

УДК 550.42

ФТОРИДЫ В ПОВЕРХНОСТНЫХ И ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ ЮГО-ВОСТОЧНОГО ПОБЕРЕЖЬЯ И В РАЙОНАХ СУДОХОДНЫХ КАНАЛОВ АЗОВСКОГО МОРЯ

© ¹Гарькуша Д.Н., ¹Федоров Ю.А., ²Тамбиева Н.С.

¹Институт наук о Земле Южного федерального университета,
²Гидрохимический институт, г. Ростов-на-Дону

Концентрация фторидов в поверхностных и подземных водах исследованных районов Азовского моря не превышает ПДК. По направлению восточный район Таганрогского залива → центральный район залива → западный район залива → восточный район Азовского моря концентрация фторидов в воде прибрежной зоны увеличивается. В этом же направлении возрастает их концентрация и в подземных водоносных горизонтах. Показано, что притоки могут являться одними из основных источников поступления фторидов в прибрежную зону моря, в то время как роль грунтовых вод второстепенна. В районах проведения дноуглубительных работ и дампинга грунтов выявлено слабое превышение концентраций фторидов, по сравнению с их концентрациями в воде фоновых участков, что может свидетельствовать о локальном влиянии функционирования судоходных каналов на формирование концентрации фторидов в воде моря.

***Ключевые слова:** фториды, распределение, концентрации, поверхностные и подземные воды, судоходные каналы, дноуглубительные работы, дампинг грунтов*

Введение

Тенденция к возрастанию фонового содержания фторидов в сочетании с их высокой химической и биологической активностью и неоднозначностью возникающих эффектов [1, 7, 12-14 и др.] обуславливают необходимость всестороннего рассмотрения источников и распределения фторидов в объектах окружающей среды.

Предельно допустимая концентрация (ПДК) фтора в питьевой воде составляет 1,2 мг/дм³, при лимитирующем показателе вредности санитарно-токсикологическом. Превышение ПДК по фтору в питьевой воде вызывает заболевание костной ткани – флюороз [2, 6, 12, 13]. Основными источниками загрязнения поверхностных и подземных вод фторидами являются предприятия по производству стали, алюминия, тепловые электростанции, криолитовые и стекольные заводы [3, 8, 9].

Фтор принадлежит к тем элементам, недостаток которых также опасен. Так, в местностях, где в питьевой воде содержание фторидов понижено (менее 0,1 мг/дм³), у людей чаще развивается кариес зубов [2, 4, 6, 13].

Целью данной работы является изучение распределения фторидов в поверхностных и подземных водах юго-восточного побережья Азовского моря, а также влияния функционирования судоходных каналов на их содержание.

Материалы и методы исследования

Настоящее исследование основано на материалах, полученных авторами в период проведения 2-х наземных экспедиций на юго-восточном побережье Азовского моря и 5-ти водных экспедиций в районах судоходных каналов и дампинга грунтов в Таганрогском заливе.

Наземные экспедиционные исследования прибрежной зоны Российской части Азовского моря, в том числе, его заливов (Таганрогского, Ейского и Ясенского), а также впадающих в него рек Кагальник, Ея, Сухая и Мокрая Чубурка, проводились с 10 по 13 августа 2016 года и с 29 по 31 августа 2017 года и включали в себя отбор проб воды для определения концентрации фторидов, ионного состава и солёности, величин рН и температуры с целью изучения закономерностей распределения концентраций фтора в

прибрежной зоне моря (рис. 1). Кроме этого, в питьевых скважинах и колодцах выполнен отбор проб грунтового (первого от поверхности) и межпластовых горизонтов подземных вод, для определения в них содержания фторидов, минерализации, ионного состава и других ингредиентов и показателей качества вод.



Рис. 1. Карта-схема расположения станций отбора проб на юго-восточном побережье Азовского моря

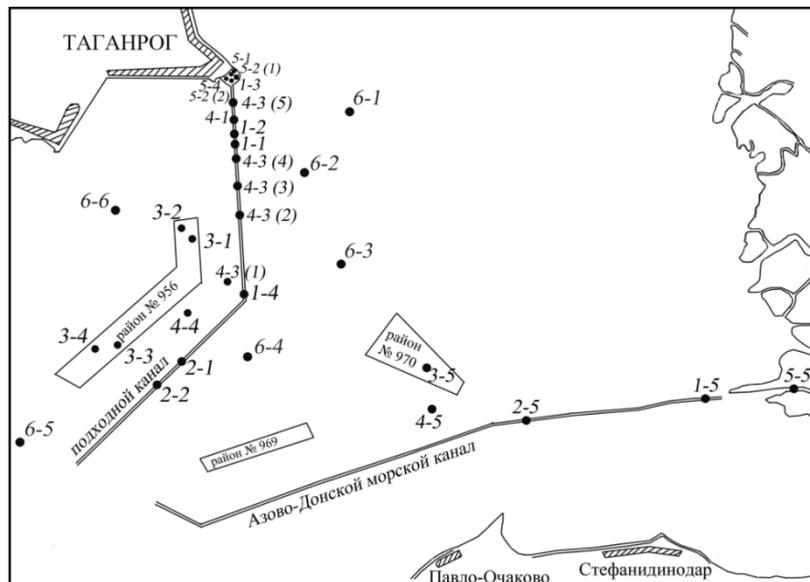


Рис. 2. Схема расположения станций наблюдения в акватории Таганрогского залива на участках морского порта Таганрог, Таганрогского подходного канала, морской части Азово-Донского канала, подводных свалок грунта №№ 956 и 970 и фоновых участках

Проведение 5-ти экспедиций в Таганрогском заливе с апреля по июнь 2017 г. в районах судоходных каналов и дампинга грунтов, а также на удалении от них, помимо установления уровней содержания фторидов вдали от побережья, имело целью изучить влияние на их распределение работ по дноуглублению судоходных каналов и дампинга грунтов (рис. 2). При этом 4 съемки были проведены на станциях, расположенных в акватории морского порта Таганрог, Таганрогского подходного канала и подводного отвала грунта № 956, изъятых при портовом строительстве и дноуглублении, и одна съемка – на станциях, расположенных в акватории Азово-Донского морского канала (АДМК), подводном отвале грунта № 970 и «фоновых» участках. При проведении экспедиций в районах судоходных каналов и дампинга грунтов отбор проб воды производился с борта судов Азовского бассейнового филиала ФГУП «Росморпорт» на станциях локального экологического мониторинга [5]. На всех станциях воду отбирали с поверхностного горизонта.

Отбор, транспортировка, хранение проб и последующее определение в них содержания фторидов и других ингредиентов и показателей выполнялись по общепринятым в системе Росгидромета стандартным методикам [10, 11].

Результаты и их обсуждение

Концентрация фторидов в исследованных водах прибрежных участков южного побережья Таганрогского залива изменяется в пределах 0,342-0,516 мг/л (среднее содержание 0,402 мг/л). В подземных водах их содержание, как правило, несколько ниже и варьирует в диапазоне 0,112-1,022 мг/л (в среднем 0,309 мг/л), за исключением единичной пробы с максимальной концентрацией фторидов (1,022 мг/л), близкой к ПДК, отобранной в общественном колодце села Порт-Катон (ул. Приморская). Исходя из установления более низких концентраций фторидов в грунтовых (горизонт первый от поверхности) водах, разгружающихся в прибрежные участки юго-восточного побережья Азовского моря, можно сделать вывод о том, что грунтовые воды играют второстепенную роль в формировании концентраций фторидов в воде прибрежной зоны моря.

Отмечена тенденция повышения концентрации фторидов при увеличении глубины, на которой расположен горизонт подземных вод. Так, в грунтовых водах, отобранных в общественных колодцах глубиной до 10 м, концентрация фторидов в среднем составляет 0,202 мг/л, в то время как в воде, отобранной в межпластовых горизонтах с глубины 10-12 метров – 0,242 мг/л (станция 18), с глубины 20 метров – 0,445 мг/л (станция 22), что, вероятно, обусловлено, длительностью взаимодействия подземных вод с вмещающими породами: чем глубже горизонт подземных вод, тем он древнее и тем, больше фторидов выщелачивается с горных пород.

Отмечается отчетливая тенденция увеличения концентраций фторидов в воде прибрежной зоны по направлению восточный район Таганрогского залива (в среднем 0,352 мг/л) → центральный район залива (в среднем 0,425 мг/л) → западный район Таганрогского залива (0,514 мг/л) → восточный район Азовского моря (0,650 мг/л). В этом же направлении зафиксировано увеличение их концентраций и в подземных водоносных горизонтах: восточный район Таганрогского залива (в среднем 0,202 мг/л) → центральный район залива (в среднем 0,374 мг/л) → восточный район Азовского моря (0,445 мг/л).

В исследованных реках концентрации фторидов изменяются от 0,325 до 0,606 мг/л (в среднем 0,446 мг/л), с максимальными их содержаниями (0,408-0,606 мг/л) в малых притоках Мокрая и Сухая Чубурка, впадающих в южное побережье центрального района Таганрогского залива, и минимальными (0,325-0,348 мг/л) в воде более многоводных рек Дон и Кагальник, впадающих в восточный район Таганрогского залива. Таким образом, для вод исследованных притоков характерны концентрации фторидов близкие по значениям к их концентрациям в водах прибрежных участков Таганрогского залива, что может свидетельствовать о воде притоков, как об одном из

основных источников поступления фторидов в Таганрогский залив. Также как для поверхностных и подземных вод прибрежной зоны исследованного побережья Азовского моря, для вод притоков можно отметить увеличение концентраций фторидов по направлению: притоки восточного района Таганрогского залива (в среднем 0,337 мг/л) → притоки южного побережья центрального района залива (в среднем 0,507 мг/л).

В Таганрогском заливе наблюдается положительная корреляционная связь между концентрацией фторидов и суммарным содержанием основных ионов в воде, что и обуславливает описанную выше тенденцию увеличения концентраций фторидов в воде прибрежной зоны по направлению восточный район Таганрогского залива → центральный район залива → западный район Таганрогского залива → восточный район Азовского моря. Корреляционная связь концентрации фторидов с температурой воды просматривается слабо.

В воде исследуемого района Азовского моря установлены прямопропорциональные зависимости между концентрацией фторидов и концентрациями сульфат-ионов ($r = 0,80$), ионов магния ($r = 0,54$), натрия ($r = 0,47$), хлорид-ионов ($r = 0,31$), величинами pH, а также обратнопропорциональные зависимости между концентрацией фторидов и концентрациями ионов кальция ($r = -0,53$) и гидрокарбонат-ионов ($r = -0,54$), являющихся внутриконтинентальными по происхождению (ионы Ca^{2+} и HCO_3^- поступают, главным образом, в составе поверхностного стока – речной сток и атмосферные осадки).

Авторами также были проанализированы материалы экспедиционных исследований, направленных на изучение влияния судоходных каналов и районов складирования образующихся при расчистке каналов грунтов, на распределение концентраций фторидов в Таганрогском заливе (табл. 1). В Таганрогском заливе исследованы два судоходных канала: Таганрогский подходной канал (ТПК, длина 19 км, ширина 80 м, глубина 5.0–5.5 м), пересекающий Таганрогское взморье и обеспечивающий морские подходы к Таганрогскому портовому комплексу, и Азово-Донской морской канал (АДМК, длина 26 км, ширина 80 м, глубина 4–5 м), проложенный параллельно осевой линии Таганрогского залива.

Таблица 1

Концентрация фторидов в акватории Таганрогского залива на участках морского порта Таганрог, Таганрогского подходного канала, морской части Азово-Донского канала, подводных отвалов грунта №№ 956 и 970 и фоновых станциях

Районы Азовского моря	Содержание фторидов, мг/л
<i>Морской порт г. Таганрог,</i>	<u>0,334-0,438</u>
в том числе:	0,386 (4)
на удалении от земснаряда	<u>0,334-0,403</u>
	0,369 (3)
вблизи земснаряда	0,438 (1)
<i>Таганрогский подходной канал (ТПК),</i>	<u>0,304-0,481</u>
в том числе:	0,421 (8)
на удалении от земснаряда	<u>0,455-0,481</u>
	0,469 (3)
вблизи земснаряда	<u>0,304-0,450</u>
	0,391 (5)
<i>Азово-Донской морской канал (АДМК)</i>	<u>0,332-0,354</u>
	0,343 (2)
<i>Свалки грунта,</i>	<u>0,330-0,473</u>
в том числе:	0,407 (4)
свалка грунта № 956	<u>0,370-0,473</u>
	0,432 (3)
свалка грунта № 970	0,330 (1)
<i>Фон, Таганрогский залив, в 10 км от 0 км на удалении от АДМК</i>	0,355 (1)

Концентрации фторидов в исследованных судоходных каналах варьировали в пределах 0,304-0,481 мг/л (в среднем 0,405 мг/л), с несколько более высокими концентрациями в воде Таганрогского подходного канала (0,304-0,481 мг/л, в среднем 0,421 мг/л), по сравнению с Азово-донским морским каналом (0,332-0,354 мг/л, в среднем 0,343 мг/л). При этом в воде проб, отобранных вблизи работающих земснарядов, концентрации фторидов, как правило, были несколько ниже (в среднем в 1,2 раза), чем на удалении от работающих земснарядов, что может свидетельствовать о том, что разрабатываемые в судоходных каналах грунты не являются значимым источником фторидов в воде Таганрогского залива.

Концентрации фторидов в воде АДМК близки к его концентрациям в воде реки Дон (0,348 мг/л), а также в воде фоновом участке, удаленного от АДМК (0,355 мг/л), что, вероятно, обусловлено тем, что воды акватории АДМК и в целом восточного района Таганрогского залива, по сути, являются малотрансформированными водами р. Дон.

В районах дампинга грунтов концентрации фторидов близки или немного превышают уровень их содержания в водах фоновом участка и реки Дон, и изменяются в пределах 0,330-0,473 мг/л (в среднем 0,407 мг/л), с более низкими значениями в воде свалки №970, на которую складировуются грунты АДМК.

Заключение

Концентрация фторидов во всех пробах, отобранных в воде прибрежной зоны юго-восточного побережья Азовского моря, во впадающих в него притоках (реки Дон, Кагальник, Ея, Сухая и Мокрая Чубурка), в акватории морского порта Таганрог, Таганрогского подходного канала, Азово-Донского морского канала, подводных отвалов грунта, а также в грунтовых и межпластовых горизонтах подземных вод не превышает предельно допустимые уровни (ПДК – 1,2 мг/л).

Концентрация фторидов в исследованных водах прибрежных участков южного побережья Таганрогского залива изменяется в пределах 0,342-0,516 мг/л (среднее содержание 0,402 мг/л). Отмечается отчетливая тенденция увеличения концентраций фторидов в воде прибрежной зоны по направлению восточный район Таганрогского залива → центральный район → западный район залива → восточный район Азовского моря. В этом же направлении зафиксировано увеличение их концентраций и в подземных водоносных горизонтах.

В подземных водах содержание фторидов, как правило, несколько ниже, чем в водах исследованного побережья Азовского моря и варьирует в диапазоне 0,112-1,022 мг/л (в среднем 0,309 мг/л). Сделан вывод, что грунтовые воды играют второстепенную роль в формировании концентраций фторидов в воде прибрежной зоны моря. Отмечена тенденция повышения концентрации фторидов при увеличении глубины, на которой расположен горизонт подземных вод, что, вероятно, обусловлено, длительностью взаимодействия подземных вод с вмещающими породами: чем глубже горизонт подземных вод, тем он древнее и тем, больше фторидов выщелачивается с горных пород.

В исследованных реках концентрации фторидов изменяются от 0,325 до 0,606 мг/л (в среднем 0,446 мг/л), с максимальными их содержаниями в малых притоках Мокрая и Сухая Чубурка, впадающих в южное побережье центрального района Таганрогского залива, и минимальными в воде более многоводных рек Дон и Кагальник, впадающих в восточный район залива. Таким образом, для вод исследованных притоков характерны концентрации фторидов близкие по значениям к их концентрациям в водах прибрежных участков залива, что может свидетельствовать о воде притоков, как об одном из основных источников поступления фторидов в Таганрогский залив. Также как для поверхностных и подземных вод прибрежной зоны исследованного побережья, для вод притоков можно отметить увеличение концентраций фторидов по направлению: притоки восточного района Таганрогского залива → притоки южного побережья центрального района залива.

5. В районах проведения дноуглубительных работ и подводного складирования

грунтов в целом выявлено слабое превышение концентраций фторидов, по сравнению с их концентрациями в воде фоновых участков и прибрежной зоны побережья восточного района Таганрогского залива, что может свидетельствовать о незначительном влиянии функционирования судоходных каналов на концентрации фторидов в воде залива.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки (проект №5.5791.2017/6.7) и Южного федерального университета (проект № 5.5795.2017/8.9).

Литература

1. *Аничкина Н.В.* Геоэкологическая оценка влияния элементного состава природных вод Окско-Донской равнины на здоровье населения // *Экология Центрального Черноземья Российской Федерации*. Липецк: ЛЭГИ, 2006. № 2(17). С. 70-73.
2. *Аничкина Н.В.* Исследования биогеохимии фтора в компонентах геосистем // *Научное обозрение. Биологические науки*, 2016. № 3. С. 5-23.
3. *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.
4. *Габович Р.Д.* Фтор и его гигиеническое значение. М., 1957. 123 с.
5. *Гарькуша Д.Н., Федоров Ю.А., Тамбиева Н.С.* Влияние дноуглубительных работ и дампинга грунтов на концентрации метана и сероводорода в Таганрогском заливе // *Современные проблемы геологии, геофизики и геоэкологии Северного Кавказа. Материалы VII Всероссийской научно-технической конференции (г. Ессентуки, 6-9 декабря 2017 г.). Том VII. Часть 2 / Под ред. Керимова И.А.* М.: ИИЕТ РАН, 2017. С. 288-298.
6. *Гидрометеорология. Серия: Контроль загрязнения природной среды. Обзорная информация. Степень и экологические последствия фторидного загрязнения.* Обнинск, 1983. 112 с.
7. *Мягченко, А.П., Портянко, В.Ф.* Содержание фторидов в водах Северного Приазовья // *Гигиена и санитария*, № 10. 1985. С. 58-59.
8. *Аналитическая химия фтора / Н.С Николаев, С.Н Суворова, Е.И. Гурович, Е.К. Корчемная.* М.: Наука, 1970. 196 с.
9. *Петренко, М.В.* Содержание биогенных веществ и фтора в воде Новосибирского водохранилища // *Гидрохимические материалы*, 1964. Т. XXXVI. С. 101-116.
10. *Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши. Ч. 1 / Под ред. Л.В. Боевой* Ростов-на-Дону: НОК, 2009. 1037 с.
11. *Руководящий документ РД 52.24.533-2017 «Массовая концентрация фторидов в водах. Методика измерений фотометрическим методом с лантан-ализаринкомплексом в присутствии ацетона».* Ростов-на-Дону. ФГБУ «Гидрохимический институт», 2017.
12. *Некоторые экологические последствия техногенных выбросов фтора / О.Ф. Садыков, Н.М. Любашевский, И.А. Богачева и др.* // *Проблемы антропогенного воздействия на окружающую среду*. М.: Наука, 1985. С. 43-53.
13. *Церкинский С.Н., Заславская Р.М.* Значение фтора в питьевых водах в развитии эндемического зоба // *Проблемы эндокринологии*, 1956. № 4. С. 70-76.
14. *Шишкина О.В., Павлова Г.А., Быкова В.С.* Геохимия галогенов в морских и океанических осадках и иловых водах. М.: Наука, 1969. 119 с.