

УДК 550.42

СОДЕРЖАНИЕ ФТОРА В ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ МИРОВОГО ОКЕАНА

© 2025 г. А. В. Савенко^{1, *}, В. С. Савенко²¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический факультет, Москва, Россия²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, географический факультет, Москва, Россия

*e-mail: Alla_Savenko@rambler.ru

Поступила в редакцию 08.11.2024 г.

После доработки 09.11.2024 г.

Принята к публикации 22.11.2024 г.

Определены концентрации фтора и значения массового отношения F/Cl в 40 пробах поверхностных вод Индийского и Атлантического океанов, Красного и Средиземного морей. Установлен слабый тренд возрастания отношения F/Cl при увеличении хлорности (солёности), по абсолютной величине незначительно превышающий погрешность измерений. Сделано предположение о влиянии на содержание фтора и отношение F/Cl в поверхностных горизонтах водной толщи поступления атмосферных аэрозолей и осаждения карбоната кальция.

Ключевые слова: морская вода, фториды, массовое отношение F/Cl, прямая потенциометрия

DOI: 10.31857/S0030157425020034, **EDN:** DXXMEX

1. ВВЕДЕНИЕ

Фтор, присутствующий в природных водах в форме фторидов, относится к компонентам основного солевого состава морской воды, концентрация которых по определению превышает 1 мг/л. Первые достоверные сведения о содержании фтора в морской воде были получены в 1933 г. Т. Томпсоном и Г. Тейлором [19], разработавшими достаточно чувствительный и точный спектрофотометрический циркон-ализариновый метод. Этот метод и его модификации (лантан- и церий-ализариновые методы) в последующие 35 лет стали основным способом получения информации о содержании фтора в водах Мирового океана [8, 10, 13–15 и др.]. Была установлена хорошая согласованность результатов определения фтора в морской воде методами спектрофотометрии и намного более трудоёмкой фотонной активации [22, 23]. В 1969 г. Т.Б. Вернер [20] впервые применил фторидный ионоселективный электрод для определения содержания фторид-ионов в морской воде, после чего ионометрия стала вторым чувствительным и точным массовым методом определения фтора в водах океанов и морей [1, 6, 21, 23 и др.].

Важной особенностью ионометрии является чувствительность исключительно по отношению к истинно растворённым формам компонентов.

Это позволило связать обнаруженные с помощью спектрофотометрических измерений аномально высокие концентрации фтора в глубинных водах некоторых районов Северной Атлантики [10, 17] с присутствием взвешенных, точно не идентифицированных форм фтора, которые непосредственно не влияют на показания ионоселективного электрода [9]. Тем не менее имеющиеся данные [7, 11, 13, 18, 19] позволяют считать географические различия содержания фтора в морских солях достоверным фактом. Однако если существование аномалий массового отношения F/Cl в прибрежных акваториях не вызывает сомнений, то небольшие различия этого показателя в водах открытого океана нуждаются в подтверждении на более обширном материале и выявлении их вероятных причин. В связи с этим целью настоящей работы стало определение концентрации фтора и отношения F/Cl в морской воде из разных районов Мирового океана с рассмотрением возможных причин возникновения пространственных различий.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Материалом для настоящего исследования послужили пробы морской воды, отобранные пластиковой емкостью из поверхностного слоя в декабре 2015 г. – январе 2016 г. студенткой кафедры

океанологии географического факультета МГУ А.М. Титовой (Чушняковой) во время 31-го рейса НИС “Академик Николай Страхов” по маршруту Индийский океан – Красное море – Средиземное море – Атлантический океан (рис. 1, табл. 1). До проведения анализов пробы хранились в герметично закрывающихся полипропиленовых флаконах.

В лабораторных условиях в пробах морской воды было определено суммарное содержание хлоридов и бромидов (хлорность) методом объемного титрования с азотнокислым серебром [3] и содержание растворенных фторидов изложенным ниже методом прямой потенциометрии. Измерительная электрохимическая цепь состояла из фторидного ионоселективного электрода с мембраной из кристаллического LaF_3 и хлор-серебряного электрода сравнения в 35‰ морской воде без бромидов. В морской воде с солесностью S электродвижущая сила E_S такой цепи связана с активностью $a_{\text{F}^-}(S)$, общей концентрацией $[\text{F}^-]_S$ и общим коэффициентом активности $\gamma_{\text{F}^-}(S)$ ионов фтора уравнением Нернста:

$$E_S = E^0 - \vartheta \lg a_{\text{F}^-}(S) = E^0 - \vartheta \lg \left([\text{F}^-]_S \gamma_{\text{F}^-}(S) \right), \quad (1)$$

где $E^0 = \text{const}$ – электродвижущая сила измерительной цепи при $a_{\text{F}^-} = 1$, ϑ – угловой коэффициент, равный 58.2 мВ при 20°C (для мембранных электродов угловой коэффициент может быть меньше теоретического значения [4]).

Для нахождения концентрации фтора по (1) необходимо определить неизвестные величины, к которым относятся E^0 , ϑ и $\gamma_{\text{F}^-}(S)$. Представим $\gamma_{\text{F}^-}(S)$ как произведение общего коэффициента активности ионов фтора в нормальной морской воде $\gamma_{\text{F}^-}(\text{NSW})$ и поправочного коэффициента $k_{\text{F}^-}(S)$, учитывающего отличие $\gamma_{\text{F}^-}(S)$ от $\gamma_{\text{F}^-}(\text{NSW})$ при солесности S :

$$\gamma_{\text{F}^-}(S) = \gamma_{\text{F}^-}(\text{NSW}) k_{\text{F}^-}(S). \quad (2)$$

Поправочный коэффициент $k_{\text{F}^-}(S)$ является функцией солесности и, очевидно, равен 1 при солесности нормальной морской воды 35‰.

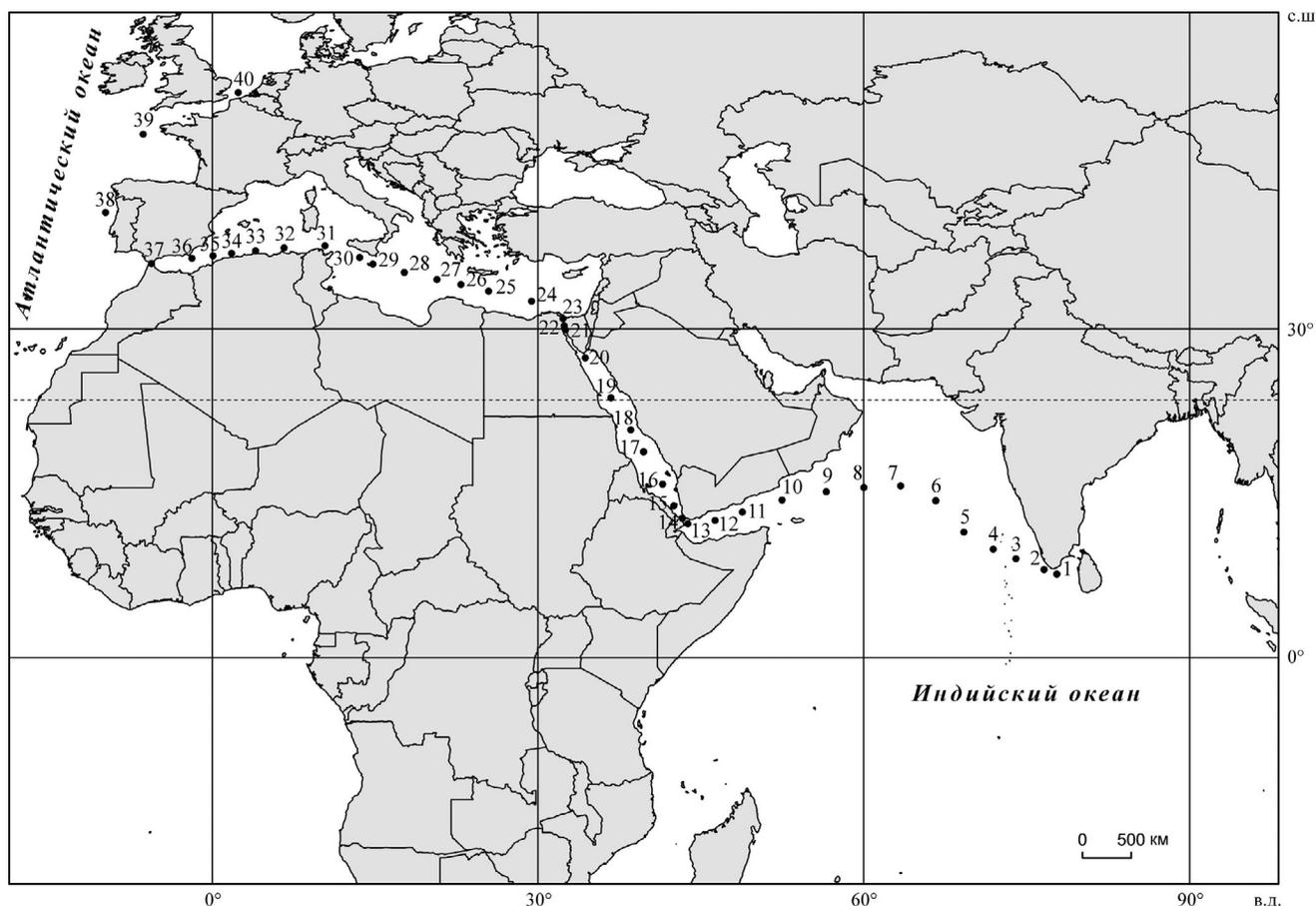


Рис. 1. Расположение станций отбора проб поверхностных вод для анализа содержания фтора и хлорности во время 31-го рейса НИС “Академик Николай Страхов”.

Таблица 1. Содержание фтора, хлорность и массовое отношение F/Cl в поверхностных водах разных районов Мирового океана

№ станции	Координаты		Дата пробоотбора	Концентрация, мг/л		Массовое отношение F/Cl $\times 10^5$
	с.ш.	в.д.		F	Cl	
1	7.6381	77.7735	16.12.2015	1.35	20190	6.70
2	8.0629	76.6252	16.12.2015	1.38	20480	6.72
3	9.0540	74.0307	17.12.2015	1.40	20760	6.77
4	9.9009	71.9309	17.12.2015	1.44	21040	6.85
5	11.4684	69.2306	18.12.2015	1.43	20900	6.83
6	14.3470	66.6338	19.12.2015	1.43	20850	6.84
7	15.7192	63.4217	20.12.2015	1.43	20950	6.84
8	15.5652	60.0158	21.12.2015	1.40	20620	6.79
9	15.1854	56.5396	22.12.2015	1.42	20750	6.83
10	14.4244	52.4878	23.12.2015	1.37	20370	6.71
11	13.3038	48.8169	24.12.2015	1.35	20230	6.67
12	12.5360	46.3364	24.12.2015	1.40	20720	6.74
13	12.2517	43.8179	25.12.2015	1.37	20340	6.72
14	12.7395	43.3149	25.12.2015	1.37	20320	6.72
15	13.8749	42.5084	25.12.2015	1.39	20600	6.76
16	15.8469	41.4750	26.12.2015	1.44	20980	6.85
17	16.7552	40.9411	26.12.2015	1.42	20900	6.80
18	20.7979	38.5521	27.12.2015	1.54	22070	6.96
19	23.7477	36.7398	28.12.2015	1.54	22240	6.93
20	27.3821	34.3682	29.12.2015	1.56	22320	6.97
21	29.9251	32.5398	30.12.2015	1.66	23910	6.96
22	30.2962	32.4399	31.12.2015	1.65	23990	6.89
23	30.9728	32.3127	31.12.2015	1.68	24210	6.92
24	32.5724	29.4411	02.01.2016	1.54	22200	6.94
25	33.4571	25.4476	03.01.2016	1.49	21660	6.90
26	34.0720	22.9256	03.01.2016	1.52	21950	6.91
27	34.5295	20.7181	04.01.2016	1.52	21920	6.95
28	35.1954	17.7207	05.01.2016	1.49	21580	6.91
29	35.9471	14.8258	06.01.2016	1.47	21320	6.89
30	36.5592	13.5962	07.01.2016	1.45	21090	6.86
31	37.6285	10.4010	08.01.2016	1.45	21120	6.86
32	37.4325	6.6158	09.01.2016	1.42	20890	6.77
33	37.1677	3.9973	09.01.2016	1.45	21010	6.88
34	36.9336	1.8069	10.01.2016	1.39	20680	6.72
35	36.6894	0.0876	10.01.2016	1.39	20640	6.73
36	36.4726	-1.8690	11.01.2016	1.48	21380	6.91
37	35.9689	-5.6022	12.01.2016	1.38	20580	6.72
38	40.6680	-9.8173	13.01.2016	1.33	19890	6.67
39	47.8025	-6.3460	15.01.2016	1.31	19780	6.63
40	51.6192	2.3872	17.01.2016	1.31	19780	6.65

Подстановка (2) в (1) дает

$$E_S = A - \vartheta \lg [F^-]_S - \vartheta \lg k_{F^-(S)}, \quad (3)$$

где $A = E^0 - \vartheta \lg \gamma_{F^-(NSW)} = const$. Калибровка измерительной цепи по стандартным растворам, имеющим состав нормальной морской воды и содержащим разные количества фтора

$$E_S = A - \vartheta \lg [F^-]_{NSW}, \quad (4)$$

позволяет определить A и ϑ как параметры уравнения (4). По другой калибровке с использованием стандартных растворов морской воды разной солености, но с концентрацией фтора, равной таковой в нормальной морской воде, можно получить зависимость $\lg k_{F^-(S)}$ от величины солености

$$\frac{E_S - E_{NSW}}{\vartheta} = -\lg k_{F^-(S)}, \quad (5)$$

которая показала линейную связь между $\lg k_{F^-(S)}$ и разностью солености пробы и нормальной морской воды:

$$\lg k_{F^-(S)} = \lambda(S - S_{NSW}). \quad (6)$$

Из (3) и (6) следует итоговое уравнение для расчета концентрации фтора (моль/л) в морской воде с соленостью S :

$$\lg [F^-]_S = \frac{A - E_S}{\vartheta} - \lambda(S - 35). \quad (7)$$

Относительная погрешность определений хлорности и содержания фторидов составила 3%.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты измерений приведены в табл. 1. Для всех изученных проб массовое отношение F/Cl изменяется в диапазоне $(6.63-6.97) \times 10^{-5}$ при средней величине $(6.82 \pm 0.10) \times 10^{-5}$, которая хорошо согласуется с имеющимися наиболее представительными оценками (табл. 2). Наряду

с этим обнаружена синхронность изменения отношения F/Cl и хлорности (рис. 2). При относительно небольшом диапазоне абсолютных значений указанных параметров связь между ними можно считать закономерной: в интервале хлорности от 19.8 до 22.0 г/л прослеживается линейная зависимость

$$F/Cl \approx [6.6 + 0.15(Cl - 19.6)] \times 10^{-5}, \quad (8)$$

которая при $Cl > 22.0$ г/л выполаживается и асимптотически приближается к отношению $F/Cl = 6.9 \times 10^{-5}$ (рис. 3).

Причина существования зависимости (8) не ясна, в связи с чем необходимо дополнительное подтверждение ее пространственно-временной устойчивости, поскольку наблюдаемые вариации отношения F/Cl лишь ненамного превышают погрешность измерений (3%, или 0.20×10^{-5}). Тем не менее можно предположить, что данная связь обусловлена поступлением из атмосферы в поверхностные горизонты водной толщи терригенных или вулканических аэрозолей, которые в результате выщелачивания становятся источником дополнительных количеств растворимых фторидов. Поскольку в водорастворимых фракциях почв засушливых территорий массовое отношение F/Cl в сотни–тысячи раз превышает таковое в морской воде [5], вполне вероятно, что это свойственно и терригенным аэрозолям аридных территорий. Однако такое объяснение корреляции отношения F/Cl и хлорности морской воды может быть верным только в том случае, если интенсивность поступления терригенных аэрозолей пропорциональна интенсивности испарения, т.е. степени аридности климата исследуемых акваторий. Справедливость этого положения не очевидна и нуждается в доказательствах.

Несколько проще объяснить выполаживание зависимости (8) в области высоких значений хлорности. Скорее всего, это является следствием соосаждения фтора с биогенным или хемогенным

Таблица 2. Величины массового отношения F/Cl в водах Мирового океана

Акватория, число проб (n)	$F/Cl \times 10^5$	Ссылка
Северная Атлантика, $n = 63$, в том числе:	6.97	[19]
открытый океан	6.85	
прибрежные воды	7.18	
Северная и Южная Атлантика, Тихий и Индийский океаны, $n = 300$	6.7 ± 0.1	[10, 17]
Северная Атлантика, $n = 200$	6.9 ± 0.1	[9]
Северная Атлантика, Тихий океан, Карибское море, $n = 224$	6.75 ± 0.03	[21]
Северная Атлантика, $n = 116$	6.69 ± 0.14	[12]

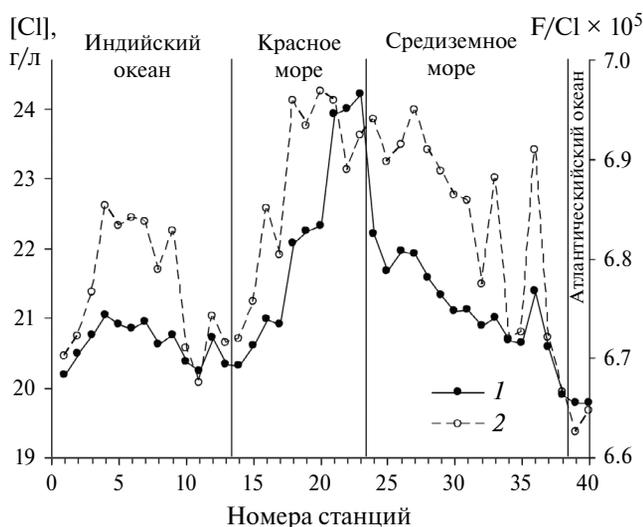


Рис. 2. Изменчивость хлорности (1) и массового отношения F/Cl (2) в поверхностных водах разных районов Мирового океана.

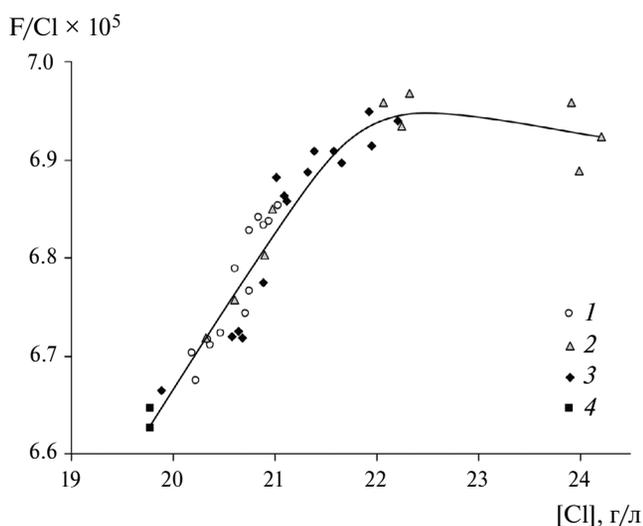


Рис. 3. Зависимость массового отношения F/Cl от хлорности в поверхностных водах разных районов Мирового океана: 1 – Индийский океан, 2 – Красное море, 3 – Средиземное море, 4 – Атлантический океан.

CaCO_3 , который, по данным многочисленных исследований [2 и др.], составляет значительную долю автохтонного взвешенного вещества поверхностной морской воды. Соосаждение должно приводить к удалению растворенного фтора и, следовательно, к уменьшению отношения F/Cl, которое компенсирует возрастание последнего в области более низких значений хлорности. Ранее Т. Томпсон и Г. Тейлор [19] уже связывали пониженное отношение F/Cl в водах Средиземного моря с соосаждением фтора с карбонатом кальция, а С. Охде и Й. Китано [16] получили экспериментальные доказательства реальной значимости этого процесса для геохимии фтора в океане.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В поверхностных водах Индийского и Атлантического океанов, Красного и Средиземного морей содержание фтора синхронно увеличивается с ростом хлорности (солёности) и находится в диапазоне 1.31–1.68 мг/л при хлорности 19.78–24.21 г/л.

Значения массового отношения F/Cl изменяются в целом пропорционально хлорности и находятся в диапазоне $(6.63\text{--}6.97) \times 10^{-5}$ при средней величине $(6.82 \pm 0.10) \times 10^{-5}$, хорошо согласующейся с наиболее представительными оценками этого параметра для вод Мирового океана.

Финансирование работы. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-17-00088 (<https://rscf.ru/project/24-17-00088/>).

Конфликт интересов. Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Косов А.Е., Волостных Б.В., Новиков П.Д. Фтор в водах Атлантического океана // *Океанология*. 1982. Т. 22. № 1. С. 43–47.
2. Лисицын А.П. Процессы океанской седиментации. М.: Наука, 1978. 392 с.
3. Лурье Ю.Ю. Унифицированные методы анализа вод. М.: Химия, 1971. 375 с.
4. Никольский Б.П., Матерова Е.А. Ионоселективные электроды. Л.: Химия, 1980. 240 с.
5. Савенко А.В., Савенко В.С. О водорастворимом фторе почв // *Агрохимия*. 2019. № 3. С. 61–64.
6. Савенко В.С., Северов Д.Н., Фазлуллин С.М. Фтор в водах Черного моря // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 5. География*. 1987. № 2. С. 87–93.
7. Abu-Hilal A.H. Fluoride distribution in the Jordan Gulf of Aqaba (Red Sea) // *Sci. Total Environ*. 1986. V. 49. P. 227–234.
8. Bewers J.M. North Atlantic fluoride profiles // *Deep-Sea Res*. 1971. V. 18. № 2. P. 237–241.
9. Brewer P.G., Spencer D.W., Wilkness P.E. Anomalous fluoride concentrations in the North Atlantic // *Deep-Sea Res*. 1970. V. 17. № 1. P. 1–7.
10. Greenhalgh R., Riley J.P. Occurrence of abnormally high fluoride concentration at depth in the oceans // *Nature*. 1963. V. 197. № 4865. P. 371–372.
11. Jaber A.M.Y., Kamal M.R. Major and trace elements in the seawater of the Jordanium coast of the Gulf of Aqaba // *Arabian J. Sci. and Eng*. 1985. V. 10. № 3. P. 281–289.
12. Jones M.M., Warner T.B. Fluoride in seawater north and east of Iceland // *J. Geophys. Res*. 1975. V. 80. № 18. P. 2695.

13. *Kester D.R.* Fluoride chlorinity ratio of sea water between the Grand Banks and the Mid-Atlantic Ridge // *Deep-Sea Res.* 1971. V. 18. № 11. P. 1123–1126.
14. *Kitano Y., Furukawa Y.* Distribution of fluoride in waters of Tokyo Bay // *J. Oceanogr. Soc. Japan.* 1972. V. 28. № 3. P. 121–125.
15. *Kletch R.A., Richards F.A.* Spectrophotometric determination of fluoride in seawater // *Analyt. Chem.* 1970. V. 42. № 12. P. 1435–1436.
16. *Ohde S., Kitano Y.* Incorporation of fluoride into Ca–Mg carbonate // *J. Geochem.* 1980. V. 14. № 6. P. 321–324.
17. *Riley J.P.* The occurrence of anomalously high fluoride concentrations in the North Atlantic // *Deep-Sea Res.* 1965. V. 12. № 2. P. 219–220.
18. *Sen Gupta R., Naik S., Singbal S.Y.S.* A study of fluoride, calcium and magnesium in the Northern Indian Ocean // *Marine Chem.* 1978. V. 6. № 2. P. 125–141.
19. *Thompson T.G., Taylor H.J.* Determination and occurrence of fluorides in sea water // *Ind. Eng. Chem., Anal. ed.* 1933. V. 5. № 2. P. 87–89.
20. *Warner T.B.* Fluoride in seawater: Measurement with lanthanum fluoride electrode // *Science.* 1969. V. 165. № 3889. P. 178–180.
21. *Warner T.B.* Normal fluoride content of seawater // *Deep-Sea Res.* 1971. V. 18. № 12. P. 1255–1263.
22. *Wilkniss P.K., Linnenbom V.J.* The determination of fluorine in seawater by photon activation analysis // *Limnol. and Oceanogr.* 1968. V. 13. № 3. P. 530–533.
23. *Windom H.L.* Fluoride concentration in coastal and estuarine waters // *Limnol. and Oceanogr.* 1971. V. 16. № 5. P. 806–810.

FLUORINE CONTENT IN THE SURFACE WATERS OF THE WORLD OCEAN

A. V. Savenko^{a,*}, V. S. Savenko^b

^a *M.V. Lomonosov Moscow State University, Faculty of Geology, Moscow, Russia*

^b *M.V. Lomonosov Moscow State University, Faculty of Geography, Moscow, Russia*

*e-mail: Alla_Savenko@rambler.ru

Fluorine concentrations and F/Cl mass ratio values were determined in 40 samples of surface waters of the Indian and Atlantic oceans, and of the Red and Mediterranean seas. A weak trend of increasing F/Cl ratio with chlorine (salinity) increase was established, which in absolute value slightly exceeds the measurement error. An assumption was made about the influence of atmospheric aerosols influx and calcium carbonate precipitation on the fluorine content and F/Cl ratio in the surface horizons of the water column.

Keywords: seawater, fluoride, F/Cl mass ratio, direct potentiometry