагрязненных деревьев, собранных на значительном расстоянии от завода, содержания фтора и кальция увеличивались с возрастом растений. Отмечена тесная корреляция между уровнями этих элементов в хвое. В загрязненной хвое накопление фтора практически не зависело от содержания в ней кальция до концентраций меньше 300 мкг/г сухой массы. При концентрации фтора в 500 мкг/г происходило отчетливое увеличение содержания кальция в хвое, главным образом в форме оксалата, что является показателем их преждевременного старения под влиянием фторидов. Фтор в основном накапливался в хвое и в меньшей степени в тканях, характеризующихся естественным высоким содержанием кальция. Обнаружена логарифмическая зависимость между содержаниями фтора и кальция в различных частях чистых и загрязненных деревьев. У пихты в отличие от тополя, видимо, не происходит перераспределения фтора из хвои в другие части дерева.

Растения, произрастающие в окрестностях завода по производству стекловолокна, расположенного в южной части пров. Онтарио (Канада), отличались повышенными (более 50 мг/кг) содержаниями фтора [370]. У клена серебристого, растущего вблизи завода, весной было отмечено угнетение роста новых побегов и увеличения содержания фтора в соке ствола.

Фитотоксичность фторидов во многом определяется способностью листовой аккумуляции их. Как правило, фтор в основном концентрируется в хлоропластах, в которых отмечены структурные нарушения, являющиеся, по-видимому, первичными эффектами фтора [5]. Корни преимущественно извлекают фтор из почвы, листья – из атмосферы. Многие растения, в том числе основные сельскохозяйственные культуры, обычно поглощают мало фтора из почвы, даже если его содержания велики. Однако известно несколько исключений, в частности, представители семейства чая (*Theaceae*), включая род *Camellia*, а также некоторые ядовитые растения Юж. Америки, Африки и Австралии, которые способны в больших количествах поглощать фтор из почвы и накапливать его в листе (до нескольких сотен мг/кг и более). Например, уровни фтора, аккумулированного удобренными суперфосфатом растениями *Camellia*, превышали 1000 мг/кг.

В окрестностях алюминиевого завода на о. Англси (Сев. Уэльс) максимальное поражение лишайников (*Romalina sp.*) зарегистрировано на расстоянии 2 км от источника загрязнения, где частота поражения составляла 91%; 41% слоевищ имели признаки некротических изменений и(или) хлороза более чем на 50% поверхности [353]. В общей сложности в радиусе 10 км от завода отмечена гибель 60% слоевищ. Микроскопические исследования выявили преимущественный плазмолиз водорослевого компонента, утрату фотосинтетической активности и аномальное утолщение грибных гифов. Поражение и гибель лишайников, оценивавшиеся по изменению процента покрытий на 58 постоянных площадках, уменьшалось, по мере увеличения расстояния от источника загрязнения атмосферы фтором. Отмирание слоевищ, испытывавших наибольшее воздействие загрязненного фтором воздуха, наблюдалось на 20-30% чаще, чем среди непораженных лишайников. Установлена положительная корреляция между гибелью лишайников и содержанием в них фтора, которое достигало 396 мг/кг, сопровождаясь быстрой дезинтеграцией материала слоевищ. При содержании фтора 300, 100 и 50 мг/кг сухой массы уменьшение площади покрытия составляло 46, 15 и 10% соответственно. Расчеты показали, что при содержании фтора в растительной ткани более 200 мг/кг лишайники исчезают через 5 лет, а при содержании 100 мг/кг – не ранее чем через 15 лет. В сопоставлении с другими формами лишайников, *Romalina sp.* характеризуется умеренной толерантно-

стью к загрязнению фтором и поэтому наиболее пригодны в качестве биоиндикаторов при долгосрочном мониторинге атмосферного загрязнения.

### 6.3. Лесные сообщества

У.Х. Смит [236], обобщивший обширный материал, пришел к выводу, что интенсивное загрязнение среды обитания соединениями фтора в конечном счете приводит к тяжелейшим повреждениям лесных экосистем. Деревья поглощают фториды через устьица, кутикулы и другие внешние поверхности, при этом, как отмечает У.Х. Смит, специфические биохимические побочные следствия загрязнения часто недооцениваются. Известен целый ряд ферментов, чувствительных к фторидному стимулированию или подавлению. Фториды могут изменять питательные клетки, создавая комплексы с катионами различных металлов. Взаимодействие фторидов с ферментами и питательными веществами сказывается на уровне метаболитов и на метаболических реакциях, например, усвоения кислорода, образования стенок клетки, синтеза крахмала и роста растений.

Согласно концепции У.Х. Смита [236], существует три класса взаимодействия между атмосферными примесями и лесными экосистемами. При низком содержании примесей (взаимодействие класса I) растительность и почвы лесных экосистем функционируют как их важные источники и поглотители. При среднем содержании примесей (взаимодействие класса II) некоторые виды деревьев и отдельные особи испытывают отрицательное влияние, которое выражается в нарушении баланса и обмена питательных веществ, снижении иммунитета к вредителям и болезням и повышенной заболеваемости. Высокое содержание примесей (взаимодействие класса III) может вызвать резкое снижение иммунитета или гибель некоторых деревьев, а в конечном счете привести к деградации экосистемы.

Очевидно, можно предположить, что при низком содержании фторидов в воздухе леса выступают их активными поглотителями и при этом не исключено положительное влияние данных примесей на жизнедеятельность растений (отдельных видов или особей).

При взаимодействии типа класс II уже явно фиксируется вредное влияние фторидов на отдельные виды или особи деревьев. В частности, У.Х. Смит [236] приводит литературные данные о снижении скорости фотосинтеза при воздействии на лесные растения некоторых соединений фтора. Концентрация последнего в листьях достигает 30 мг/кг сухой массы. Кроме того, фториды оказывают влияние на сообщества лесных насекомых, что в свою очередь имеет определенные последствия непосредственно для растений. Так, исследования в районе алюминиевого завода в Колумбия-Фоллз (шт. Монтана, США) показали, что концентрации фтора в лесных насекомых в радиусе 1 км от завода составляли: у опылителей 58-585 мг/кг сухой массы, у хищников 6,1-170,0, у листоедов 21,3-255,0, у организмов, питающихся в камбиальной зоне, 8,5-52,5 мг/кг. Среди фитофагов наивысшую среднюю концентрацию показали листоеды, которые поглощают фтористые соединения, осевшие на поверхность листьев, а также проникшие внутрь листовой ткани. Насекомые-опылители могут частично получать фтор и через дыхательные пути, и через пищевую цепь. Было высказано предположение, что фтористое загрязнение является фактором, предрасполагающим сосну скрученную, произрастающую в лесах вблизи завода, к повреждению насекомыми. Первоначальным симптомом повреждения покрытосемянных является хлороз кончика листа, который постепенно распространяется по периферии листа и к середине вдоль средней жилки. При продолжающемся воздействии участки хлороза становятся некротическими. Иногда развитию активного некроза предшествует преждевременный листопад. Ответная реакция голосемянных на воздействие фтори-

дов обычно выражается в развитии дистального некроза, или так называемого верхушечного ожога. Между живыми и отмершими частями хвои проходит хорошо различимая граница. Приграничная зона становится темно-коричневой, темнее, чем некротический кончик хвоинок, который чаще всего приобретает красновато-коричневую окраску. Однако довольно часто эти симптомы могут проявляться и при воздействии других поллютантов (факторов). Поскольку фториды накапливаются в ткани листьев, принято выражать токсичность через их концентрацию в тканях (на сухую массу). Для большинства растений, признанных чувствительными к фторидам, такая концентрация обычно ниже 100 мг/кг. Умеренно чувствительные или толерантные растения способны выдерживать концентрации, превышающие 200 мг/кг, не проявляя видимых симптомов повреждения. Единичные растения могут накапливать свыше 4000 мг/кг без видимых для них последствий. Тем не менее у многих деревьев симптомы повреждения проявляются при ежедневном в течение нескольких часов воздействии фторидов на протяжении 10 и более суток в дозах от около 0,75 до 50 мкг/м<sup>3</sup>. Как правило, повышенные концентрации фторидов замедляют рост деревьев. Например, снижение годового радиального прироста дугласовой пихты, подверженной воздействию фторидов, составляло 50%, причем оно наблюдалось независимо от симптомов повреждения хвои. С экономических позиций это проявляется в потери деловой древесины, которая может быть значимой.

При избыточной концентрации в воздухе фторидов в течение продолжительного периода времени (взаимодействие класса III) воздействие их на лесные экосистемы может оказаться очень сильным и даже разрушительным. Растительность в таких условиях подвергается тяжелым заболеваниям или гибнет. Загрязнение атмосферы, вызывающее взаимодействие этого класса, обычно наблюдается вблизи крупных стационарных источников фтора. Известно много примеров фторидного поражения лесов, причем часто на расстоянии до 10-13 км от заводов. Однако, как правило, взаимодействие класса III проявляется в ближней зоне (1-2 км) влияния промышленных объектов. Установлено, что интенсивное загрязнение фтором негативно сказывалось на развитие и пространственную структуру травяно-кустарничкового яруса лесных фитоценозов [255].

#### 6.4. Насекомые

Влияние фтора и его соединений на комплексы насекомых, населяющих наземные экосистемы, на различных уровнях их организации (организменном, популяционном, экосистемном) на основе литературных данных рассмотрены Р.О. Бутовским [26]. Возможность и интенсивность контакта соединений фтора с отдельными насекомыми зависит от многих обстоятельств, важнейшими из которых являются химическая природа, способ и динамика выпадения и персистентность поллютанта, структура растительности, ее видовой состав и подверженность данному загрязнению, функции организма в пищевой цепи, специфические жизненные особенности организмов. Реакция организма на воздействие атмосферного фтора определяется его специфической (индивидуальной, действительной) устойчивостью (толерантностью). Автор цитируемой работы подчеркивает, что влияние различных соединений фтора на отдельные организмы исследовалось в основном в лабораторных условиях, т. е. нередко при использовании таких доз, которые в природных условиях могут наблюдаться достаточно редко. Тем не менее выявлено, что соединения фтора обладают выраженным системным действием и кумулятивным эффектом, оказывают прямое токсическое действие на насекомых.

Анализ литературных данных позволяет заключить, что на организменном уровне соединения фтора оказывали влияние на жизнеспособность насекомых через уменьшение массы личинок и ку-

колок, увеличение продолжительности преимагинального развития и смертности на всех стадиях онтогенеза, снижение плодовитости имаго [26]. Фториды воздействовали на насекомых как системные и кишечные инсектициды, в сублетальных дозах изменяя прежде всего пищевое поведение. Наиболее изученным типом реакций при влиянии фтора и его соединений на отдельные популяции (виды) насекомых является изменение численности (плотности популяций). Основным материалом накоплен по насекомым, являющихся вредителями лесных насаждений. В зонах сильного воздействия фторсодержащих соединений в наибольшей степени снижается численность сапрофагов и неспециализированных энтомофагов-хищников, а численность сосущих фитофагов увеличивается. В зонах умеренного загрязнения отмечен рост численности ксилофагов. Р.О. Бутовский [26] отмечает, что вопрос о влиянии фтористых соединений на энтомофауну на уровне биоценозов исследован недостаточно полно. Имеющиеся данные указывают на общее снижение биомассы насекомых в зонах загрязнения фтором (табл. 46).

Таблица 46. Изменение численности и биомассы некоторых групп насекомых в лесных биоценозах в связи с загрязнением воздуха соединениями фтора, учет почвенными ловушками (Катаев и др., 1983 [26])

Таксоны	Зона загрязнения *		
	I	II	III
Все насекомые	24,3 (38,6) **	26,0 (317,5)	34,5 (131,6)
Коллемболы	2,00 (-)	5,0 (-)	6,0 (-)
Равнокрылые хоботные	8,3 (7,8)	0 (0)	0 (0)
Полужесткокрылые	1,7 (3,4)	0,3 (1,1)	0,5 (1,9)
Жесткокрылые	3,0 (3,66)	17,7 (166,9)	23,0 (1248,7)
Стафилиниды	2,0 (2,9)	13,3 (37,0)	3,0 (7,8)
Жужелицы	1,0 (0,7)	1,7 (7,1)	10,5 (910,4)
Чешуекрылые	3,3 (9,7)	6,7 (151,6)	3,5 (68,5)
Двукрылые	8,0 (10,0)	1,7 (7,8)	1,0 (0,3)
Муравьи	13,7 (-)	1,5 (-)	10,5 (-)

\* Концентрации фтора в I, II и III зонах загрязнения составляли соответственно: в хвое сосны – 0,31; 0,18 и 0,04 мкг/г; в листьях осины – 0,34; 0,19 и 0,03 мкг/г; в воздухе – 0,07; 0,04 и 0,01 мг/м<sup>3</sup>.

\*\* Количество особей на ловушку (биомасса, г).

Численность равнокрылых хоботных, тлей, полужесткокрылых, обладающих сосущим ротовым аппаратом, а также чешуекрылых и двукрылых с ростом концентрации в листьях растений возрастает [Бутовский]. Сходным образом изменяется численность божьих коровок, которые являются специализированными энтомофагами тлей. Численность листогрызущих жесткокрылых (долгоносиков и листоедов) была максимальной при содержании фтора в растительности от 0,199 до 0,250%. Численность муравьев, напротив, с ростом уровня загрязненности постепенно снижалась (табл. 47). Известно, что пчелы чувствительны к фторидам [56].

Таблица 47. Численность различных групп насекомых (экземпляров на 1 м<sup>2</sup>) в зависимости от уровня накопления фтора растительностью (Chârlés, Willemant, 1977 [26])

Таксоны	Концентрация фтора в растительности, %			
	0,149	0,150-0,199	0,200-0,230	0,250
Равнокрылые хоботные (без тлей)	17	54	93	58
Полужесткокрылые	32	565	174	28
Божьи коровки	44	76	116	64
Долгоносики, листоеды	28	103	55	16
Чешуекрылые	5	11	22	30
Муравьи	229	37	10	21
Двукрылые	32	103	197	128
Всего	860	1068	1502	878
Тли	3218	5679	8460	7312

Существует точка зрения, что взаимодействия между фторидами и насекомыми ответственны за обширное поражение последними лесов вокруг заводов по выплавке алюминия, хотя механизм этого взаимодействия неясен [56]. У насекомых, собранных в загрязненных фтором районах практически всегда обнаруживаются значительно более высокие концентрации этого элемента, чем у насекомых из незагрязненных районов. Предполагается, что это отчасти обусловлено накоплением фтора в пищевой цепи.

### 6.5. Животные

Фтор участвует в формировании костной ткани зубов, влияет положительно на обмен некоторых органических веществ, но в то же время этот элемент в повышенных концентрациях оказывает отрицательное воздействие на живой организм. Многие животные очень чувствительны к воздействию фтора, потребляемого как с пищей, так и при дыхании. Так, в экспериментах установлены острые и хронические воздействия фторидов на лабораторных животных [56]. Хронические эффекты фтора особенно широко изучены в крупномасштабных и длительных исследованиях на домашних животных, причем у крупного рогатого скота они очень схожи с таковыми у человека, а именно – флюороз зубов и костей. Наиболее чувствительны к избытку фтора жвачные, особенно крупнорогатый скот, в меньшей степени – овцы, свиньи, наименее – куры. У птиц имеется защитный механизм, благодаря которому фтор не адсорбируется, а связывается скелетом или быстро выделяется организмом. Период полувыведения фтора в костях пингвина составляет 3-4 недели, тогда как, например, у человека значительно больше (по некоторым данным, до 7 лет) (Fluoride, 1990, 23, № 4).

В организм сельскохозяйственных животных техногенный фтор поступает в основном по пищевой цепи и всасывается из желудочно-кишечного тракта в кровь. В материалах ВОЗ приводится следующий перечень наиболее часто встречающихся источников избыточного поступления фтора и его соединений для домашнего скота [56]: 1) кормовые культуры, обычно основной источник рациона животных, загрязненные фторидами, или выветренная либо вымытая атмосферными осадками почва с высоким содержанием фтора; 2) вода с высоким содержанием фтора; 3) кормовые добавки и минеральные смеси, которые не были должным образом дефторированы (фтор в значимых количествах присутствует в кормовых фосфатах – до 2000 мг/кг, мясокостной и рыбной муке, кормах микробиологического синтеза, при получении которых в состав питательной среды вводят суперфосфат – Е. Я.); 4) кормовые культуры, растущие на почвах с высоким содержанием фтора.

В поддержании определенного уровня фтора в крови первостепенная роль принадлежит костям, депонирующим фтор, и почкам, выделяющим его. Часть фтора плазмы находится в ионизированном состоянии, а другая связана с альбуминами. Поступление фтора из кровеносного русла в ткани и распределение его в организме имеет определенные закономерности: наименьшие концентрации фтора обнаруживаются в мягких тканях – 0,5-1 мг/кг, значительно более высокие – в коже и эпидермальных образованиях – 3-50 мг/кг, максимальные – в твердых тканях – 200 мг/кг и более. Наиболее чувствительными к воздействию фтора оказались телята, молочные коровы, наименее – овцы, свиньи, лошади и птица (Ибишов, 2002).

Клиника отравления домашних животных фтором нехарактерная и проявляется общей слабостью, нарушением функций дыхательной и сердечно-сосудистой систем, отсутствием аппетита, метеоризмом, снижением или полным прекращением молокоотделения у коров. Хроническая интоксикация – флюороз – возникает при длительном поступлении фтора в организм животных. Наиболее часто флюороз возникает у крупнорогатого скота. Клинические признаки отравления

проявляются через 6-12 мес. при поступлении фтора с водой, содержащей от 5 мг/л и более фтора, или же с кормами, в которых уровень фтора превышает 100 мг/кг. Безопасными концентрациями в кормах считаются для КРС 50 мг/кг, для овец и свиней – 100, для кур – 150 мг/кг. По данным [305], содержание фтора в моче более 15 мг/л свидетельствует об избыточных количествах попадания его в организм животных. Содержание фтора в кормах более 100 мг/кг, в воде – более 5 мг/л и в моче более 10 мг/л дает основание предполагать о возможности флюороза. Поражение зубов служит подтверждением клинического проявления фторинтоксикации [50]. Приблизительно через месяц после однодневного кормления жвачных кормом с добавлением фтора в 5 мг/кг повреждения зубов отсутствуют; при 8 мг/кг появляются первые признаки флюороза у некоторых животных; при 14 мг/кг зубы повреждаются практически у всех животных, а при 98 мг/кг наблюдается поражение суставов и костей (Boddie, 1955). Известно также, что недостаток фтора приводит к развитию у домашних животных кариеса зубов, остеопороза, отрицательно влияет на воспроизводительные функции животных.

В большинстве случаев клиника флюороза характеризуется поражениями зубов (темно-коричневое окрашивание, крапчатость, шаткость, ускоренное стирание поверхности, скалывание эмали) [50]. При далеко зашедшем процессе могут иметь место экзотозы и алкилозы суставов, слоновость конечностей. Флюороз сопровождается понижением продуктивности, воспроизводительных функций, снижением иммунологического статуса животных. Возможно развитие осетомалиции. Клинические изменения в крови и биохимические сдвиги неспецифичны и не всегда коррелируют с дозой фтора. Есть сообщения об угнетении активности холинэстеразы крови животных, повышение активности альдолазы и аланинаминотрансферазы и понижение активности аспартатаминотрансферазы, нарушении белковообразовательной функции печени, в результате чего в сыворотке крови выявляют некоторое уменьшение общего белка за счет снижения альбуминовой и альфаглобулиновой фракций. Наиболее характерные патологоанатомические изменения отмечены в костной ткани: шершавая поверхность надкостницы, наросты, периостальные и эндостальные образования. Во внутренних органах изменения также неспецифичны: кровенаполнение печени, незначительное увеличение почек, небольшой отек легких. Фтор при его поступлении в организм животных с водой или пищей в основном кумулируется в костной ткани, в меньшей степени в волосах, селезенке, в небольших количествах в печени и почках, и в очень небольших количествах в мышечной ткани. Выводится фтор главным образом с мочой и незначительно с молоком.

В условиях значительного загрязнения окружающей среды фтором у животных, особенно у крупнорогатого скота, развивается так называемый «соседский» флюороз [Авцын и др.], который описывается в литературе с 1912 г. [56]. Например, в окрестностях алюминиевого завода (г. Форт-Уильям, Шотландия) у коров фиксировались ярко выраженные признаки флюороза зубов и костей [92]. В зубах и костях обнаружены повышенные уровни фтора. Описан флюороз с резкими изменениями в костях у скота, поедавшего траву в окрестностях алюминиевых заводов [182]. В биогеохимических провинциях с высоким (7-20 мг/л) и низким (0,6 мг/л) содержаниями фтора в воде у овец наблюдались флюороз и эндемическая осетомалиция соответственно.

По-видимому, многие виды диких млекопитающих в той или иной степени способны испытывать негативное действие повышенных уровней фтора в окружающей среде, активно накапливая его в организме. Например, содержания фтора в костной ткани полевых и лесных мышей, отловленных вблизи алюминиевого завода (остров у побережья Сев. Уэльса), колебались соответственно от 60 до 3700 и от 13 до 8500 мг/кг [376]. При этом они уменьшались пропорционально расстоянию от источника загрязнения, что свидетельствует о преимущественно атмосферном пути распространения

фтора. Наиболее резкое снижение уровней последнего было отмечено на расстоянии 4-5 км от завода, хотя зона влияния прослеживалась до 15 км.

Выпас местных коз в возрасте 6-10 мес. на протяжении 1,5 лет на участках с высоким уровнем загрязнения фтором сопровождался уменьшением содержания кальция в крови животных, повышенной активности щелочной фосфатазы, истончением плотных костей и уменьшением плотности костного вещества нижней челюсти, ребер и зубов, разрыхлением и пористостью поверхностного слоя костей, изменением высоты и характера минерализации зубной ткани, нарушением строения эмали и дентина [377]. Одновременно значительно увеличивалось содержание фтора в зубной ткани. В сухое и холодное время года интенсивность накопления в травостое фтора, особенно его водорастворимых соединений, происходило гораздо активнее, чем в другие сезоны. Полученные результаты показывают, что избыточное накопление фтора в растениях служит основной причиной развития у коз остеопороза, тогда как резкие сезонные колебания его концентрации в кормах, наряду со степенью доступности кальция, особенно в период вегетации, являются важнейшими факторами, которые обуславливают неравномерность истирания зубов и уменьшение продолжительности их жизни.

Исследования содержания фтора в атмосферных осадках и в моче зайцев в контрольном районе (предместье Праги) в зоне влияния крупной электростанции и в центре промышленной агломерации показали, что максимальные уровни фтора в моче обнаруживались в центре промышленной агломерации (примерно в 5-10 раз больше, чем в других районах) [352]. В промышленном районе отношение уровней фтора в моче молодых и старых зайцев было заметно ниже, чем аналогичный показатель в контрольном районе. У полевых мышей *Micritus argestis*, обитающих в местах промышленного загрязнения фтором, обнаружена связь между вызванными этим элементом заболеваниями (увеличение кавернозных поражений) и содержанием его в зубах [309]. Аналогичные явления проявлялись и у подопытных животных, выращенных на дозированных по фтору питании и питьевой воде. Несмотря на некоторые расхождения между лабораторными и полевыми наблюдениями, выявленные особенности позволяют использовать животных как биомониторы фторидного загрязнения окружающей среды. Установлена положительная корреляция между максимальной тяжестью флюороза зубов, содержанием фтора в костной ткани и возрастом маралов, забитых в Рудных горах и их южных отрогах на границе Чехии и Германии [339]. Концентрации фтора в костях нижней челюсти колебались от 597 до 4680 по сравнению с 208-1026 мг/кг (на сухую массу) на незагрязненной территории. Полученные результаты показывают, что в условиях долговременного локального загрязнения фтором и его соединениями тяжесть флюороза зубов оленей служит достоверным биоиндикатором присутствия высоких концентраций фтора в окружающей среде. В экспериментах установлена токсичность и мутагенность фторида натрия для самцов дрозофил, которых помещали на 24 ч в сосуд с полосками бумаги, пропитанными 1 мл раствором указанного соединения в глюкозе в концентрациях от 0,01 до 4,8% [324]. Содержание фтора на 1 г сухой массы насекомых опытной группы было 360 мкг, контрольной группы – 1,7 мкг.

В костях птиц, собранных поблизости от источников выбросов соединений фтора, отмечены повышенные концентрации этого элемента [56]. Считается, что высокое потребление фторидов птицами может приводить к снижению скорости роста, слабости ног и костным нарушениям. Толерантность к фторидам различается среди разных видов птиц и среди отдельных представителей одного вида. В экспериментах на птицах установлены острые токсические эффекты, типичными симптомами которых являются снижение или потеря аппетита, местная или общая гиперемия и подсли-

зистые кровоизлияния в желудочно-кишечном тракте. Есть сведения о развитии у птиц хронического флюороза, хотя диагностика его существенно затруднена.

## 6.6. Гидробионты

Как уже отмечалось выше, экспериментальные данные свидетельствуют о том, что фтор и его соединения токсичны для рыб [56]. Так, у рыб, подвергавшихся воздействию токсичных количеств фторида натрия, развивается апатия, снижается масса тела, наблюдаются периоды некоординированных движений и бесцельных перемещений. В конечном счете происходит потеря равновесия, сопровождающаяся тетанией и гибелью. Секретция слизи возрастает, сопровождаясь пролиферацией продуцирующих слизь клеток в респираторном и кожном эпителии. Исследования влияния фторидов на водных животных показывают, что на чувствительность и летальные дозы влияют многие факторы, например, размер рыб, их плотность на 1 м<sup>2</sup> аквариума, температура воды, концентрация в ней кальция и хлоридов, поддержание надлежащего качества проточной воды.

Натурные наблюдения в водоемах с высоким содержанием фтора в воде свидетельствуют об интенсивном накоплении его рыбами. Исследования распределения фтора в теле тилипии из оз. Найваша (Кения), в водах которого содержится 24 мг/л фтора, показало, что в мышцах, коже, жабрах и костях рыбы концентрации его составляли в среднем 1,97; 4,96; 143,1 и 210,6 мг/кг сырой массы соответственно [332]. Уровень фтора в мышцах, коже и жабрах не зависел от массы тела рыб, тогда как концентрация его в костях возрастала по мере увеличения массы тела гидробионтов. Сточные воды завода по производству минеральных удобрений, содержащие фтор, оказывали токсическое воздействие на морские организмы [351]. В экспериментах установлена острая токсичность фтора для пресноводных донных макробеспозвоночных (личинок различных ручейников) из незагрязненных рек Испании [313], для колюшки, пимефалис и радужной форели [365]. Комплексные соединения фтора увеличивали токсичность Al в отношении сеголеток семги [378]. В работе американских авторов показано, что при концентрации фторидов более 1,5 мг/л вода эстуариев становится токсичной для рыб [316].

Установлено острое летальное действие фтор-иона, поступающих в р. Каш-ла-Пудр (Колорадо, США) со сточными водами, на личинок ручейников *Hydropsyche bronta* [314]. Выше сброса стоков концентрация фтора в воде составляла 0,31 мг/л, ниже сброса (на участке, протяженностью в 9,2 км) изменялась от 1,17 до 0,56 мг/л. Численность и биомасса ручейников были существенно меньше ниже сброса стоков (по сравнению с верхним участком реки).

## Литература

1. Авцын А.П., Жаворонков А.А., Риш М.А., Строчкова Л.С. Микроэлементозы человека: этиология, классификация, органопатология. – М: Медицина, 1991. – 496 с.
2. Аналитическая химия фтора. – М.: Наука, 1970. – 196 с.
3. Андреев А.Г., Жабин И.А. Распределение фреонов и растворенного кислорода в промежуточных водах Охотского моря // Метеорология и гидрология, 2000, № 1, с. 61-69.
4. Армолис С. О содержании фтора в растениях в зоне фторидного загрязнения // Биогеохимическая индикация окружающей среды. – Л.: Наука, 1988, с. 7.
5. Артамонов В.И. Растения и чистота природной среды. – М.: Наука, 1986. – 172 с.
6. Ачкасов А.И. Геохимические особенности осадков сточных вод (на примере городов Московской области) // Прикладная геохимия. Вып. 6. – М.: ИМГРЭ, 2004, с. 160-176.

7. *Бабушкина Л.Г., Зуева Г.В., Луганский Н.А. и др.* Экологическое состояние лесных насаждений в зоне фторсодержащих промышленных выбросов // *Экология*, 1993, № 1, с. 26-35.
8. *Багдасарян К.А., Егоян С.Х.* Извлечение фтора из кислотных стоков завода «Армхрусталь» метасиликатом натрия // *Новые ресурсосберегающие технологии в производстве строительных материалов*. – Ереван, 1991, с. 41-43.
9. *Байменова А.Т., Квашина Т.И., Корниенко В.А.* Прогноз антропогенного загрязнения фтором почв Акдалинского массива орошения // *Вестник АН КазССР*, 1990, № 11, с. 37-41.
10. *Барановский А.З., Панкратская Л.И.* Накопление фтора в биологических объектах при длительном применении фосфорных удобрений на торфяно-болотных почвах // *Агрохимия*, 1992, № 12, с. 27-34.
11. *Барков С.А.* Галогены и подгруппа марганца. – М.: Просвещение, 1976. – 112 с.
12. *Батанова А.М.* Кислотные свойства фтора в расплавах гаплобазальтовой системы // *Кислотно-основные свойства химических элементов, минералов, горных пород и природных растворов*. – М.: Наука, 1982, с. 196-206.
13. *Батурич Г.Н.* Геохимия железомарганцевых конкреций океана. – М.: Наука, 1986. – 328 с.
14. *Бегунов А.И., Бегунов А.А., Громов Б.С., Пак Р.В.* Глинозем как источник поступлений в атмосферу фтористого водорода // *Анализ объектов окружающей среды*. – Краснодар, 2000, с. 268.
15. *Безотходное промышленное производство*. – М.: ВИНТИ, 1983. – 212 с.
16. *Белякова Т.М.* Уровни содержания и особенности миграции фтора в почвах степей зоны Северного Казахстана // *Микроэлементы в ландшафтах Советского Союза*. – М.: Изд-во МГУ, 1969, с. 47-66.
17. *Березин Л.В., Грачева Н.К.* Фтор в почве и растениях после химической мелиорации солонцов // *Повышение эффективности производства сельскохозяйственных культур*. – Новосибирск: Наука, 1990, с. 109-116.
18. *Беус А.А.* Геохимия литосферы. – М.: Недра, 1972. – 296 с.
19. *Беус А.А., Грабовская Л.И., Тихонова Н.В.* Геохимия окружающей среды. – М.: Недра, 1976. – 248 с.
20. *Бойко Т.Ф.* Металлоносность поверхностных вод и рассолов. – М.: Наука, 1969. – 120 с.
21. *Бреслав Е.В., Черногаева Г.М.* Анализ территориального и отраслевого поступления загрязняющих веществ в поверхностные воды // *Гидрохим. мат-лы*, 1987, т. 15, с. 141-152.
22. *Бретшнайдер Б., Курфюрст И.* Охрана воздушного бассейна от загрязнений: технология и контроль: Пер. с англ. – Л.: Химия, 1989. – 288 с.
23. *Бримблум П.* Состав и химия атмосферы: Пер. с англ. – М.: Мир, 1988. – 352 с.
24. *Брусиловский С.А., Дворов В.И.* Некоторые черты геохимии фтора в термальных и других типах природных вод // *Региональная геотермия и распространение термальных вод в СССР*. – М.: Недра, 1967, с. 298-308.
25. *Бурматов И.М., Николаева Т.А., Филипченкова Г.И.* Влияние антропогенных факторов на накопление тяжелых металлов, фтора и стронция в дерново-подзолистых суглинистых почвах Новгородского района // *Вестник Новгородского гос. ун-та*, 1999, № 11, с. 53-56.
26. *Бутовский Р.О.* Фторсодержащие соединения и энтомофауна // *Агрохимия*, 1991, № 3, с. 143-151.
27. *Бушинский Г.И.* К вопросу о генезисе флюорита в осадочных породах // *Изв. АН СССР, сер. геол.*, 1936, № 5.
28. *Бушинский Г.И.* Апатит, фосфорит, вивианит. – М.: Изд-во АН СССР, 1952. – 90 с.
29. *Бушинский Г.И.* Древние фосфориты Азии и их генезис. – М.: Наука, 1966. – 192 с.
30. *Бушляков И.Н., Холоднов В.В.* Галогены в петрогенезисе и рудоносности гранитоидов. – М.: Наука, 1986. – 192 с.

31. *Важенин И.Г.* Деградация плодородия черноземных почв под воздействием техногенеза // *Агрохимия*, 1991, № 5, с. 85-95.
32. *Важенин И.Г., Сиволобов Т.С., Сорокин С.Е., Краснова Н.М.* Фтор в почвах и растениях в окрестностях алюминиевого завода // *Химия в сельском хоз-ве*, 1987, № 2, с. 47-48.
33. *Вахалюк Ю.В., Назаров И.М.* Проблемы изменения глобального климата // *Метеорология и гидрология*, 1991, № 4, с. 74-83.
34. *Вернадский В.И.* Избранные сочинения, т. 2. – М.: Изд-во АН СССР, 1955. – 615 с.
35. *Виноградов А.П.* Геохимия рассеянных элементов морской воды // *Успехи химии*, 1944, 13, вып. 1, с. 3-34.
36. *Виноградов А.П.* Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах. – М.: Изд-во АН СССР, 1957. – 238 с.
37. *Виноградов А.П.* Химическая эволюция Земли. – М.: Изд-во АН СССР, 1959. – 47 с.
38. *Виноградов А.П.* Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры // *Геохимия*, 1962, № 7, с. 565-571.
39. *Виноградов А.П.* Атомные распространенности химических элементов Солнца и каменных метеоритов // *Геохимия*, 1962, № 4, с. 292-295.
40. *Виноградов А.П.* Газовый режим Земли // *Химия земной коры*, т. 2. – М.: Наука, 1964, с. 5-21.
41. *Виноградов А.П.* Предварительные данные о лунном грунте, доставленном автоматической станцией «Луна-16» // *Геохимия*, 1971, № 3, с. 261-273.
42. *Виноградов А.П., Чупахин М.С., Шевалевский И.Д., Беляев Ю.И.* Химический состав лунного реголита «Луны-16» // *Лунный грунт из Моря Изобилия*. – М.: Наука, 1975, с. 264-277.
43. *Власов К.А., Кузьменко М.В., Еськова Е.М.* Ловозерский щелочной массив. – М.: Изд-во АН СССР, 1959.
44. *Войткевич Г.В.* Проблемы космохимии. – Ростов-на-Дону: Изд-во Ростовск. Ун-та, 1987. – 336 с.
45. *Волков В.П., Ходаковский И.Л.* Физико-химическое моделирование минерального состава пород поверхности Венеры // 27-й Междунар. геол. конгресс. Москва 4-14 августа 1984. Геохимия и космохимия. Секция С. 11. Доклады. Т. 11. – М.: Наука, 1984, с. 32-38.
46. *Воротников Б.А.* Водные потоки рассеяния сульфидного оруденения Алтая и их поисковое значение. – М.: Недра, 1974. – 184 с.
47. *Ворошилов Ю.И.* Геохимия фтора в водах карбона Московского артезианского бассейна. – М.: Недра, 1972. – 96 с.
48. *Ворошилов Ю.И.* Геохимические особенности поведения фтора в подземных водах Московской области // *Геохимия*, 1966, № 3, с. 340-347.
49. *Вотинцев К.К.* Гидрохимия оз. Байкал // *Тр. Байкальской лимнол. станции*, 1966, т. 20, с. 1-311.
50. *Вредные химические вещества. Углеводороды. Галогенпроизводные углеводородов.* – Л.: Химия, 1990. – 732 с.
51. *Габович Р.Д.* Фтор и его гигиеническое значение. – М.: Медицина, 1957. – 360 с.
52. *Габович Р.Д., Минх А.А.* Гигиенические проблемы фторирования питьевой воды. – М.: Медицина, 1979. – 199 с.
53. *Гельфер Е.А.* Факторы, влияющие на содержание фтора в природных водах // *Гидрохим. матлы*, 1969, т. 46, с. 74-78.
54. *Геохимия континентального вулканизма.* – М.: Наука, 1987. – 238 с.
55. *Герасимовский В.И.* К геохимии фтора в нефелиновых сиенитах // *Геохимия*, 1963, № 3, с. 237-244.

56. Гигиенические критерии состояния окружающей среды. Вып. 36. Фтор и фториды: Пер. с англ. – М.-Женева: Медицина-ВОЗ, 1989. – 114 с.
57. Гигиеническая оценка качества почвы населенных мест. МУ 2.1.7.730-99. – М.: Минздрав России, 1999. – 38 с.
58. Гидрогеохимические исследования (Зона гипергенеза): принципы и методы оценки рудоносности геологических формаций. – Л.: Недра, 1985. – 252 с.
59. *Гладушко В.И.* Фтор в аммофосе и загрязнение им почв // Химизация сельского хоз-ва, 1990, № 11, с. 61-62.
60. *Гладушко В.И.* Техногенное рассеивание фтора в окружающей среде и его последствия // Агрохимия, 1991, № 11, с. 84-88.
61. *Гладушко В.И.* Внесение фтора в почвы с удобрениями // Химизация сельского хоз-ва, 1992, № 1, с. 17-21.
62. *Глазовский Н.Ф.* Техногенные потоки вещества в биосфере // Добыча полезных ископаемых и геохимия природных экосистем.– М.: Наука, 1982, с. 7-28.
63. *Глазовский Н.Ф.* Принципы районирования территории по условиям природной региональной миграции веществ // Вопросы географии. Сб. 120. – М.: Мысль, 1983, с. 19-28.
64. Глобальное потепление: Пер. с англ. – М.: Изд-во МГУ, 1993. – 272 с.
65. *Головкова Т.В., Сиволобова Т.С.* Фтор в почве окрестностей криолитового завода // Система методов изучения почвенного покрова, деградированного под влиянием химического загрязнения.– М., 1992, с. 86-89.
66. *Голубев И.М., Пико Г.М., Матырский В.Ф.* О составе питьевых вод Тамбовской области // Гигиена и санитария, 1989, № 6, с. 61-62.
67. *Гончарова Н.А., Панов Н.П., Князева С.Н. и др.* Фтористые соединения в системе «почва-растения-дренажные воды» при мелиорации солонцовых почв Заволжья фосфогипсом // Теоретические основы мелиорации и опыт использования солонцовых почв. – М., 1991, с. 123-129.
68. *Гордеев В.В.* Новая оценка поверхностного стока растворенных веществ в океан // ДАН СССР, 1981, 261, № 5, с. 1227-1230.
69. *Гордеев В.В.* Речной сток в океан и черты его геохимии. – М.: Наука, 1983. – 160 с.
70. Горная энциклопедия. Т. 5.– М.: Сов. энциклопедия, 1991.– 541 с.
71. Грунт из материкового района Луны.– М.: Наука, 1979.– 697 с.
72. *Грушко Я.М.* Вредные неорганические соединения в промышленных сточных водах. – Л.: Химия, 1979. – 160 с.
73. *Грушко Я.М.* Вредные неорганические соединения в промышленных выбросах в атмосферу. – Л.: Химия, 1987. – 192 с.
74. *Губанов А.М., Копейкин Т.В.* К номенклатуре апофиллитов по состоянию гидроксидов и фтора // Основные проблемы теоретической и прикладной минералогии. – М., 1985, с. 98-100.
75. *Давыдова В.И., Щербаков С.В., Плотко Э.Г. и др.* К обоснованию пересмотра ПДК фтористого водорода и неорганических солей фтористо-водородной кислоты для воздуха рабочей зоны // Гигиена труда и проф. заболевания, 1980, № 1, с. 15-18.
76. *Давыдова Н.Д.* Оценка воздействия пылегазовых выбросов на город и окружающие его ландшафты // Эколого-геохимические исследования в районах интенсивного техногенного воздействия. – М.: ИМГРЭ, 1990, с. 65-74.
77. *Данилова А.Ф., Кароль И.Л.* Атмосферный озон – сенсации и реальность. – Л.: Гидрометеиздат, 1996.– 120 с.
78. *Дей К., Селбин Дж.* Теоретическая неорганическая химия: Пер. с англ. – М.: Химия, 1971. – 416 с.

79. Добровольский В.В. География микроэлементов. Глобальное рассеяние. – М.: Мысль, 1983. – 272 с.
80. Добродеев О.П. Техногенез – мощная геохимическая сила биосферы // Природа, 1975, № 11, с. 88-92.
81. Дубчик Ю.М., Меняйлов И.А. Новый этап эруптивной деятельности вулкана Безымянного // Вулканы и извержения. – М.: Наука, 1969, с. 38-77.
82. Ермолов Ю.В. Содержание и распределение водорастворимого фтора в почвах геохимических ландшафтов Барабинской низменности и Кулундинской впадины // Агрохимия, 1999, № 1, с. 86-89.
83. Жовинский Э.Я. Геохимия фтора в осадочных формациях юго-запада Восточно-Европейской платформы. – Киев: Наукова думка, 1979. – 200 с.
84. Жовинский Э.Я. Фторометрические методы поисков. – Киев: Наукова думка, 1985. – 164 с.
85. Жовинский Э.Я., Кураева И.В. Геохимия фтора (прикладное значение). – Киев: Наукова думка, 1987. – 160 с.
86. Жовинский Э.Я., Новикова Л.Б., Кураева И.В. и др. Адсорбция и десорбция фтора осадочными породами // Осадочные породы и руды. – Киев: Наукова думка, 1984, с. 130-141.
87. Жулидов А.В., Покаржевский А.Д. Галогены в организмах пресноводных беспозвоночных животных // Гидробиол. журнал, 1989, 25, № 4, с. 70-75.
88. Загрязнение воздуха и жизнь растений: Пер. с англ. – Л.: Гидрометеиздат, 1988. – 535 с.
89. Зайцев Н.С. Флюоритовые красноцветные песчаники подмосковного карбона // Изв. АН СССР, сер. геол., 1936, № 2-3.
90. Замана Л.В. Гидрогеохимические аномалии фтора в Забайкалье // Геохимия, 1992, № 2, с. 228-237.
91. Заключительное заявление научно-технической сессии II Всемирной климатической конференции // Метеорология и гидрология, 1991, № 4, с. 8-20.
92. Здоровье и окружающая среда: Пер. с англ. – М.: Мир, 1979. – 231 с.
93. Зекцер И.С., Язвин Л.С., Боровский Б.В. Подземные воды на службе городов // Природа, 1993, № 6, с. 4-9.
94. Зосим В.А., Кривоносова Г.М., Кукоба С.М. Уровни загрязнения чернозема оподзоленного фтором и предельно допустимые концентрации его содержания в почве // Агроэкологическая обстановка на сельскохозяйственных угодьях УССР и пути снижения их загрязнения токсичными веществами. – Черкассы, 1989, с. 39-40.
95. Зубков А.А., Леонов В.А. Современные способы обогащения и получения криолита из криолит-содержащего сырья. – М.: ВИЭМС, 1986. – 25 с.
96. Информационно-аналитический обзор «Состояние и перспективы мирового и внутреннего рынков цветных, редких и благородных металлов». Вып. 17. Плавленый шпат. – М.: ООО «ИНФО-МЕТГЕО», 2002. – 25 с.
97. Исикава Н., Кобаяси Е. Фтор: Химия и применение: Пер. с яп. – М.: Химия, 1982. – 280 с.
98. Иткина Е.С. К геохимии фтора в осадочных породах // Геохимия и гидрохимия нефтяных месторождений. – М.: Изд-во АН СССР, 1963.
99. Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях: Пер. с англ. – М.: Мир, 1989. – 439 с.
100. Казаков А.В., Соколова Е.И. Условия образования флюорита в осадочных породах // Тр. ГИН АН СССР, сер. геол., 1950, вып. 114, № 40.
101. Каула У. Введение в физику планет земной группы: Пер. с англ. – М.: Мир, 1976.
102. Кашин В.К., Иванов Г.М. Фтор в природных водах Забайкалья // Водные ресурсы, 1999, № 4, с. 502-505.

103. *Кашина Л.И., Янин Е.П.* Природно-техногенная гиперфторовая биогеохимическая провинция в центральных районах Мордовии // Тр. Биогеохим. лаб., 2003, т. 24, с. 157-173.
104. *Кирилов Г.И.* Кольцевые флюорионосные структуры. – М.: ВИЭМС, 1984. – 38 с.
105. *Клемпер А.В., Снежко С.Г., Титов В.Е.* Мышьяк и фториды в лекарственном растительном сырье из районов воздействия атмосферных выбросов крупных промышленных предприятий // Экологические аспекты в фармации. – М., 1990, с. 61.
106. Климат: проблемы изучения и прогнозирования // Природа, 1993, № 8, с. 94-97.
107. *Ковальский В.В.* Геохимическая экология. – М.: Наука, 1974. – 299 с.
108. *Ковда В.А.* Биогеохимия почвенного покрова. – М.: Наука, 1985. – 263 с.
109. *Когарко Л.Н.* Геохимия фтора в щелочных породах на примере Ловозерского массива // Геохимия, 1964, № 2, с. 119-127.
110. *Когарко Л.Н., Рябчиков И.Д.* Летучие компоненты в магматических процессах // Геохимия, 1978, № 9, с. 1293–1321.
111. *Козлов В.Б.* Энергетика и природа. – М.: Мысль, 1982. – 92 с.
112. *Колотов Б.А.* Гидрогеохимия рудных месторождений. – М.: Недра, 1992. – 192 с.
113. Кольская сверхглубокая. – М.: Недра, 1984. – 490 с.
114. *Комаров П.В.* Поиски оруденения по петрогенным элементам, фтору и сере. – М.: Наука, 1978. – 146 с.
115. *Комисарчик М.А.* Источники загрязнения природных вод в зоне техногенного воздействия предприятий по добыче и переработке горно-химического сырья // Рациональное использование недр и охрана окружающей среды. – СПб., 1992, с. 80-84.
116. Комплексное использование сырья и отходов. – М.: Химия, 1988. – 288 с.
117. Комплексные фторсоли. Обз. информация. Сер.: Прикл. химия. – М.: НИИТЭХИМ, 1982. – 27 с.
118. *Кононов В.И.* Геохимия термальных вод областей современного вулканизма. – М.: Наука, 1983. – 216 с.
119. *Коплус А.В.* Первичные литохимические ореолы месторождений флюорита основных геолого-промышленных типов стран СНГ. – М. Геоинформмарк, 1996. – 75 с.
120. *Коплус А.В., Коротаев В.В.* Минеральное сырье. Флюорит. – М.: Геоинформмарк, 1997. – 32 с.
121. *Коплус А.В., Строганова Л.И.* О состоянии и необходимости укрепления минерально-сырьевой базы флюорита России // Минеральные ресурсы России, 1992, № 4, с. 28-31.
122. *Корж В.Д.* Геохимия элементного состава гидросферы. – М.: Наука, 1991. – 243 с.
123. *Корренс К.У.* Геохимия галогенов // Физика и химия Земли: Пер. с англ. – М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1958, с. 239-307.
124. *Корытов Ф.Я.* Фтор в углеводородах и их эколого-геохимическая оценка // Экология и экономика недропользования. – М., 1995, с. 46.
125. *Крайнов С.Р.* О геохимии фтора, вольфрама и германия в азотных термальных водах кристаллических пород // Геохимия, 1965, № 11, с. 1335-1345.
126. *Крайнов С.Р.* Геохимия редких элементов в подземных водах. – М.: Недра, 1973. – 296 с.
127. *Крайнов С.Р., Закутин В.П.* Загрязнение подземных вод в сельскохозяйственных регионах. – М.: Геоинформмарк, 1993. – 86 с.
128. *Крайнов С.Р., Рубейкин В.З., Капранов С.Д., Петрова Н.Г.* Основные черты гидрогеохимии фтора в районах фторсодержащих месторождений // Изв. вузов. Геология и разведка, 1967, № 12, с. 30-40.
129. *Крайнов С.Р., Швец В.М.* Основы геохимии подземных вод. – М.: Недра, 1980. – 285 с.
130. *Крайнов С.Р., Швец В.М.* Геохимия подземных вод хозяйственно-питьевого назначения. – М.: Недра, 1987. – 237 с.
131. *Крайнов С.Р., Швец В.М.* Гидрогеохимия. – М.: Недра, 1992. – 463 с.

132. *Красинцева В.В., Кузьмин Н.П., Сенявин М.М.* Формирование минерального состава речных вод. – М.: Наука, 1977. – 176 с.
133. *Красовицкая М.Л.* Галогенпроизводные углеводородов как атмосферные загрязнители. – Пермь, 1976. – 149 с.
134. *Кременецкий А.А., Овчинников Л.Н.* Геохимия глубинных пород. – М.: Наука, 1986. – 262 с.
135. *Кремленкова Н.П.* Пространственные закономерности распределения техногенных потоков фтора и уровней его содержания в почвах и снежном покрове в районе завода по производству фосфорных удобрений (г. Воскресенск) // Тр. ИЭМ, 1990, № 18, с. 17-32.
136. *Кремленкова Н.П.* Накопление и перераспределение техногенного фтора в почвах южной части Нечерноземной зоны // Почвоведение, 1993, № 9, с. 87-93.
137. *Кремленкова Н.П., Гапонюк Э.И., Кабалина Л.Н.* Оценка степени и последствий загрязнения почвенно-растительного покрова в районе Актюбинского химического завода // Тр. ИЭМ, 1991, № 20, с. 96-109.
138. *Кремленкова Н.П., Гапонюк Э.И., Кабалина Л.Н.* Особенности распределения техногенного фтора в почвах Красноярской лесостепи // Тр. ИЭМ, 1991, № 20, с. 110-122.
139. *Кренке Л.Н., Чернавская М.М., Браздил и др.* Изменчивость климата Европы в историческом прошлом. – М.: Наука, 1995. – 224 с.
140. *Кужварт М.* Неметаллические полезные ископаемые: Пер. с англ. – М.: Мир, 1986. – 422 с.
141. *Лазник М.М., Юрник Т.Е.* Фтор в снеговых и поверхностных водах Латвии // Биол. ресурсы водоемов бассейна Балтийского моря. – Вильнюс, 1987, с. 102.
142. *Лазник М.М., Юрник Т.Е.* Фтор в поверхностных водах Латвии // Изв. АН ЛатССР, 1990, № 1, с. 95-101.
143. *Лархер В.* Экология растений: Пер. с нем. – М.: Мир, 1978. – 384 с.
144. *Лодочников В.Н.* Главнейшие пороодообразующие минералы. – М.: Госгеолтехиздат, 1955. – 248 с.
145. *Лошак А.Я., Кулыгина А.А.* Экологические проблемы применения фреонов // Гигиена окружающей среды: Экспресс-информация, вып. 12. – М.: Союзмединформ, 1990, с. 1-10.
146. *Лунный грунт из Моря Изобилия.* – М.: Наука, 1975. – 612 с.
147. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1989. – 448 с.
148. *Любцова Е.М.* Эоловая миграция вещества и ее роль в распространении фтора в ландшафтах юга Минусинской котловины // География и прир. ресурсы, 1992, № 4, с. 86.
149. *Людвиг В.М.* Техногенное загрязнение фтором в районе Форштадт города Новокузнецка // Обской вестник, 1999, № 3-4, с. 117-120.
150. *Мадалиев Н.* Горно-рудные предприятия Центрального Таджикистана и некоторые вопросы экологии // Актуальные вопросы географии Таджикистана. – Душанбе, 1990, с. 18-19.
151. *Макаров В.Н.* Геохимия снегового покрова вблизи угольного разреза // География и прир. ресурсы, 1990, № 1, с. 37-44.
152. *Максимов М.Т., Оджагов Г.О.* Радиоактивные загрязнения и их измерение. – М.: Энергоатомиздат, 1989. – 304 с.
153. *Малюга Д.П.* Биогеохимический метод поисков рудных месторождений. – М.: Изд-во АН СССР, 1963. – 264 с.
154. *Мархинин Е.К.* Роль вулканизма в формировании земной коры. – М.: Наука, 1967. – 255 с.
155. *Мархинин Е.К.* Вулканы и жизнь. – М.: Мысль, 1980. – 196 с.
156. *Мархинин Е.К.* Вулканизм. – М.: Недра, 1985. – 288 с.
157. *Мархинин Е.К., Стратула Д.С.* Гидротермы Курильских островов. – М.: Наука, 1977. – 212 с.
158. *Мейсон Б.* Основы геохимии: Пер. с англ. – М.: Недра, 1971. – 312 с.

159. Мельчаков Ю.Л. Загрязнение воздушного бассейна неприоритетными для данного типа техногенеза химическими элементами // География и прир. ресурсы, 1993, № 1, с. 171-173.
160. Меняйлов И.А., Никитина Л.П., Шапарь В.Н. Геохимические особенности эксгальций Большого трещинного Толбачинского извержения. – М.: Наука, 1980. – 235 с.
161. Металлогения и геохимия угленосных и сланцесодержащих толщ СССР. Геохимия элементов. – М.: Наука, 1987. – 239 с.
162. Металлогения и геохимия угленосных и сланцесодержащих толщ СССР. Закономерности концентрации элементов и методы их изучения. – М.: Наука, 1988. – 256 с.
163. Минеев В.Г. Химизация сельского хозяйства и природная среда. – М.: Агропромиздат, 1990. – 287 с.
164. Минеральные ресурсы мира на начало 1999 года. – М.: ИАЦ «Минерал», 2000. – 911 с.
165. Минералы: Справочник: Т. 2. Вып. 1. Галогениды. – М.: Изд-во АН СССР, 1963. – 296 с.
166. Мир 80-х годов: пер. с англ. – М.: Прогресс, 1989. – 496 с.
167. Михайлов Г. Замърсяване на природната среда с флуор // Природа (НРБ), 1980, 29, № 4, с. 87–88.
168. Моисеев П.А. Биологические ресурсы Мирового океана. – М.: Пищевая промышленность, 1962. – 338 с.
169. Моршина Т.Г. Локальное загрязнение природной среды фтором // Импактное загрязнение почв металлами и фторидами. – Л.: Гидрометеиздат, 1986, с. 128-135.
170. Моршина Т.Н., Тимохович К.А. Формы выпадений фтористых соединений вокруг алюминиевого завода // Тр. ИЭМ, 1978, вып. 9 (82), с. 29-32.
171. Мутон Г.И. Фреоны и окружающая среда // Холодильная техника, 1992, № 2, с. 4–5.
172. Мягченко А.П., Портянко В.Ф. Содержание фторидов в водах Северного Приазовья // Гигиена и санитария, 1985, № 10, с. 58-59.
173. Ниязбекова Б.С., Мальцева И.М. Оценка влияния производства фосфорсодержащих удобрений на окружающую среду // Агрохимия, 1990, № 9, с. 24-28.
174. Ниязбекова Б.С., Мальцева И.М., Потатужева Ю.А. и др. Экологические аспекты производства и применения фосфорных удобрений. – М.: НИИТЭХИМ, 1990. – 80 с.
175. Ниязбекова Б.С., Мальцева И.М., Чехова В.И. Обезвреживание и утилизация отходов в производстве минеральных удобрений. – М.: НИИТЭХИМ, 1988. – 40 с.
176. Новиков Г.В., Власова З.А., Гермаш А.Е. и др. Обеспеченность микроэлементами, йодом и фтором в условиях Ленинградской области // Биологическая роль микроэлементов и их применение в сельском хозяйстве и медицине. – М., 1974, с. 356-362.
177. Олсен Э. Минералы метеоритов // Минералогическая энциклопедия: Пер. с англ. – М.: Недра, 1985, с. 185-188.
178. Онищенко Т.Л., Киселева Е.С., Горбунов А.В. Биогеохимическая оценка воздействия минеральных удобрений // Биогеохимические методы при изучении окружающей среды. – М.: ИМГРЭ, 1989, с. 85-105.
179. Опаловский А.А. На краю периодической системы. – М.: Химия, 1985. – 224 с.
180. Основы гидрогеохимических поисков рудных месторождений. – М.: Недра, 1983. – 199 с.
181. Остапеня П.В., Каган Ц.А., Гельфер Е.А. Содержание йода, брома, фтора и меди в природных водах Полесской низменности (БССР) // Тр. Биогеохим. лаб., 1960, т. XI, с. 75-82.
182. Панкратова Г.П. Фтористый натрий. – М.: ЦМП, 1983. – 54 с.
183. Пашова В.Т. Накопление фтора в почве и сельскохозяйственных растениях при длительном применении суперфосфата // Интенсификация сельскохозяйственного производства и проблемы защиты окружающей среды. – М., 1980, с. 84-90.

184. *Перельман А.И.* Геохимия эпигенетических процессов. – М.: Недра, 1965. – 272 с.
185. *Перельман А.И.* Геохимия элементов в зоне гипергенеза. – М.: Недра, 1972. – 288 с.
186. *Перельман А.И.* Геохимия ландшафта. – М.: Высш. шк., 1975. – 342 с.
187. *Перельман А.И.* Геохимия. – М.: Высш. шк., 1989. – 528 с.
188. Пестициды: Справочник. – М.: Агропромиздат, 1992. – 368 с.
189. *Петренко М.В.* Содержание биогенных веществ и фтора в воде Новосибирского водохранилища // Гидрохим. мат-лы, 1964, т. XXXVI, с. 101-116.
190. *Пиннекер Е.В.* Рассолы Ангаро-Ленского артезианского бассейна. – М.: Наука, 1966.
191. *Плоснин А.М., Суздальницкий А.П., Адушинов А.А., Миронов А.Г.* Особенности формирования травертинов из углекислых и азотных термальных вод в зоне Байкальского рифта // Геология и геофизика, 2000, т. 41, № 4, с. 564-570.
192. *Погребняк Ю.Ф., Толочко В.В.* Гидрогеохимические поиски рудных месторождений в Забайкалье. – Новосибирск: Наука, 1985. – 124 с.
193. *Покатилов Ю.Г.* Биогеохимия биосферы и медико-биологические проблемы. – Новосибирск: Наука, 1993. – 168 с.
194. Популярная библиотека химических элементов. Кн. 1. – М.: Наука, 1983. – 575 с.
195. *Потатуева Ю.А., Капаева М.Н.* Поступление фтора из удобрений в растения и влияние его на урожай // Химия в сельском хоз-ве, 1978, № 9, с. 40-47.
196. *Потатуева Ю.А., Архангельская Т.А., Хлыстовский А.Д.* Агрохимические и экологические аспекты примеси фтора в фосфорных удобрениях в условиях интенсивной химизации земледелия // Микроэлементы в биологии и их применение в сельском хозяйстве и медицине. – Самарканд, 1990.
197. Проблемы теоретической и региональной гидрогеохимии. – М.: Изд-во МГУ, 1979. – 229 с.
198. *Протодьяконов М.М.* Свойство и электронное строение порообразующих минералов. – М.: Наука, 1969. – 207 с.
199. *Прохоров Б.Б.* Жизненная среда горожан // Природа, 1993, № 3, с. 43-49.
200. *Пузанова О.Ю.* Фтор в почвах Горного Алтая // Микроэлементы в биологии и их применение в сельском хозяйстве. – Самарканд, 1990, с. 216-218.
201. *Пузанова О.Ю., Мальгин М.А., Пузанов А.В.* Фтор в почвах Северного Алтая // Сибирский биологический журнал, 1993, № 2, с. 58-63.
202. *Пустовалов Л.В.* Ратовкит Вехнего Поволжья. – М.: Изд-во АН СССР, 1937.
203. *Пустовалов Л.В.* Петрография осадочных пород. Ч. 2. – М.–Л.: Гостоптехиздат, 1940. – 420 с.
204. *Радциг А.А., Смирнов Б.М.* Параметры атомов и атомных ионов. – М.: Энергоатомиздат, 1986. – 344 с.
205. *Ракитянский В.И.* Фтор в поверхностных и подземных водах Смоленской области // Гидрохим. мат-лы, 1964, т. XXXVI, с. 44-49.
206. *Романович И.Ф.* Месторождения неметаллических полезных ископаемых. – М.: Недра, 1986. – 366 с.
207. *Ронов А.Б., Гирин Ю.П., Ермишкина А.И. и др.* Геохимия фтора в осадочном цикле // Геохимия, 1974, № 11, с. 1587-1612.
208. *Ронов А.Б., Ярошевский А.А., Мигдасов А.А.* Химическое строение земной коры и геохимический баланс главных элементов. – М.: Наука, 1990. – 182 с.
209. *Роун Ш.* Озоновый кризис. Пятнадцатилетняя эволюция неожиданной глобальной опасности: Пер. с англ. – М.: Мир, 1993. – 320 с.
210. *Рудник В.А., Соботович Э.В.* Ранняя история Земли. – Л.: Недра, 1984. – 270 с.
211. *Рухин Л.Б.* Основы литологии. – Л.: Гостоптехиздат, 1961. – 779 с.

212. Руэце К., Кырстя С. Борьба с загрязнением почвы: Пер. с румын. – М.: Агропромиздат, 1986. – 221 с.
213. Рысс И.Г. Химия фтора и его неорганических соединений. – М.: ГНТХЛ, 1956. – 718 с.
214. Рэмсден Э.Н. Начала современной химии: Пер. с англ. – Л.: Химия, 1989. – 784 с.
215. Рябчиков И.Д. Термодинамика флюидной фазы гранитоидных масс. – М.: Наука, 1975. – 232 с.
216. Савенко В.С. Природные и антропогенные источники загрязнения атмосферы. – М.: ВНИИ-ТИ, 1991. – 210 с.
217. Садыков О.Ф., Любашевский Н.М., Богачева И.А. и др. Некоторые экологические последствия техногенных выбросов фтора // Проблемы антропогенного воздействия на окружающую среду. – М.: Наука, 1985, с. 43-53.
218. Саенко И.В., Саенко В.И., Урбаев Д.А. Экономика и современная характеристика плавикошпатовой подотрасли на примере ОАО «Ярославский ГОК» // Цв. металлургия, 2002, № 3, с. 33-36.
219. Сает Ю.Е., Ревич Б.А., Янин Е.П. и др. Геохимия окружающей среды. – М.: Недра, 1990. – 335 с.
220. Санитарные нормы допустимых концентраций токсичных веществ в почве. СанПиН 42-126-4433-87.
221. Сараев В.Г. Фтор в геосистемах Назаровской котловины (территории формирования КАТЭ-Ка): Автореф. дис.... канд. геогр. н. – Иркутск, 1989. – 24 с.
222. Сараев В.Г. Содержание и миграция фтора в почвах, подвергнутых воздействию дымовых выбросов ТЭС КАТЭКа // Микроэлементы в биологии и их применение в сельском хозяйстве и медицине. – Самарканд, 1990, с. 224-225.
223. Сараев В.Г. Миграция фтора в почвах горно-таежных и лесостепных фаций // География и прир. ресурсы, 1991, № 3, с. 105-111.
224. Сараев В.Г. Содержание фтора в почвах Минусинской котловины в зоне воздействия алюминиевого завода // Почвоведение, 1993, № 2, с. 94-97.
225. Сараев В.Г. Фтор в Южно-Минусинской котловине и его техногенные источники // География и прир. ресурсы, 1994, № 1, с. 49-54.
226. Сараев В.Г. Фтор в почвах Южно-Минусинской котловины, подвергнутых воздействию Саянского алюминиевого завода // Почвы Хакасии и их рациональное использование. – Новосибирск, 1994, с. 30-32.
227. Свешникова Е. В., Данилова В.В. Роль фтора и других летучих компонентов в образовании магматических и метасоматических щелочных пород (на примере нефелин–сиенитового комплекса Зангарья) // Геохимия, 1965, № 1, с. 16-24.
228. Свойства элементов: В 2-х кн. Кн. 2. – М.: Металлургия, 1997. – 448 с.
229. Селевцова Г.А., Виндекер Т.А. Эколого-агрохимическое значение фтора, вносимого в стоках Балаковского химкомбината (БХК) на карбонатном черноземе Саратовской области // Мат-лы 39 Междунар. науч. конф. «Агроэкологическая эффективность применения средств химизации в современных технологиях возделывания сельскохозяйственных культур», Москва, 13-14 апр., 2005. – М.: Изд-во ВНИИА, 2005, с. 321-323.
230. Семенникова Т.К., Жовтяк Е.П., Лихачева Е.И. и др. Клинические особенности ранних стадий профессионального флюороза при комбинированном и сочетанном действии производственных факторов // Гигиена труда и проф. заболевания, 1992, № 3, с. 6-8.
231. Серафимова Е.К. Минералогия возгонов вулканов Камчатки. – М.: Наука, 1979. – 168 с.
232. Серезников А.И. Современные углекислые гидротермы южного окончания Восточно-Камчатского антиклинория // Изв. вузов. Геология и разведка, 1978, № 9, с. 118-127.
233. Серова В.В. Минералогия эоловой и водной взвеси Индийского океана. – М.: Наука, 1988. – 176 с.

234. Сидоренко А.В., Самсонов Я.П., Арбатов А.А., Мирлин Г.А. Долгосрочные проблемы освоения фосфатного сырья // Природные ресурсы и окружающая среда, 1980, вып. 10, с. 13-21.
235. Славенене Л.В., Рагуотис А.Д., Вайчис М.В. Применение фосфогипса // Химизация сельского хозяйства, 1992, № 1, с. 24-28.
236. Смит У.Х. Лес и атмосфера: Пер. с англ. – М.: Прогресс, 1985. – 429 с.
237. Соам С.К., Агарвал П.К. Токсическое влияние фторида на развитие корневых клубеньковых, биомассу и продуктивность *Vicia faba* Linn. и его контроль различными дозами NPK // Экология, 1991, № 1, с. 50-54.
238. Собонович Э.В., Семенов В.П. Вещество метеоритов. – Киев: Наукова думка, 1984. – 192 с.
239. Соколов А.С., Краснов А.А. Экологические проблемы оценки фосфатных руд // Геол. вестник центр. рай-ов России, 1998, № 2-3, с. 63-72.
240. Соколов В.А. Геохимия природных газов. – М.: Недра, 1971. – 336 с.
241. Сонненфелд П. Рассолы и эвапориты: Пер. с англ. – М.: Мир, 1988. – 480 с.
242. Сорокина Е.П., Кулачкова О.Г., Онищенко Т.Л. Геохимическая структура техногенной почвенной аномалии и ее связь с распределением атмосферных выпадений в районе завода минеральных удобрений // Тр. ИЭМ, 1987, вып. 4, с. 61-67.
243. Сорокина Е.П., Трефилова Н.Я., Ачкасов А.И. Опыт биогеохимической оценки сельскохозяйственных угодий на территории промышленного района // Биогеохимические методы при изучении окружающей среды. – М.: ИМГР, 1989, с. 105-117.
244. Справочник по геохимии. – М.: Недра, 1990. – 480 с.
245. Ставров О.Д., Уханов А.В. Щелочные элементы и фтор в породах и минералах мантии // Геохимия, 1971, № 2, с. 282-293.
246. Стиле Я. Минералогия Луны // Минералогическая энциклопедия: Пер. с англ. – М.: Недра, 1985, с. 159-165.
247. Страхов Н.М. Типы литогенеза и их эволюция в истории Земли. – М.: Госгеолтехиздат, 1963. – 535 с.
248. Сугавара К. Миграция элементов в гидросфере и атмосфере // Химия земной коры, т. 2. – М.: Изд-во Иностран. лит-ры, 1964, с. 469-478.
249. Табаксблат Л.С., Демина Е.В. Техногенное загрязнение фтором подземных вод в сфере влияния пруда-шламонакопителя металлургического производства // Изв. вузов. Геология и разведка, 2002, № 1, с. 142-149.
250. Танделов Ю.П. Фтор в системе почва-растение. – М.: Изд-во МГУ, 1997. – 78 с.
251. Теодорович Г.И. Литология карбонатных пород палеозоя Урало-Волжской области. – М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1950. – 215 с.
252. Томановский В.Ф., Колотова Б.Е. Фреоны. Свойства и применение. – Л.: Химия, 1970. – 182 с.
253. Трегуб В.И. Фторное загрязнение черноземов при орошении // Тез. докл. 8 Всес. съезда почвоведов, Новосибирск, 14-18 августа, 1989 г. Кн. 5. Комис. 6. – Новосибирск, 1989, с. 87.
254. Трефилова Н.Я., Ачкасов А.И. Биогеохимические последствия применения органических удобрений // Биогеохимические методы при изучении окружающей среды. – М.: ИМГРЭ, 1989, с. 44-53.
255. Трубина М.Р. Пространственная структура сообществ в условиях фтористого загрязнения // Биологическая рекультивация нарушенных земель. – Екатеринбург, 1996, с. 154-156.
256. Удодов П.А., Шварцев С.Л., Рассказов Н.М. и др. Методическое руководство по гидрогеохимическим поискам рудных месторождений. – М.: Недра, 1973. – 184 с.
257. Уэллс А. Структурная неорганическая химия: В 3-х т. Т. 2: пер. с англ. – М.: Мир, 1987. – 696 с.
258. Файзуллин Р.М., Карпова М.И., Фахрутдинов Р.З. Фосфатно-сырьевая база // Разведка и охрана недр, 1995, № 2, с. 5-9.

259. *Файф У., Прайс Н., Томсон А.* Флюиды в земной коре: Пер. с англ. – М.: Мир, 1981. – 436 с.
260. *Федотов В.М.* Вулканогенно-осадочные месторождения фтора как новый генетический тип. – М.: ВИЭМС, 1983. – 34 с.
261. *Ферман А.Е.* Избранные труды. Т. 5. – М.: Изд-во АН СССР, 1959. – 858 с.
262. *Фигуровский Н.А.* Открытие химических элементов и происхождение их названий. – М.: Наука, 1970.
263. *Филимонова Л.Г.* Геохимия фтора в зоне гипергенеза областей многолетней мерзлоты. – М.: Наука, 1977. – 152 с.
264. *Финкельштейн Д.Н.* К методике анализа вещественного состава витающей пыли в электролизных цехах алюминиевых заводов // Вопросы гигиены и проф. патологии в цветной и черной металлургии. – Свердловск, 1971, с. 120-128.
265. Флюорит (ресурсы, закономерности образования и размещения). – М.: Наука, 1976. – 288 с.
266. *Фрондел Дж.* Минералогия луны: Пер. с англ. – М.: Мир, 1978. – 334 с.
267. Фтор. Проблемы экологии, биологии, медицины, гигиены: Мат. наук. -практ. конф., Полтава, 4-5 червня, 1993. – Полтава, 1993. – 123 с.
268. *Хаидмухамедова З.Л.* Воднорастворимый фтор в почвах Наманганской области // Мат-лы республ. почвенно-агротех. сов., посв. экологии, воспроизводству плодородия и охраны почв, Баку, 29–31 мая 1990. – Баку, 1990, с. 247.
269. *Халитов А.Х., Родин В.И.* О необходимости исключения фтора из состава минеральных удобрений // Интенсивность сельскохозяйственного производства и проблемы защиты окружающей среды. – М.: Наука, 1980, с. 91-98.
270. *Хендерсон П.* Неорганическая геохимия: Пер. с англ. – М.: Мир, 1985. – 339 с.
271. Химическая энциклопедия. Т. 3. – М.: Сов. энциклопедия, 1992. – 639 с.
272. Химический состав пищевых продуктов. Кн. 2. – М.: Агропромиздат, 1987. – 360 с.
273. Химия океана. Т. 1. Химия вод океана. – М.: Наука, 1979. – 518 с.
274. Химия океана. Т. 2. Геохимия донных осадков. – М.: Наука, 1979. – 536 с.
275. Химия окружающей среды: Пер. с англ. – М.: Химия, 1982. – 672 с.
276. *Цыганков А.П., Балацкий О.Ф., Сенин В.Н.* Технический прогресс – химия – окружающая среда. – М.: Химия, 1979. – 296 с.
277. *Чаусова Л.А., Балюк С.А.* Загрязнение фтором оросительных, грунтовых и дренажных вод, почв и сельскохозяйственной продукции // Мелиорация и охрана почв. – Харьков, 1990, с. 96-99.
278. *Шварцев С.Л.* Гидрогеохимия зоны гипергенеза. – М.: Недра, 1998. – 366 с.
279. *Швецов М.С.* Петрография осадочных пород. – М.: Госгеолтехиздат, 1958. – 416 с.
280. *Шишкина О.В.* Геохимия морских и океанических иловых вод. – М.: Наука, 1972. – 228 с.
281. *Шишкина О.В., Павлова Г.А., Быкова В.С.* Геохимия галогенов в морских и океанических осадках и иловых водах. – М.: Наука, 1969. – 119 с.
282. *Штрубе В.* Пути развития химии: В 2-х т. Т. 2: Пер. с нем. – М.: Мир, 1984. – 278 с.
283. *Шулькин В.М.* Химический состав снежного покрова как индикатор разноса газо-пылевых выбросов // Сихотэ-Алинский биосферный район: принципы и методы экологического мониторинга. – Владивосток, 1981, с. 101-109.
284. *Шуляренко А.В.* Фтор в природных водах // Гидробиол. журнал, 2003, № 1, с. 76-91.
285. *Щеглова Л.Л.* Фтор в природных водах Мордовии и его гигиеническое значение: Автореф. дис... канд. с.-х. н. – Уфа, 1970. – 23 с.
286. *Щербаков А.В.* Геохимия термальных вод. – М.: Наука, 1968. – 234 с.
287. *Щербаков А.В., Смирнова Г.Н.* Термогидрогеохимические особенности Русской платформы // Региональная геотермия и распространение термальных вод в СССР. – М.: Наука, 1967, с. 33-49.

288. *Щукарев С.А.* Неорганическая химия. Т. 1. – М.: Высш. шк., 1970. – 353 с.
289. Экологическое картографирование Сибири. – Новосибирск: Наука, 1996. – 279 с.
290. *Эмсли Дж.* Элементы: Пер. с англ. – М.: Мир, 1993. – 256 с.
291. Энциклопедия неорганических материалов. Т. 2. – Киев: Глав. ред. укр. сов. энцикл., 1977. – 813 с.
292. *Юдин И.А., Коломенский В.Д.* Минералы метеоритов. – Свердловск: УНЦ АН СССР, 1987. – 200 с.
293. *Юдович Я.Э., Кетрис М.П., Мерц А.В.* Элементы–примеси в ископаемых углях. – Л.: Наука, 1985. – 239 с.
294. *Юнге Х.* Химический состав и радиоактивность атмосферы: Пер. с англ. – М.: Мир, 1965. – 424 с.
295. *Юсупов Р.Г.* Минералы фтора и мышьяка в месторождениях марганца // Зап. Узбек. отделения ВМО, 1991, № 44, с. 29-31.
296. *Янин Е.П.* Геохимические особенности малых рек сельскохозяйственных ландшафтов // География и природные ресурсы, 1985, № 1, с. 167–168.
297. *Янин Е.П.* Фтор в питьевых водах города Саранска и его гигиеническое значение. – М.: ИМ-ГРЭ, 1996. – 58 с.
298. *Янин Е.П.* Геохимические особенности осадков сточных вод промышленного города. – М.: ИМГРЭ, 1996. – 41 с.
- 299 *Янин Е.П.* Тяжелые металлы в малой реке в зоне влияния промышленного города. – М.: ИМ-ГРЭ, 2003. – 89 с.
300. *Abu-Hilal A.H.* Fluoride distribution in the Jordan Gulf of Aqaba (Red Sea) // *Sci. Total Environ.*, 1986, 49, p. 227-234.
301. *Arnold F., Spreng S.* Balloon-borne mass spectrometer measurements of HCl and HF in the winter Arctic stratosphere // *Geophys. Res. Lett.*, 1994, № 23, p. 1255-1258.
302. *Bailey J.C.* Fluorine in granatic rocks and melts: a review // *Chem. Geol.*, 1977, 19, p. 1-42.
303. *Bailey J.C.* Formation of cryolite and other aluminofluorides. A petrology review // *Bull. Geol. Soc. (Denmark)*, 1980, 29, p. 1-45.
304. *Ballantyne D.J.* Fluoride and photosynthetic capacity of azalea (*Rhododendron*) cultivars // *Fluoride*, 1991, 24, № 1, p. 11-16.
305. *Baars A.J., Beek H. van, Spierenburg Th.J. et al.* Fluoride pollution in a salt marsh: movement between soil, vegetation, and sheep // *Bull. Environ. Contam. and Toxicol.*, 1987, 39, № 6, p. 945-952.
306. *Barbaro A., Francescon A., Polo B., Antonini G.F.* Fluoride levels in waters of the industrial area of Portomarghera, Lagoon of Venice // *Mem. biol. mar. e oceanogr.*, 1981, 11, № 2, p. 91-98.
307. *Bellomo S., D'Alessandro W., Longo M.* Volcanogenic fluorine in rainwater around active degassing volcanoes: Mt. Etna and Stromboli Island, Italy // *Sci. Total Environ.*, 2003, 301, № 1-3, p. 175-185.
308. *Bewers J.M., Haysom H.H.* The terrigenous dust contribution to fluoride and iodide in atmospheric precipitation // *J. Rech. Atmos.*, 1974, № 8, p. 689-697.
309. *Boulton I.C., Cooke J.A., Johnson M.S.* Lesion scoring in field vole teeth: Application to the biological monitoring of environmental fluoride contamination // *Environ. Monit. and Assess.*, 1999, 55, № 3, p. 409-422.
310. *Bowen H.J.M.* Environmental Chemistry of the Elements. – London Ltd.: Academic Press Inc., 1979. – 333 p.
311. *Börtitz S., Reuter F.* Fluorhaltige Abgase aus Ziegeleien und deren Wirkung auf die Vegetation // *Luft. und Kältetechn.*, 1980, 16, № 4, S. 180-182.
312. *Bublinec E., Voško M.* The input of chemical elements into the Central European forest ecosystems and ecological investigation of landscape // *Ecológia (ČSSR)*, 1987, 6, № 1, p. 15-21.

313. *Camargo J.A., Tarazona J.V.* Acute toxicity to freshwater benthic macroinvertebrates of fluoride ion (F) in soft water // *Bull. Environ. Contam. and Toxicol.*, 1990, 45, № 6, p. 883-887.
314. *Camargo J.A., Ward J.V., Martin K.L.* The relative sensitivity of competing hydropsychid species to fluoride toxicity in the Cache la Poudre river (Colorado) // *Arch. Environ. Contam. and Toxicol.*, 1992, 23, № 1, p. 107-113.
315. *Carrac J.P., Abdulaziz P., Lavielle E. et al.* Fluoride, calcium and aging in healthy and polluter fir trees // *Fluoride*, 1978, 11, № 4, p. 186-197.
316. *Chamblee J.W., Arey F.K., Heckel E.* Free fluoride of the Pamlico River in North Carolina. A new method to localize the discharge of polluted water into an estuary // *Water Res.*, 1984, № 10, p. 1225-1233.
317. *Chandrawanshi C.K., Patel K.S.* Fluoride deposition in Central India // *Environ. Monit. and Assess.*, 1990, 55, № 2, p. 261-265.
318. *Coulter C., Pack M/R., Sulzbach C.W.* An evaluation of the dose-response relationship of fluoride injury to *Gladiolus* // *Atmos. Environ.*, 1985, 19, № 6, p. 1001-1007.
319. *Cray B.V.* The greenhouse effects and its consequences // *Chem. N.Z.*, 1994, 58, № 2, p. 31, 33-39.
320. *Cunnodd D.M., Fraser P.J., Weiss R.F. et al.* Global trends and annual releases of  $\text{CCl}_3\text{F}$  and  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  estimated from ALE/GAGE and other measurements from July 1978 to June 1991 // *J. Geophys. Res. D.*, 1994, 99, № 1, p. 1107-1126.
321. *Davies F.B.M., Notcutt G.* Accumulation of fluoride of Etna volcano by lichens // *Water, Air, and Soil Pollut.*, 1988, 42, № 3-4, p. 365-371.
322. *Davies F.B.M., Notcutt G.* Accumulation of volcanogenic fluorides by lichens // *Fluoride*, 1989, 22, № 2, p. 59-65.
323. *Ding R., Huang X.* // *Acta Pedol. Sip.*, 1991, 28, № 3, p. 229-236.
324. *Dominok B., Miller G.W.* Effects of fluoride on *Drosophila melanogaster* in relation to survival and mutagenicity // *Fluoride*, 1990, 23, № 2, p. 83-91.
325. *Erdman J.A., Ebens R.J.* Elements content of crested wheatgrass grown on reclaimed coal spoils and on soils nearby // *J. Range Manag.*, 1979, 32, № 2, p. 159-161.
326. *Feng Y.W., Ogura N., Feng Z.W. et al.* The concentrations and sources of fluoride in atmospheric depositions in Beijing, China // *Water, Air, and Soil Pollut.*, 2003, 145, № 1-4, p. 95-107.
327. *Fryatt A.* Produitsq de remplacement pour les chlorofluorocarbures // *Secur. Environ.*, 1990, № 3, p. 159, 161.
328. *Fuge R., Andrews M.J.* Fluorine in the UK environment // *Environ. Geochem. and Health*, 1988, 10, № 3, p. 3-4, c. 96-104.
329. *Ganapathy R., Anders E.* Bulk composition of the Moon and Earth estimated from meteorites // *Proc. Fifth. Lunar Sci. Conf.*, 1974, p. 1181-1189.
330. *Garrec J.P., Abdulaziz P., Lavielle E. et al.* Fluoride, calcium and aging in healthy and polluter fir trees (*Abies alba* Mill.) // *Fluoride*, 1978, 11, № 4, p. 186-197.
331. *Giabduzza A., Genchi G., Cammarata S.* Lo stato di inquinamento delle acque costiere palermitane // *Inquinamento*, 1980, 22, № 2, p. 59-63.
332. *Gikunju J.K.* Fluoride concentration in tilapia fish (*Oreochromis leucostictus*) // *Fluoride*, 1992, 25, № 1, p. 37-43.
333. *Goldschmidt V.* Geochemistry. – Oxford: Clarendon press, 1954. – 731 p.
334. *Green J.* Geochemical table of the elements for 1959 // *Geol. Soc. Am. Bull.*, 1959, 70, p. 1127-1184.
335. *Hammond A.L., Rodenburg E., Moomaw W.R.* National accountability for climate change // *Environment*, 1991, 33, № 1, p. 11-15, 33-35.

336. *Ho D.T., Schlosser P.* Atmospheric SF<sub>6</sub> near a large urban area // *Geophys. Res. Lett.*, 2000, 27, № 11, p. 1679-1682.
337. *Iffert M., Ganther R., Opgen-Rhein J.* Reduktion von Treibhausgasen in der Elektrilyse // *Erzmetall.*, 2002, 55, № 9, s. 479-486.
338. *Jochemczyk L., Skoczylas J.* Wpływ emisji związków fluoru na skład mineralogiczny gleb w okolicy Konina // *Bad. fizjorg. Pol. zachod. A.*, 1991, 42, s. 77-84.
339. *Kierdorf U., Kierdorf H.* Dental fluorosis in wild deer: Its use as a biomarker of increased fluoride exposure // *Environ. Monit. and Assess.*, 1999, 57, № 3, p. 265-275.
340. *Kroeze C., Matthijsen A.J.C.M.* Fluorocarbons and sulfur hexafluoride (SF<sub>6</sub>): A methodology for national emission inventories and scenarios applied to the Netherlands // *Water, Air, and Soil Pollut.*, 1998, 107, № 1-4, p. 197-218.
341. *Krumgalz B.S., Fainshtein G., Gorfunkel L., Nathan Y.* Fluoride in recent sediments as a trap of trace metal contaminants in an estuarine environmet // *Estuarine. Coast. and Shelf Sci.*, 1990, 30, № 1, p. 1-15.
342. *Lallemant Y., Martyn P.* Industrial sustainable development in the context of the primary aluminium industry // *Ind. and Environ.*, 1989, 12, № 3-4, p. 47-50.
343. *Maiss M., Levin I.* Global increase of SF<sub>6</sub> observed in the atmosphere // *Geophys. Res. Lett.*, 1994, 21, № 7, p. 569-572.
344. *Martin J.-M., Salvadori F.* Fluoride pollution in french rivers and estuaries // *Estuarine, Coast. and Shelf Sci.*, 1983, 17, № 3, p. 231-242.
345. *Mason B.J.* Bursting of bubbles at the surface of sea water // *Nature*, 1954, 174, p. 470-471.
346. *Morgan J.W., Anders E.* Chemical composition of the Mars // *Geochim. et cosmochim. Acta*, 1979, 43, № 10, p. 1601-1610.
347. *Morgan J.W., Anders E.* Chemical composition of the Earth, Venus and Mercury // *Proc. Nat. Acad. Sci. USA Phys. Sci.*, 1980, 77, № 12, p. 6973-6977.
348. *Nicholson K.* The analysis of fluorine in geochemical exploration – Discussion // *J. Geochem. Explor.*, 1982, 16, № 3, p. 239-247.
349. *Niemeyer L., Chu F. Y.* SF<sub>6</sub> and the atmosphere // *IEEE Trans. Elec. Insul.*, 1992, 27, № 1, p. 184-187.
350. *Oelschläger W., Moser E., Schenkel H.* Emissionsunabhängige Fluorbelastung von Böden // *Staub-Reinhalt. Luft.*, 1991, 51, № 10, s. 379-382.
351. *Pankhurst N.W., Boyden C.R., Wilson J.B.* The effect of a fluoride effluent on marine organisms // *Environ. Pollut.*, 1980, 23, № 4, p. 299-312.
352. *Paukert J.* Fluor v potravním řetězci a v deštových srážkách v závislosti na znečištění průmyslem a energetikou // *Sb. Okres. muz. Moste. R. přírodoved.*, 1986-1987 (1988), № 8-9, s. 51-61.
353. *Perkins D.F.* Relationship between fluoride contents and loss of lichens near an aluminium works // *Water, Air, and Soil Pollut.*, 1992, 64, № 3-4, p. 503-510.
354. *Pillai K.S., Mane U.H.* Accumulation of fluoride in levels of shrubs in the vicinity of a fluorine industry // *Fluoride*, 1985, 18, № 3, p. 163-168.
355. *Preunkert S., Legrand M., Wagenbach D.* Causes of enhanced fluoride levels in Alpine ice cores over the last 75 years: Implications for the atmospheric fluoride budget // *J. Geophys. Res. D.*, 2001, 106, № 12, p. 12619-12632.
356. *Rao V.N.M.* Environmentally responsible fluocarbon products // *Curr. Sci. (India)*, 1996, 70, № 12, p. 1044-1046.
357. *Roberts B.A., Thompson L.K.* Lichens as indicators of fluoride emission from a phosphorus plant, Long Harbour, Newfoundland, Canada // *Can. J. Bot.*, 1980, 58, № 20, p. 2218-2228.

358. *Rose E.H., Fitzgerald D.F.* Free in three: How «Northern Telecom» eliminated CFC-113 solvents from its global operations // *Pollut. Prev. Rev.*, 1992, 2, № 3, p. 297-310.
359. *Ruffier-Reynie C.* Evolution d'une pollution // *Coarr. nature*, 1994, 143, p. 9-10.
360. *Rutherford P., Dudas M., Samek R.* Environmental impacts of phosphogypsum // *Sci. Total Environ.*, 1994, 149, № 1-2, p. 1-31.
361. *Severson R.C., Gough L.P.* Environmental implications of elements emissions from phosphate-processing operations in southeastern Idaho // *Geol. Surv. Profess. Pap.*, 1979, № 1083. – 20 p.
362. *Sidhu S.S.* Fluoride levels in air, vegetation and soil in the vicinity of a phosphorus plant // *J. Air Pollut. Contr. Assoc.*, 1979, 29, № 10, p. 1069-1072.
363. *Sikora F.J., Coppland J.P.* Effect of soil fluoride additions on soil aluminium solubility and phytotoxicity // *Amer. Soc. Agron. Annu. Meet.*, 1992. – Minneapolis, 1992, p. 292.
364. *Skjelkvale B.L.* Water chemistry in areas with high deposition of fluoride // *Sci. Total Environ.*, 1994, № 2, p. 105-112.
365. *Smith L.R., Holsen T.M., Lbay C. et al.* Studies on the acute toxicity of fluoride ion stickleback, fathead minnow, and rainbow trout // *Chemosphere*, 1985, 14, № 9, p. 1383-1389.
366. *Spiegel M.G., Jordan W., Watzke R., Fuganti W.* Sedimentary fluorite-baryte ores from Lutium (Italy): Chemical and mineralogical investigations // *Ber. Dtsch. Mineralog. Ges.*, 1991, № 1, p. 188.
367. *Stueber A.M., Huang W.H., Johns W.D.* Chlorine and fluorine abundances in ultramafic rocks // *Geochim. et cosmochim. acta*, 1968, 32, p. 353-361.
368. *Suchella A.K.* The harmful effects of fluoride pollution in India // *Natur. Resour. Forum.*, 1985, 9, № 3, p. 215-218.
369. *Tao Yong et al.* // *J. Hyg. Res.*, 1992, 21, № 1, p. 21-23.
370. *Temple P.J., Linzon S.N., Smith M.L.* Fluorine and boron effects on vegetation in the vicinity of a fiberglass plant // *Water, Air, and Soil Pollut.*, 1978, 10, № 2, p. 163-174.
371. *Totsche K.U., Wilcke W., Körber M. et al.* Evaluation of fluoride-induced metal mobilization in soil columns // *J. Environ. Qual.*, 2000, 29, № 2, p. 454-459.
372. *Trinkwasser – FCKW – Autoabgasw* // *Umweltmagazin*, 1990, 19, № 1-2, s. 26-27.
373. *Turekian K.K.* *Chemistry of the Earth.* – Holf, Rinehart and Winston Inc., USA, 1972. – 136 p.
374. *Un nouveau polluant dans L'air* // *Sci. et vie*, 2000, № 997, p. 30-31.
375. *Van der Vliet W.E.* Emaillage et environnement // *Galvano-organo-trait. surface*, 1995, 64, № 656, p. 532-537.
376. *Walton K.C.* Fluoride in bones of small rodents near an aluminium reduction plant // *Water, Air, and Soil Pollut.*, 1985, 26, № 1, p. 65-70.
377. *Wang Jundong et al.* // *Xiumu shouyi xuebao=Acta vet. et. zootech. sin.*, 1992, 23, № 2, p. 141-145.
378. *Wilkinson K.J., Campbell P.G., Couture P.* Effect of fluoride complexation on aluminum toxicity towards juvenile atlantic salmon (*Salmo salar*) // *Can. J. Fish. and Aquat. Sci.*, 1990, 47, № 7, p. 1446-1452.
379. *Wu W., Xie Z., Xu J., Hong Z., Liu C.* // *Huanjing kexue = Chin. J. Environ. Sci.*, 2002, 23, № 2, p. 104-108.
380. *Wu W., Xie Z., Xu J., Liu C.* // *Huanjing kexue = Chin. J. Environ. Sci.*, 2001, 22, № 2, p. 106-109.
381. *Wyszomorski P., Urban J.* Fluor w krajowych ilach ceramicznych i w productach ich wypalania // *Pr. miner. / Komis. nauk miner. PAN. Odd. Krakowe*, 1993, № 83, s. 95-98.
382. *Zhu W., Zhang Y., Pan L.* // *Huanjing Kexue=Chin. J. Environ. Sci.*, 1992, 13, № 3, p. 81-85.
383. *Zogg M.* Umweltrelevanz alternativer Kältemitte // *Schweiz. Ing. und Archit.*, 1996, 114, № 20, s. 30, 35.