

УДК 550.42

ФТОР В ВОДАХ ГИПЕРСОЛЕННЫХ ВОДОЕМОВ (МЕРТВОЕ МОРЕ, ОЗЕРО УРМИЯ)

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

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

*e-mail: Alla_Savenko@rambler.ru

Поступила в редакцию 17.05.2023 г.

После доработки 17.07.2023 г.

Принята к публикации 08.10.2023 г.

Определена концентрация фтора в водах Мертвого моря и оз. Урмия, равная соответственно 5.3 ± 0.1 и 10.5 ± 0.1 мг/л, что в пересчете на массу солевого остатка составляет 15.9 и 26.0 мг F/кг безводных солей. Содержание фтора в солевом остатке вод изученных гиперсоленых водоемов существенно ниже такового для нормальной морской воды (37.1 мг F/кг). По экспериментальным данным, воды Мертвого моря и оз. Урмия сильно недосыщены по CaF_2 , в связи с чем спонтанное хемогенное осаждение флюорита в них невозможно.

Ключевые слова: фтор, флюорит, степень насыщения, гиперсоленые водоемы, Мертвое море, оз. Урмия.

DOI: 10.31857/S0321059624020061 EDN: CIBIAO

В настоящее время установлено, что фтор, влияя на активность ферментных систем растений, животных и микроорганизмов, играет важную роль в функционировании биоты на глобальном уровне – в масштабе всей биосферы. С учетом того, что в живые организмы, включая человека, фтор поступает в основном из водной среды, это обстоятельство придает изучению водной миграции фтора большое научное и практическое значение.

Один из малоизученных аспектов гидрохимии фтора связан с выяснением закономерностей его накопления в высокоминерализованных бессточных водоемах суши. В некоторых гиперсоленых водоемах содержание фтора достигает десятков миллиграмм на литр [2, 3, 12] и даже доходит до ~200 мг/л как, например, в бессточных озерах, расположенных в зоне Эфиопского рифта [23]. При столь высоких концентрациях фтора можно ожидать осаждения труднорастворимого фторида кальция (флюорита), растворимость которого часто лимитирует содержание фтора в природных водах [5, 15], однако прямые доказательства образования в гиперсоленых водоемах хемогенного флюорита не найдены. Небольшое число определений фтора в водах соляных озер при полном отсутствии сведений о степени их насыщения в отношении CaF_2 не позволяет уверенно судить о геохимических закономерностях

поведения фтора в процессе озерного галогенеза и, в частности, о возможности образования хемогенного флюорита.

Целью настоящей работы послужило определение содержания фтора в водах двух крупных гиперсоленых водоемов – Мертвого моря и оз. Урмия, близких по величине минерализации, но сильно различающихся по содержанию кальция, а также экспериментальная оценка степени насыщения вод изучаемых объектов по CaF_2 .

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Мертвое море, расположенное на границе Израиля и Иордании, представляет собой бессточный бассейн с минерализацией воды >300 г/л и специфическим химическим составом, в котором преобладает хлорид магния (53%) при значительно меньших вкладах хлоридов натрия (28%), кальция (14%), калия (5%) и крайне небольшом содержании сульфатов и бикарбонатов (<1%) [19]. В геохимическом отношении Мертвое море исследовано достаточно хорошо [14, 18, 20, 22, 24], однако данные о содержании фтора отсутствуют.

В бессточном оз. Урмия, находящемся на территории Ирана в тектонической депрессии на восточной окраине Курдских гор, величина

Таблица 1. Основной солевой состав природных вод Мертвого моря и оз. Урмия и их искусственных аналогов, соответствующих разбавлению 1 : 1

Вода	Минерализация, г/л	Концентрация, г-экв/л						
		Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
Мертвое море								
Природная	333.1	6.4819	0.0041	0.0055	0.9453	0.2171	4.2787	1.0273
Искусственная 1 : 2	166.4	3.2410	0.0020	0	0.4726	0.1086	2.1394	0.5136
Оз. Урмия								
Природная	404.0	5.6392	1.7572	0.0984	1.2690	0.3624	5.7649	0.0075
Искусственная 1 : 2	199.0	2.8237	0.8786	0	0.6345	0.1814	2.8827	0.0038

минерализации подвержена сезонной изменчивости: от 80–150‰ (85–170 г/л) весной до 260–280‰ (310–340 г/л) поздней осенью [16]. В засушливый период 1998–2019 гг. объем воды в озере сократился в ~60 раз, и минерализация достигла 330‰ (~400 г/л) при доминировании в составе растворенных компонентов хлорида магния (74%) и второстепенном вкладе сульфатов натрия (21%), калия (5%) и кальция (<1%) [1, 24]. Имеющиеся сведения по содержанию фтора в воде оз. Урмия показывают отсутствие его прямой связи с величиной минерализации. Так, концентрация фтора изменялась от 3 мг/л в 1967 г. до 12 мг/л в 1985 г. [13] и находилась в интервале 12.4–18.6 мг/л в 2020 г. [17] при минерализации вод в местах отбора проб в эти периоды соответственно 282–288, 215 и 328–334 г/л. Следует отметить, что в приведенных работах содержатся только указания на способ определения фтора без подробного описания методики.

Исследуемые пробы воды были отобраны по просьбе авторов статьи в октябре 2017 г. Е.В. Якушевым из прибрежных акваторий в северных частях Мертвого моря и оз. Урмия. Предварительно в этих пробах был определен основной солевой состав (табл. 1). Содержание главных катионов, хлоридов и сульфатов измерено методом капиллярного электрофореза [4] при разбавлении в 500 раз, ионов HCO₃⁻ ≈ Alk – объемным ацидиметрическим методом. Погрешность анализов, вычисленная как отношение разности эквивалентных концентраций главных анионов и катионов к их общему содержанию, была ≤1%.

Содержание фтора определяли с помощью измерительной электрохимической цепи, состо-

ящей из фторидного ионоселективного электрода “Элит-221” и хлорсеребряного электрода сравнения с насыщенным раствором KCl. Прямые потенциометрические измерения проводили в пробах воды Мертвого моря и оз. Урмия, разбавленных в 5 раз. При таком же разбавлении анализировали фтор методом добавок, описанным, например, в [8, 11].

При прямой потенциометрии для калибровки измерительной электрохимической цепи использовали растворы с концентрацией фтора 0.4–4.0 мг/л и таким же солевым фоном, как в исследуемых пробах воды из Мертвого моря и оз. Урмия. Калибровочные растворы были приготовлены следующим образом.

Для моделирования воды Мертвого моря в мерную колбу на 250 мл вносили навески солей в количествах 6.87 г NaCl, 2.03 г KCl, 54.36 г MgCl₂×6H₂O, 7.13 г CaCl₂ и 0.037 г Na₂SO₄, чтобы после доведения до метки дистиллированной водой раствор имитировал природную пробу воды, разбавленную в 2 раза. Модельный аналог разбавленной в 2 раза воды оз. Урмия содержал 9.27 г NaCl, 3.38 г KCl, 50.93 г MgCl₂×6H₂O, 0.037 г MgSO₄×7H₂O и 0.053 г CaCl₂ на 250 мл. Составы искусственных аналогов вод Мертвого моря и оз. Урмия приведены в табл. 1. Далее в мерные колбы на 50 мл с 20 мл одного из модельных растворов добавляли разные аликвоты (2, 5, 10 и 20 мл) раствора NaF с концентрацией 10 мг F/л и доводили до метки дистиллированной водой. Полученные стандартные растворы содержали 0.4, 1.0, 2.0 и 4.0 мг F/л и по основному солевому составу соответствовали разбавленной в 5 раз воде Мертвого моря или оз. Урмия.

Определение степени насыщения вод по CaF_2 (Ω_{CaF_2}) проводили путем сравнения стехиометрических произведений активностей ионов Ca^{2+} и F^- в воде Мертвого моря или оз. Урмия в естественном состоянии и в равновесии с CaF_2 :

$$\begin{aligned} \Omega_{\text{CaF}_2} &= \frac{a_{\text{Ca}^{2+}} a_{\text{F}^-}^2}{a_{\text{Ca}^{2+}\text{sat}} a_{\text{F}^-\text{sat}}^2} = \\ &= \frac{[\Sigma\text{Ca}^{2+}][\Sigma\text{F}^-]^2 \bar{\gamma}_{\text{Ca}^{2+}} \bar{\gamma}_{\text{F}^-}^2}{[\Sigma\text{Ca}^{2+}]_{\text{sat}} [\Sigma\text{F}^-]_{\text{sat}}^2 \bar{\gamma}_{\text{Ca}^{2+}\text{sat}} \bar{\gamma}_{\text{F}^-\text{sat}}^2} \approx \\ &\approx \left(\frac{[\Sigma\text{F}^-]}{[\Sigma\text{F}^-]_{\text{sat}}} \right)^2, \end{aligned} \quad (1)$$

где a_i , $[\Sigma i]$ и $\bar{\gamma}_i$ – активность, общая концентрация и общий коэффициент активности растворенного компонента i (подстрочный индекс “sat” обозначает принадлежность к раствору, насыщенному по фториду кальция). Последнее приближенное равенство в (1) обусловлено тем, что растворение CaF_2 практически не изменяет концентрацию растворенного кальция и значения общих коэффициентов активности растворенных компонентов.

Твердая фаза фторида кальция в экспериментах по установлению степени насыщения

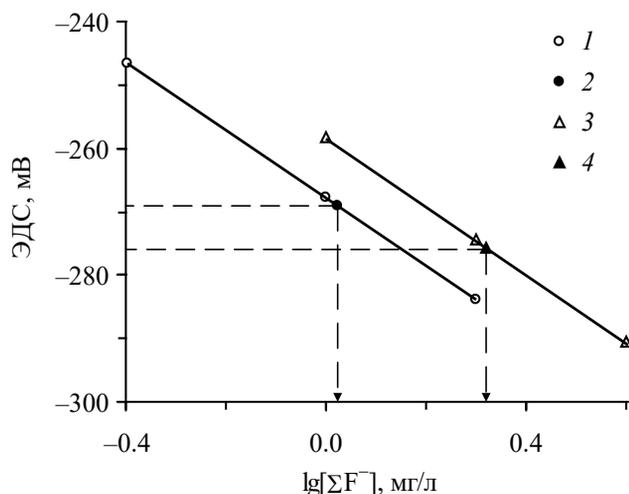


Рис. 1. Определение содержания фтора в пробах воды Мертвого моря и оз. Урмия методом прямой потенциометрии при разбавлении 1 : 5. Мертвое море: 1 – калибровочные растворы на искусственном аналоге, 2 – природная вода; оз. Урмия: 3 – калибровочные растворы на искусственном аналоге, 4 – природная вода.

вод Мертвого моря и оз. Урмия по CaF_2 была представлена образцом гидротермального кристаллического флюорита из Забайкалья, растертый в агатовой ступке до состояния “пудры” с размером частиц < 50 мкм. К 20 мл воды Мертвого моря или оз. Урмия добавляли по 0.5 г растертого флюорита и перемешивали суспензии на шейкере в течение 3 недель по 7 ч в сутки до установления постоянной концентрации фтора, соответствующей состоянию насыщения. Затем после трехдневного отстаивания растворы отфильтровывали через мембранный фильтр с диаметром пор 0.22 мкм и определяли в них концентрацию фтора методом прямой потенциометрии. В силу высокого содержания фторидов в насыщенных по CaF_2 водах Мертвого моря и оз. Урмия измерения проводили в пробах, разбавленных в 50 раз, и такое же разбавление применяли при приготовлении калибровочных растворов.

Для использованного в экспериментах образца флюорита предварительно была определена величина термодинамического произведения растворимости $L_{\text{CaF}_2}^0$ в разбавленных растворах $\text{CaCl}_2\text{--KCl}$:

$$L_{\text{CaF}_2}^0 = a_{\text{Ca}^{2+}\text{sat}} a_{\text{F}^-\text{sat}}^2. \quad (2)$$

В пластиковые емкости вносили по 0.8 г тонко растертого флюорита и добавляли по 80 мл растворов $\text{CaCl}_2\text{--KCl}$ с переменной концентрацией Ca^{2+} и постоянной ионной силой, равной 0.08. Суспензии в течение 3 недель перемешивали на шейкере по 7 ч в сутки (постоянные концентрации растворенного фтора достигались через 3–4 дня) и после отстаивания отфильтровывали через мембранный фильтр 0.22 мкм для определения содержания фтора методом прямой потенциометрии.

Погрешность прямых потенциометрических измерений и метода добавок составила ± 0.02 мг F/л. Поскольку кислотность анализируемых растворов не достигала областей значимого влияния недиссоциированных молекул HF^0 ($\text{pH} < 3.0$) или гидроксил-ионов ($\text{pH} > 8.5$) [9, 11], для создания оптимальной величины pH при измерениях содержания фтора (~ 6.3) было достаточно добавления ацетатного солевого буфера.

Таблица 2. ЭДС измерительной электрохимической цепи в пробах воды Мертвого моря и оз. Урмия, разбавленных в 5 раз, и в калибровочных растворах с таким же основным солевым составом

Раствор	ЭДС, мВ	lg[ΣF ⁻], мг/л	[ΣF ⁻], мг/л
Мертвое море			
Калибровочный раствор 1	-246.5	-0.398	0.4
Калибровочный раствор 2	-267.8	0.000	1.0
Калибровочный раствор 3	-284.0	0.301	2.0
Природная вода 1 : 5*	-269.1	0.025	1.06±0.02
Пересчет на неразбавленную природную воду*			5.3±0.1
оз. Урмия			
Калибровочный раствор 1	-258.3	0.000	1.0
Калибровочный раствор 2	-274.5	0.301	2.0
Калибровочный раствор 3	-290.6	0.602	4.0
Природная вода 1 : 5*	-275.6	0.322	2.10±0.02
Пересчет на неразбавленную природную воду*			10.5±0.1

* Среднее значение по пяти измерениям.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Значения ЭДС измерительной электрохимической цепи в калибровочных растворах и разбавленных в 5 раз водах изучаемых объектов приведены в табл. 2. Полученная по этим данным концентрация фтора в разбавленных пробах воды Мертвого моря и оз. Урмия составила 1.06±0.02 и 2.10±0.02 мг/л (рис. 1). Это соответствует содержанию растворенных фторидов 5.3±0.1 и 10.5±0.1 мг/л в природных водах Мертвого моря и оз. Урмия с минерализацией 333 и 404 г/л, или 15.9 и 26.0 мг F/кг безводных солей, что существенно меньше такового в солевом остатке нормальной морской воды (37.1 мг F/кг).

Результаты определения величины произведения растворимости флюорита, использован-

ного в экспериментах, представлены в табл. 3. Согласно имеющимся данным о константах устойчивости фторидных комплексов [7, 21], в разбавленных растворах CaCl₂-KCl явлениями комплексообразования можно пренебречь и для нахождения термодинамического произведения растворимости L⁰_{CaF₂} в (2) достаточно учесть коэффициенты активности свободных ионов кальция γ_{Ca²⁺} и фтора γ_{F⁻}:

$$L_{CaF_2}^0 = [\Sigma Ca^{2+}]_{sat} [\Sigma F^-]_{sat}^2 \gamma_{Ca^{2+}} \gamma_{F^-}^2,$$

[ΣCa²⁺] и [ΣF⁻] – молярные концентрации кальция и фторидов. Значения коэффициентов активности этих ионов, рассчитанные по полупырическому уравнению Дэвиса – уравнению третьего приближения теории Дебая–Хюккеля [10]:

Таблица 3. Растворимость природного кристаллического флюорита CaF₂ в разбавленных растворах CaCl₂-KCl при температуре 23±1°C

Навеска CaF ₂ , г	Объем, мл			Ионная сила I	γ _{Ca²⁺}	γ _{F⁻}	[ΣCa ²⁺] _{sat}	[ΣF ⁻] _{sat}	L ⁰ _{CaF₂} × 10 ⁻¹¹
	H ₂ O	1.06 M CaCl ₂	3.2 M KCl				мМ		
0.8	78	0	2.0	0.08	0.462	0.824	0.36	0.749	6.34
0.8	78	0.4	1.6	0.08	0.462	0.824	5.58	0.188	6.19
0.8	78	0.8	1.2	0.08	0.462	0.824	10.88	0.135	6.23
0.8	78	1.2	0.8	0.08	0.462	0.824	16.13	0.112	6.35
0.8	78	1.6	0.4	0.08	0.462	0.824	21.68	0.096	6.27
0.8	78	2.0	0	0.08	0.462	0.824	26.90	0.086	6.25
Среднее									6.27±0.08

$$\lg \gamma_i = -\frac{0.5115z_i^2\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} + 0.1z_i^2I,$$

где z_i – заряд свободного иона i , I – ионная сила раствора, составляют соответственно 0.462 и 0.824. Отсюда по данным проведенных экспериментов получим величину термодинамического произведения растворимости природного кристаллического $\text{CaF}_2 = (6.27 \pm 0.08) \times 10^{-11}$ при $23 \pm 1^\circ\text{C}$, которая удовлетворительно согласуется со справочными данными для химически чистого $\text{CaF}_2 = (2.6-4.0) \times 10^{-11}$ при температуре 25°C [6, 7, 21]. Это позволяет считать использованную в экспериментах фазу флюорита вполне репрезентативной.

Данные измерений насыщенности по флюориту (табл. 4) показывают, что концентрация растворенного фтора в водах Мертвого моря и оз. Урмия, находящихся в равновесии с CaF_2 , составляет соответственно 30.3 ± 0.1 и 369 ± 1 мг/л, в 5.7 и 35 раз превышая естественное содержание этого элемента (5.3 ± 0.1 и 10.5 ± 0.1 мг/л). Расчет по уравнению (1) дает степень насыщенности вод Мертвого моря и оз. Урмия по флюориту, равную 0.031 и 0.0008, что означает невозможность хемогенного образования CaF_2 в обоих водоемах в настоящее время. Если более высокое содержание фторидов в воде оз. Урмия по сравнению с таковым в Мертвом море может быть связано с особенностями мобилизации фтора на водосборе, то

чрезвычайно малая величина степени насыщенности по CaF_2 определено обусловлена очень низким содержанием растворенного кальция.

ВЫВОДЫ

Концентрация растворенных фторидов в водах Мертвого моря и оз. Урмия с минерализацией 333 и 404 г/л составляет 5.3 ± 0.1 и 10.5 ± 0.1 мг/л, или 15.9 и 26.0 мг F/кг безводных солей, что существенно меньше содержания фтора в солевом остатке нормальной морской воды (37.1 мг F/кг).

Согласно данным экспериментов, спонтанное хемогенное осаждение флюорита как в Мертвом море, так и в оз. Урмия невозможно: в равновесии с кристаллическим CaF_2 концентрация растворенных фторидов в водах указанных водоемов находится соответственно на уровне 30.3 ± 0.1 и 369 ± 1 мг/л, а степень насыщенности по этому минералу равна 0.031 и 0.0008.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андрулионис Н.Ю., Завьялов П.О. Лабораторные исследования основного компонентного состава гипергалинных озер // Морской гидрофизич. журн. 2019. Т. 35. № 1. С. 16–36.
2. Бектуров А.Б., Мазурова А.Л., Мун А.И. К вопросу о поведении йода, брома и фтора в процессе осад-

Таблица 4. ЭДС измерительной электрохимической цепи в насыщенных по флюориту CaF_2 пробах воды Мертвого моря и оз. Урмия, разбавленных в 50 раз, и в калибровочных растворах с таким же основным солевым составом

Раствор	ЭДС, мВ	$\lg[\Sigma\text{F}^-]$, мг/л	$[\Sigma\text{F}^-]$, мг/л
Мертвое море			
Калибровочный раствор 1	–305.5	–0.301	0.5
Калибровочный раствор 2	–321.5	0.000	1.0
Калибровочный раствор 3	–337.4	0.301	2.0
Насыщенная по CaF_2 природная вода 1:50*	–309.9	–0.217	0.607 ± 0.002
Пересчет на неразбавленную воду, насыщенную по CaF_2 *			30.3 ± 0.1
оз. Урмия			
Калибровочный раствор 1	–305.5	0.477	3.0
Калибровочный раствор 2	–318.1	0.699	5.0
Калибровочный раствор 3	–337.5	1.041	11.0
Насыщенная по CaF_2 природная вода 1:50*	–327.7	0.868	7.38 ± 0.02
Пересчет на неразбавленную воду, насыщенную по CaF_2 *			369 ± 1

* Среднее значение по измерениям в трех экспериментах.

- кообразования в водоеме // Вестн. АН Казахской ССР. 1967. № 2. С. 24–32.
3. *Егорова Е.Н.* О фторе в боратах и борных рудах Индерского района // Зап. Всерос. минерал. об-ва. 1940. Ч. 69. № 4. С. 458–471.
 4. *Комарова Н.В., Каменцев Я.С.* Практическое руководство по использованию систем капиллярного электрофореза “Капель”. СПб.: Вода, 2006. 212 с.
 5. *Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Швец В.М.* Геохимия подземных вод: теоретические, прикладные и экологические аспекты. М.: ЦентрЛитНефтеГаз, 2012. 672 с.
 6. *Кумок В.Н., Кулешова О.М., Карабин Л.А.* Производство растворимости. Новосибирск: Наука, 1983. 326 с.
 7. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989. 447 с.
 8. *Никольский Б.П., Матерова Е.А.* Ионоселективные электроды. М.: Химия, 1980. 240 с.
 9. *Покровский О.С., Савенко В.С.* Определение константы диссоциации фтористоводородной кислоты в морской воде с помощью фторидного ионоселективного электрода // Океанология. 1993. Т. 33. № 1. С. 149–152.
 10. *Робинсон Р., Стокс Р.* Растворы электролитов. М.: ИЛ, 1963. 646 с.
 11. *Савенко В.С.* Введение в ионометрию природных вод. Л.: Гидрометеиздат, 1986. 77 с.
 12. *Седельников Г.С., Андриясова Г.М.* Фтор, бром, йод в рассолах Кара-Богаз-Гола // Изв. АН Туркменской ССР. 1968. № 4. С. 51–56.
 13. *Asem A., Mahmoudi A.* One and a half centuries of physicochemical data of Urmia Lake, Iran: 1852–2008 // Int. J. of Science and Knowledge. 2013. V. 2. № 1. P. 57–72.
 14. *Bentor Y.K.* Some geochemical aspects of the Dead Sea and the question of its age // Geochim. Cosmochim. Acta. 1961. V. 25. № 4. P. 239–260.
 15. *Edmunds W.M., Smedley P.L.* Fluoride in natural waters // Essentials of Medical Geology: Revised Edition. Ch. 13. Dordrecht: Springer, 2013. P. 311–336.
 16. *Kelts K., Shahrabi M.* Holocene sedimentology of hypersaline Lake Urmia, northwestern Iran // Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. 1986. V. 54. № 1–4. P. 105–130.
 17. *Kheiri R., Mehrshad M., Pourbabae A.A., Ventosa A., Amoozegar M.A.* Hypersaline Lake Urmia: A potential hotspot for microbial genomic variation // Sci. Rep. 2023. V. 13. № 374. P. 1–11.
 18. *Lerman A.* Model of chemical evolution of a chloride lake – The Dead Sea // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1967. V. 31. № 12. P. 2309–2330.
 19. *Livingstone D.A.* Data of geochemistry, Sixth ed. Ch. G. Chemical composition of rivers and lakes // U.S. Geol. Surv. Prof. Pap. 1963. № 440-G. P. G1–G64.
 20. *Nissenbaum A.* Minor and trace elements in Dead Sea water // Chem. Geol. 1977. V. 19. № 1–4. P. 99–111.
 21. *Smith R.M., Martell A.E.* Critical stability constants. V. 4. Inorganic complexes. N.Y.: Plenum Press, 1976. 257 p.
 22. *Stiller M., Lensky N., Gavrieli I.* Recent Evolution of the Dead Sea Chemical Composition: 2005–2015. Tech. Rep. Jerusalem, 2018. 54 p.
 23. *Von Damm K.L., Edmond J.M.* Reverse weathering in the closed-basin lakes of the Ethiopian rift // Am. J. Sci. 1984. V. 284. № 7. P. 835–862.
 24. *Yakushev E.V., Andrulionis N.Yu., Jafari M., Lahijani H.A.K., Ghaffari P.* How climate change and human interaction alter chemical regime in salt lakes, case study: Lake Urmia, Aral Sea, the Dead Sea, and Lake Issyk-Kul // Lake Urmia: A Hypersaline Waterbody in a Drying Climate. The Handbook of Environmental Chemistry. Switzerland: Springer Nature, 2021. https://doi.org/10.1007/698_2021_811