

ГІДРОГЕОХІМІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ФТОРА У ЗОНІ ГІПЕРГЕНЕЗУ ДОНБАСУ ТА ДЕЯКІ АСПЕКТИ ЙОГО ВПЛИВУ НА ОРГАНІЗМ ЛЮДИНИ

Розглянуто гідрогеохімічні особливості фтора у зоні гіпергенезу Донбасу та деякі аспекти його впливу на організм людини. Вказано природні та антропогенні джерела його надходження у підземну гідроосферу. Схарактеризовано концентрації фтора у підземних водах різних водоносних комплексів та властивості елемента у підземних водах різного хімічного складу. Висвітлено вплив фтора на формування осередків неінфекційних захворювань населення регіону.

Ключові слова: фтор, підземні води, геохімія, міграція, людський організм, неінфекційні захворювання.

О.А. Сердюкова. ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ФТОРА В ЗОНЕ ГИПЕРГЕНЕЗА ДОНБАССА И НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ЕГО ВЛИЯНИЯ НА ОРГАНИЗМ ЧЕЛОВЕКА. Рассмотрены гидрогеохимические особенности фтора в зоне гипергенеза Донбасса и некоторые аспекты его влияния на организм человека. Указаны природные и антропогенные источники его поступления в подземную гидросферу. Охарактеризованы концентрации фтора в подземных водах различных водоносных комплексов и свойства элемента в подземных водах различного химического состава. Освещено влияние фтора на формирование очагов неинфекционных заболеваний населения региона.

Ключевые слова: фтор, подземные воды, геохимия, миграция, человеческий организм, неинфекционные заболевания.

Актуальність та аналіз попередніх досліджень. Фтор – типоморфний хімічний елемент підземної гідросфери Донбасу, який широко представлений у водах різних геохімічних типів багатьох водоносних горизонтів і комплексів регіону. Надходження елемента у підземну гідросферу забезпечується як природними (глибинні матаморфогенні флюїди, зони флюоритової мінералізації у гірських породах, порові седиментогенні розчини та ін.), так і штучними (антропогенне забруднення) джерелами серед яких скиди хімічних заводів, фосфатні добрива тощо [7, 10, 14, 18, 17]. Зустрічаючись у 63 % проб підземних вод [18], фтор формує контрастні і великі за площею гідрогеохімічні ореоли розсіювання [15, 18]. Особливо це стосується зони гіпергенезу, що просторово збігається із зоною вільного водообміну Донбасу, яка знаходиться в інтервалі 0 – 300 м [3]. Саме тут функціонує складна природна біогеохімічна система «підземні води – гірські породи – органічна речовина – організм людини», в межах якої і відбувається вплив фтора на людський організм. Попри те, що фтор належить до елементів I класу небезпеки, він може бути як корисним, так і шкідливим для людини. Це є важливим аргументом вивчення гідрогеохімічних особливостей фтора у регіоні і визначає актуальність розробок автора, поданих у статті. Геохімією фтора у підземних водах Донбасу займалися різні дослідники [7, 15, 17, 18]. Проте ці та інші роботи присвячено в основному формуванню гідрогеохімічних аномалій елемента навколо зон гідротермальної ртутної мінералізації та використанню його як гідрогеохімічного елемента – індикатора при пошуках захованого зруденіння. Вплив же фтору на організм людини в регіоні описано не досить повно (В. Суярко, 1977), чим і пояснюється зроблений у статті наголос на геохімічно-медичну проблематику.

Мета і завдання статті: Мета статті полягає у висвітленні основних аспектів геохімічних особливостей міграції фтора у зв'язку з наслідками його впливу на людський організм. В основу досліджень було покладено близько 500 результатів хімічних аналізів проб підземних вод із різних за віком горизонтів та комплексів, які залягають на глибинах до 300 м від земної поверхні. Це дозволило дослідити медико-геохімічний аспект геохімії фтора у підземних водах Донбасу, наголосивши не лише на дії на людський організм самого елемента, а й що важливо – підкреслити такий його вплив у комплексі з іншими елементами підземних вод.

Методика досліджень. Методика досліджень, результатами яких вміщено у статті, ґрунтувалася на методичних рекомендаціях з пошукової гідрогеохімії [8, 12] та медичної геології [2]. Саме завдяки цьому вдалося вирішити як геохімічні так і медичні задачі поставленої проблеми.

Викладення основного матеріалу. Фтор – абіогенний елемент підгрупи галогенів, що є універсальним лігандом для 8-електронних елементів – комплексоутворювачів, що визначає здатність більшості з них до водної міграції. Концентрації фтора у різних за стратиграфічною приналежністю водоносних комплексів та геохімічним типом підземних вод коливаються у широких межах.

За фонових значень 0,31 – 0,85 мг/дм³, елемент формує у підземних водах регіона великі за площею гідрогеохімічні ореоли розсіювання. Причому найконтрастніші з них приурочені до Покрово-Кирєєвського родовища флюорита (до 7,5 мг/дм³), Костянтинівської (до 9,0 мг/дм³), Слов'янської (до 5,6 мг/дм³) та інших антиклінальних та купольних структур [18], з якими пов'язана гідротермальна мінералізація у породах. Причиною цього явища у більшості

випадків є наявність серед гідротерма літів флюориту (CaF_2), який і є основним природним джерелом фтора у підземних водах зони вільного водообміну.

За геохімічними властивостями фтор суттєво відрізняється від інших галогенів, які утворюють комплексні сполуки з 18-електронними елементами. Тому фтор мігрує переважно у комплексах з кальцієм, магнієм, кремнієм, бором, алюмінієм та подібними за атомарною будовою елементами, натомість як інші галогени – часто і у вигляді простих іонів (Br^- , Cl^- , I^-) [10]. Серед елементів-комплексотворювачів найбільшу роль відіграє алюміній, що утворює з фтором рухливі та стійкі комплексні сполуки [9]. При цьому фтор в залежності від фізико-хімічних умов утворює з алюмінієм різні комплекси (AlF^{2+} , AlF_2^+ , AlF_4^- , AlF_5^{2-} та ін.), стійкість яких зменшується зі збільшенням ступені комплексотворення [5, 9]. При цьому константи нестійкості комплексних сполук фтора коливаються в межах $n \cdot 10^{-7}$ – $n \cdot 10^{-2}$ [5].

Стійкість комплексних сполук у розчині часто визначається не лише константами нестійкості але й присутністю у розчині окрім фтора інших іонів – з іншими концентраціями та властивостями. Цим часто і пояснюється зміна міграційних властивостей елемента у різних за хімічним складом водних середовищах, що, у свою чергу, обумовлює і особливості його впливу на людський організм. Так, присутність у розчині іонів Ca^{2+} призводить до руйнації негативно заряджених фторметалічних комплексних сполук з утворенням фториду кальцію (CaF_2), що випадає у осад. З іншого боку, збільшення вмісту іонів Na^+ у розчині призводить до накопичення у ньому іонів фтора (F^-), що пов'язане з розчиненням CaF_2 . Присутність у водних розчинах таких хімічних елементів як бор, алюміній, кремній, залізо, берилій, марганець та деяких інших забезпечує створення рухливих комплексів фтора, що і є основною причиною збільшення концентрацій цього елемента зокрема у підземних водах [5]. За спостереженнями автора, вміст у воді як розчиненого, так і вільного двоокису вуглецю також значно збільшує концентрації у ній іонів та комплексів фтору. Це результат експериментальних досліджень проведених автором на кафедрі хімії Полтавського національного технічного університету імені Юрія Кондратюка. В процесі експерименту у лабораторні колби об'ємом $1,0 \text{ дм}^3$, чотири з яких були заповнені негазованою, а чотири – газованою CO_2 дистильованою водою, було введено 1 см^3 рідинного безводного фтористого водню. Через годину у всіх восьми ємностях фторколориметричним методом з чутли-

вістю $0,001 \text{ мг/дм}^3$ було визначено вміст фтору. У негазованих розчинах він коливався у межах $n \cdot 10^{-2}$ – $n \cdot 10^{-3} \text{ мг/дм}^3$, а у газованих був на цілий порядок вищим.

Зазначені геохімічні особливості міграції фтора у водному середовищі підтверджуються і закономірностями його розподілу у підземних водах Донбаса, що мають різний хімічний склад. Найвищі концентрації елемента пов'язані з лужними (рН більше 7,8–8,0) підземними водами хлоридного натрієвого чи гідрокarbonатного натрієвого складу. Це має місце як у межах Покрово-Киреевського родовища флюориту, так і на антиклінальних структурах Донбасу з гідротермальною мінералізацією у породах [15, 18].

Фтор – хімічний елемент що дуже необхідний будь-якому тваринному організму. Основну роль (разом із фосфором та кальцієм) він відіграє у процесах утворення тканини кісток і, зокрема, формування зубної емалі. Впливає елемент також на інші органи та життєві функції організму.

У організмі дорослої людини вміст фтора є відносно невисоким – усього 2,5 – 3,0 г. Добова ж потреба в елементі складає 1,5 – 5,0 мг, а оптимальне надходження в організм 0,05 – 0,07 мг на кг маси тіла. Задля запобігання флюорозу зубів і кісток загальний прийом фторидів повинен перевищувати 0,1 мг на кг маси тіла на добу [13].

Головним джерелом надходження фтора до організму людини є питна вода (70 %), гранично допустима концентрація елемента у якій становить $1,5 \text{ мг/дм}^3$ та харчові продукти (30 %). Серед останніх найбільший вміст елемента (мг/кг) у морській рибі (0,02 – 4,47), м'ясі (0,16 – 2,0), яйцях (до 1,48), молоці (0,3 – 0,71) прісноводній рибі (0,09 – 0,26) та чорному чаї (до 0,05) [4, 16]. При цьому найкраще засвоюється організмом водорозчинний фтор (на 60 – 70 %), що знаходиться у питній воді [19].

У регіонах, де природне споживання фтора є нижчим або вищим за біологічні норми, внаслідок порушень балансу між Ca^{2+} та F^- у тканинах кісток виникають запально-дистрофічні процеси, серед яких найбільш поширеними є карієс, флюороз, остеодистрофія та інші. Карієс, що розвивається за недостатньої кількості фтору у питній воді ($< 0,5 \text{ мг/дм}^3$) найчастіше проявляється у руйнуванні твердої тканини зуба (емаль і дентин). Флюороз, який спричинений тривалою дією на організм фтору, що знаходиться у питній воді у кількостях понад $1,5 \text{ мг/дм}^3$, викликає інтенсивне утворення комплексних фтор- кальцієвих сполук. В організмі ці сполуки є причиною утворення «зубного каме-

ню» та відкладення солей у суглобах. Ті та інші процеси, що пов'язані з аномальними концентраціями фтора у організмі людини призводять до важкого захворювання скелета, пов'язаного із деформацією кісток – остеосклероза [17]. Згідно з результатами проведених досліджень, симптоми ураження зубів, з'являються у людини вже тоді, коли вона щоденно вживає у різних продуктах (і передусім – воді) близько 0,1 мг фтора на 1 кг власної ваги[6].

Біологічна дія фтора на організм обумовлюється його здатністю заміщати іони гідроксиду як у апараті костної тканини, так і у м'яких тканинах, а також, ймовірно у активних центрах ферментів [1]. Механізм дії фтора на тваринний організм пов'язаний з утворенням його комплексних сполук із кальцієм, магнієм та іншими елементами, що є активаторами ферментних систем. Особливо це стосується йода. Але висока хімічна активність фтора у порівнянні з йодом призводить до того, що фтор може бути конкурентом йода у синтезі гормонів щитовидної залози і таким чином впливати на її функцію [14]. У зв'язку з цим актуальною є проблема дії на організм природного дефіциту йода у зонах природного та антропогенного забруднення підземних вод фтором.

Антропогенні зміни хімічного складу підземних вод зазвичай супроводжуються нестабільністю геохімічних рівноваг у природній системі «порода – вода». Компоненти забруднення, що надходять у ґрунтові та підземні води, часто спричиняють інтенсифікацію обмінних реакцій у стабільних геохімічних системах та призводять до утворення «проміжних» квазістабільних систем. Це часто сприяє вилуженню хімічних елементів як з гірських порід, так і з джерел антропогенного забруднення та мобілізації їх підземними водами. Внаслідок цього у розчині знаходяться три групи хімічних елементів та сполук: а) що знаходяться у природних водах; б) які присутні у джерелі забруднення та в) що вилужені з порід та джерел штучного забруднення в процесі стабілізації новоутворених геохімічних систем [17].

Вплив фтора на геохімічні перетворення у системі «порода – вода» можна продемонструвати на прикладі зони забруднення поверхневих і підземних вод та ґрунтів навколо Донецького

хіміко-металургійного заводу (сел. Донське, Волновахського району). Ще з кінця минулого століття рідинні стоки, провідну роль у яких відігравали соляна і сірчана кислоти та фтор, зливалися у ставки-накопичувачі та р. Кальчик. Внаслідок дренажа поверхневих вод у ґрунти, ґрунтові та підземні води окрім кислот та фтора туди ж попадають CaO, CO, NO₃, Al₂O₃, Fe, Sn, Mu, Zr, Cr, Li, S, Ti, Mo, V, Nb, Ce, Sr, Hg, та інші шкідливі компоненти – забруднювачі, які саме завдяки кислотам і фтору набувають високої ступені рухливості [17].

Кислоти, що надходять у природне геологічне середовище навколо заводу, суттєво зменшують величину рН (до 3–5) підземних вод. Це призводить до зміни середовища міграції забруднюючих компонентів, завдяки чому більшість з них стають геохімічно активнішими і, як наслідок – рухливішими. Такі зрушення геохімічних балансів викликають інтенсифікацію процесів вилуження та розчинення природних мінералів і гірських порід і як наслідок – збільшення хімічних елементів і сполук у даній геохімічній системі. Разом з цим, у розчинах збагачених фтором (до 100 мг/дм³), більшість з них утворює рухливі галогідні комплексні сполуки, основним лігандом для яких є саме фтор. Ці комплекси можуть здійснювати водну міграцію на значні відстані, впливаючи на людський організм. Саме це явище і спричинило, на нашу думку, захворювання людей що проживають південніше заводу, на флюороз та інші неінфекційні хвороби, серед яких ракові пухлини, остеомеоліт, хвороби ендокринної системи та інші.

Висновки. Вплив фтора на людський організм є наслідком його геохімічних особливостей. Він посилюється зі збільшенням швидкості міграції та концентрації елемента у підземних водах. Важливим фактором його геохімічної міграції у підземних водах зони гіпергенезу є, з одного боку, здатність утворювати у підземних водах рухливі комплексні сполуки, а з іншого – підсилювати негативну дію на організм у присутності багатьох інших хімічних елементів. Все це обумовлює необхідність дослідження фтора у гідрогеохімічних та медико-геологічних аспектах.

Література

1. Авицин А. П., Жаворонков А. А., Риш М. А., Строчков Л. С. – Микроэлементозы человека: этиология, классификация, органотантология. – М.: Медицина, 1991. – 496 с.
2. Вступ до медичної геології / за ред. Г. І. Рудька, О. М. Адаменка. – К.: «Академпрес», 2010. – Т. 1. – 736 с.
3. Гідрогеологія та інженерна геологія глибоких горизонтів Донбасу – К.: Наук. Думка, 1974. – 162 с.
4. Гигиенические нормативы химических веществ в окружающей среде / Под ред. Ю. А. Рахманинова и В. В. Семеновой. – 4-е изд., доп. и перераб. – СПб.: НПО «Профессионал», 2008. – 768 с.
5. Гринберг А. А. Введение в химию комплексных соединений. – Л.: Химия, 1971. – 632 с.