

УДК 550.42

СОДЕРЖАНИЕ ФТОРА В ВОДАХ р. ЛЕНЫ с 1995 по 2021 г.¹

© 2024 г. А. В. Савенко^а, *, В. С. Савенко^а, В. А. Ефимов^а

^а Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва, 119991 Россия

* e-mail: Alla_Savenko@rambler.ru

Поступила в редакцию 21.12.2022 г.

После доработки 17.05.2023 г.

Принята к публикации 01.06.2023 г.

Методом прямой потенциометрии с фторидным ионоселективным электродом определены средние концентрации — 0.110 и 0.082 мг/л — растворенного фтора в водах р. Лены в 1995 и 2021 гг. на спаде и пике весенне-летнего половодья. Результаты измерений сравниваются с данными предшествующих исследований, проведенных в 1954–1980 гг.

Ключевые слова: фтор, растворенная форма, речные воды, Лена.

DOI: 10.31857/S0321059624010031 **EDN:** EEKZMF

В связи с важной ролью фтора в физиологических процессах [1, 4, 17] и его значительным вкладом в антропогенное загрязнение окружающей среды [16] изучение содержания фтора в поверхностных и подземных водах давно является предметом обширных исследований, проводимых в России и других странах [3, 14, 15, 17]. Несмотря на это, огромные территории, как правило, с небольшой плотностью населения, до сих пор остаются малоизученными в отношении распространенности фтора в водных объектах. К таким территориям относится Сибирь, особенно ее арктические и приарктические районы.

При недостаточном объеме гидрохимической информации большое значение имеют сведения о составе вод крупных рек, усредненно характеризующие большие водосборные территории и временные тренды (при их наличии), обусловленные глобальными изменениями климата и влиянием окружающей среды. В настоящей статье приведены новые данные о содержании фтора в водах р. Лены и некоторых ее притоков, полученные в 1995 и 2021 гг., которые сопоставлены с опубликованными результатами предшествующих наблюдений, охватывающих период 1954–1980 гг.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Материалом для исследования послужили пробы воды из поверхностного горизонта р. Лены в нижнем течении, включая дельту, и некоторых ее притоков (рек Туолбы, Синей и Виллой), которые по просьбе авторов статьи отбирались сотрудниками Института океанологии им. П. П. Ширшова РАН в рейсе НИС “Профессор Маккавеев” со 2 июля по 2 августа 1995 г. и сотрудниками кафедры гидрологии суши географического факультета МГУ во время экспедиции с 3 по 5 июля 2021 г. Расположение точек отбора проб показано на рис. 1. В 1995 г. работы проводились во время спада весенне-летнего половодья, в 2021 г. — во время его пика. Средние расходы воды на гидропосту Росгидромета у с. Кюсюр в эти периоды составили 35820 ± 11340 и 45530 ± 500 м³/с.

Пробы воды сразу отфильтровывали через мембранный фильтр с диаметром пор 0.45 мкм в тщательно вымытые тefлоновые (1995 г.) или полипропиленовые (2021 г.) герметичные флаконы для определения в лаборатории содержания фторидов и хлоридов. Концентрацию растворенного фтора определяли методом прямой потенциометрии с использованием фторидного ионоселективного электрода и хлорсеребряного электрода сравнения в насыщенном растворе KCl в присутствии ацетатного солевого буфера с pH

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект 21-17-00181).

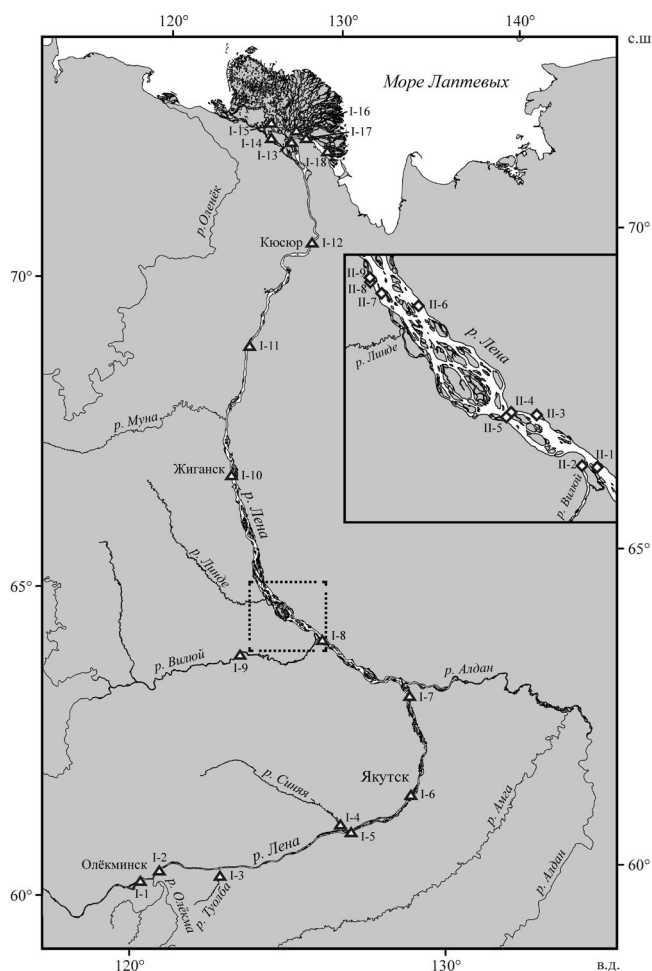


Рис. 1. Расположение точек отбора проб воды в нижнем течении р. Лены в 1995 (I-1–I-18) и 2021 (II-1–II-9) гг.

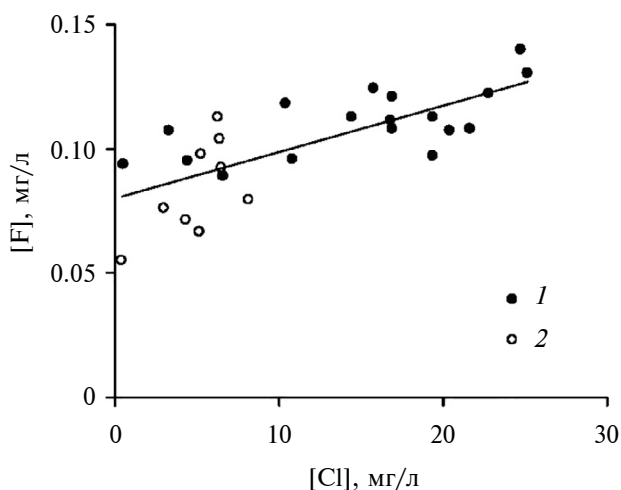


Рис. 2. Зависимость между концентрациями фтора и хлора в водах нижнего течения р. Лены. 1 – спад весенне-летнего половодья 1995 г.; 2 – пик весенне-летнего половодья 2021 г.

6.3 [12]. Чувствительность методики составила 0.02 мг F/л при погрешности измерений $\leq 1\%$. Концентрацию хлоридов измеряли объемным меркуриметрическим методом [10] в 1995 г. и методом капиллярного электрофореза на установке Капель 103Р [6] в 2021 г. с погрешностью $\pm 3\%$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Измеренные концентрации фторидов и хлоридов и отношение F/Cl в водах нижнего течения р. Лены приведены в табл. 1, откуда следует, что указанные величины в 1995 и 2021 гг. различались незначительно. Согласно [9], среднемноголетняя концентрация фтора в р. Лене составляла 0.23 мг/л в 1954–1974 гг. и 0.075 мг/л в 1976–1980 гг. при объеме водного стока 505 и 530 км³/год. По данным авторов статьи, концентрация фтора в нижнем течении р. Лены и ее притоках на спаде весенне-летнего половодья в 1995 г. находилась в диапазоне от 0.089 до 0.140 мг/л при среднем значении 0.110 мг/л, что близко соответствует среднему содержанию фтора в реках мира, равному 0.100 мг/л, по оценкам в [5]. Величина массового отношения F/Cl при этом составляла в среднем 0.0095, что также близко к аналогичному показателю для рек мира. В 2021 г. на пике весенне-летнего половодья концентрация фтора была ниже (0.055–0.113 мг/л при среднем значении 0.082 мг/л), а среднее отношение F/Cl выше – 0.020. Это отражает сезонную изменчивость условий, в которых формируется химический состав речного стока, заключающуюся в смене соотношения различных источников питания при большей вариации содержания хлоридов по сравнению с фтором. Данные 1995 и 2021 гг. описываются общей корреляционной связью между концентрациями фтора и хлоридов (рис. 2):

$$[F, \text{мг/л}] = 0.080 + 0.00189[Cl, \text{мг/л}],$$

$$r = 0.74.$$

Данные по содержанию фтора в водах р. Лены в 1995 и 2021 гг. хорошо согласуются с данными за 2018–2020 гг. для замыкающего створа р. Оби в разные фазы гидрологического режима [11], где оно было минимальным во время весенне-летнего половодья (0.079 мг/л), увеличивалось до 0.095 мг/л в летне-осенний период и до 0.103 мг/л в зимнюю межень.

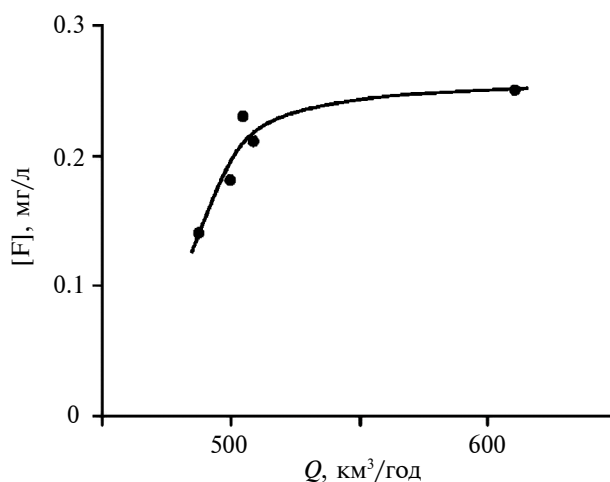
Таблица 1. Содержание фтора, хлора и отношение F/Cl в водах нижнего течения р. Лены в 1995 и 2021 гг.

Номера точек по рис. 1	Концентрация, мг/л		F/Cl × 10³
	F	Cl	
Спад весенне-летнего половодья 1995 г.			
I-1	0.121	16.90	7.14
I-2	0.111	16.80	6.60
I-3	0.094	0.49	192.00
I-4	0.107	3.32	32.20
I-5	0.113	14.40	7.84
I-6	0.122	22.80	5.36
I-7	0.130	25.20	5.16
I-8	0.140	24.80	5.65
I-9	0.097	19.40	4.99
I-10	0.108	16.90	6.40
I-11	0.108	21.60	4.99
I-12	0.113	19.30	5.85
I-13	0.118	10.50	11.30
I-14	0.095	4.43	21.40
I-15	0.107	20.40	5.25
I-16	0.124	15.80	7.85
I-17	0.096	10.90	8.83
I-18	0.089	6.60	13.50
Среднее арифметическое	0.111	15.00	19.60
Среднее геометрическое	0.110	11.60	9.50
Пик весенне-летнего половодья 2021 г.			
II-1	0.055	0.44	125.00
II-2	0.067	5.12	13.00
II-3	0.113	6.30	17.90
II-4	0.076	3.04	25.00
II-5	0.104	6.36	16.30
II-6	0.079	8.19	9.69
II-7	0.092	6.50	14.20
II-8	0.071	4.37	16.30
II-9	0.098	5.27	18.50
Среднее арифметическое	0.084	5.07	28.50
Среднее геометрическое	0.082	4.11	19.90

Остаются неясными причины повышенного содержания фтора в водах р. Лены по результатам систематических наблюдений в 1954–1976 гг. (табл. 2). В связи с этим обратим внимание на один факт, связанный с методикой колориметрического определения фтора, которая была использована в работах [7–9]. Для указанного временного периода наблюдается возрастание концентрации фтора при увеличении объема годового водного стока (рис. 3), что свойственно

Таблица 2. Содержание фтора в водах р. Лены в разные годы

Период наблюдений, годы	Водный сток Q , км ³ /год (фаза водного режима)	Концентрация фтора [F], мг/л	Ссылка
1954–1956	488	0.140	[7]
1954–1974	505	0.230	[9]
1973	500	0.180	[8]
1974	611	0.250	То же
1976	509	0.210	«
1976–1980	530	0.075	[9]
02.07–02.08.1995	Спад половодья	0.110	Данная работа
03–05.07.2021	Пик половодья	0.082	То же

**Рис. 3.** Зависимость концентрации фтора в водах р. Лены от объема водного стока в 1954–1976 гг.

не растворенным компонентам, а взвешенным веществам, тогда как содержание растворенных компонентов при увеличении водного стока, как правило, снижается [2]. До разработки фторидного ионоселективного электрода в 1968 г. и его широкого внедрения в практику гидрохимических исследований для определения фтора в природных водах использовали колориметрические методы, в которых пробы воды подвергаются сильному подкислению. Присутствующие в анализируемых пробах воды в кислой среде даже в небольшом количестве тонкие взвеси, не задерживаемые бумажными фильтрами, частично растворяются, и содержащийся в них фтор переходит в раствор. При низких концентрациях

растворенного фтора это может приводить к существенному завышению результатов колориметрических анализов [13].

ВЫВОДЫ

Измеренное методом прямой потенциометрии с фторидным ионоселективным электродом содержание растворенного фтора в водах р. Лены в 1995 и 2021 гг. на спаде и пике весенне-летнего половодья составляет 0.110 и 0.082 мг/л, что близко к содержанию фтора в р. Оби в 2018–2020 гг. и соответствует средней концентрации фтора в мировом речном стоке растворенных веществ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Авцын А.П., Жаворонков А.А., Риш М.А., Строчкова Л.С. Микроэлементозы человека (этиология, классификация, органопатология). М.: Медицина, 1991. 496 с.
2. Алейкин О.А. Основы гидрохимии. Л.: Гидрометеоздат, 1970. 444 с.
3. Аничкина Н.В. Исследования биогеохимии фтора в компонентах геосистем // Науч. обозрение. Биол. науки. 2016. № 3. С. 5–23.
4. Габович Р.Д., Минх А.А. Гигиенические проблемы фторирования питьевой воды. М.: Медицина, 1979. 200 с.
5. Гордеев В.В. Геохимия системы река–море. М., 2012. 452 с.
6. Комарова Н.В., Каменцев Я.С. Практическое руководство по использованию систем капиллярного электрофореза “Капель”. СПб.: Веда, 2006. 212 с.
7. Коновалов Г.С. Вынос микроэлементов главнейшими реками СССР // ДАН СССР. 1959. Т. 129. № 4. С. 912–915.
8. Коновалов Г.С., Коренева В.И. Вынос микроэлементов речным стоком с территории СССР в моря в современный период // Гидрохимические материалы. 1979. Т. 75. С. 11–21.
9. Коновалов Г.С., Коренева В.И. Изменение стока растворенных веществ с речных водосборов в моря в условиях антропогенного воздействия // Тр. II Международ. симпоз. “Геохимия природных вод”. Л.: Гидрометеоздат, 1985. С. 46–54.
10. Лурье Ю.Ю. Унифицированные методы анализа вод. М.: Химия, 1971. 375 с.
11. Савенко А.В., Савенко В.С., Ефимов В.А. Современное содержание фтора в водах реки Оби // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 5, География. 2023. Т. 78. № 6. С. 132–138.
12. Савенко В.С. Введение в ионометрию природных вод. Л.: Гидрометеоздат, 1986. 77 с.
13. Савенко В.С., Шмидеберг Н.А. К методике определения малых концентраций фтора в природных водах // Гидрохимич. материалы. 1977. Т. 65. С. 96–101.
14. Янин Е.П. Фтор в окружающей среде (распространенность, поведение, техногенное загрязнение) // Экол. экспертиза. 2007. № 4. С. 2–98.
15. Edmunds W.M., Smedley P.L. Fluoride in natural waters // Essentials Medical Geol. Dordrecht: Springer, 2013. P. 311–336.
16. Klee R.J., Graedel T.E. Elemental cycles: A status report on human or natural dominance // Ann. Rev. Environ. Res. 2004. V. 29. № 1. P. 69–107.
17. Weinstein L.H., Davison A.W. Fluorides in the environment: Effects on plants and animals. Wallingford; Cambridge: CABI Publ., 2004. 296 p.