

ФТОР В ВОДАХ СЕВЕРНОЙ АТЛАНТИКИ

А.В. Савенко¹, В.С. Савенко², А.Н. Новигатский³

^{1,2} Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

³ Институт океанологии имени П.П. Шишова РАН, аналитическая лаборатория геологического направления

¹ Геологический факультет, кафедра геохимии, ст. науч. сотр., канд. геогр. наук;
e-mail: alla_savenko@rambler.ru

² Географический факультет, кафедра гидрологии суши, вед. науч. сотр.,
д-р геол.-минерал. наук, проф.; e-mail: alla_savenko@rambler.ru

³ Зав. лаб., канд. геол.-минерал. наук; e-mail: novigatsky@gmail.com

Методом прямой потенциометрии с фторидным ионоселективным электродом получены новые данные о содержании фтора в водах Северной Атлантики. Концентрация фтора по результатам измерений составила $1,27 \pm 0,03$ мг/кг при массовом отношении F/Cl, равном $(6,59 \pm 0,11) \cdot 10^{-5}$, что близко соответствует обычному содержанию фтора в морской воде. Совокупность имеющихся данных по отношению F/Cl в разных районах Мирового океана позволяет предположить наличие слабой изменчивости содержания фтора в солях морской воды.

Ключевые слова: морская вода, солевой состав, содержание фтора, массовое отношение F/Cl, прямая потенциометрия

DOI: 10.55959/MSU0579-9414.5.78.1.13

ВВЕДЕНИЕ

Фтор входит в группу макрокомпонентов морской воды, содержание которых превышает 1 мг/кг (0,001%). Ранние измерения, выполненные весовым методом, давали сильно различающиеся концентрации фтора и только начиная с 1933 г., когда Т. Томпсон и Г. Тейлор [Tompson, Taylor, 1933] разработали спектрофотометрический циркон-ализариновый метод, стало возможным точное определение фтора. В дальнейшем циркон-ализариновый метод был вытеснен аналогичным, но более удобным лантан-ализариновым методом [Greenhalgh, Riley, 1961], а также ионометрическими методами с фторидным ионоселективным электродом [Warner, 1969]. Небольшое число определений фтора в морской воде было проведено фотонно-активационным методом [Warner, 1969; Brewer et al., 1970]. В подавляющем большинстве случаев все перечисленные методы приводят к согласующимся результатам [Warner et al., 1975]. В некоторых глубоководных пробах спектрофотометрические определения фтора давали аномально высокие значения отношения F/Cl [Greenhalgh, Riley, 1963; Riley, 1965; Brewer et al., 1970], вероятно, обусловленные присутствием фторсодержащих коллоидов и тонких взвесей [Brewer et al., 1970; Warner, 1971]. Однако если исключить все сомнительные случаи, отношение F/Cl в разных районах Мирового океана показывает небольшие, но достоверные различия, выходящие за пределы погрешности измерений [Tompson, Taylor, 1933; Windom, 1971; Warner et al., 1975; Nabipour, Dobaradaran, 2013]. Более опре-

деленные выводы в настоящее время, к сожалению, сделать невозможно, поскольку за прошедшие 90 лет после разработки первого количественного метода определения фтора в морской воде по данному вопросу было опубликовано немногим более трех десятков работ. Этого ограниченного материала явно недостаточно для установления масштабов и причин изменчивости содержания фтора в водах океанов и морей. Цель настоящей работы состояла в получении новой информации и расширении существующей базы данных о содержании фтора в водах Мирового океана.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Материалом для исследования послужили пробы морской воды, отобранные в Северной Атлантике с 27 июля по 15 августа 2017 г. во время 68-го рейса НИС «Академик Мстислав Келдыш». Координаты станций и горизонты отбора проб приведены в табл. 1. Концентрацию фтора определяли методом прямой потенциометрии [Савенко, 1986] с использованием измерительной электрохимической цепи, состоящей из фторидного ионоселективного электрода и хлорсеребряного электрода сравнения, заполненного 35% искусственной морской водой без бромидов. Для уменьшения мешающего действия гидроксил-ионов, в отношении которых фторид лантана обладает частичной проницаемостью, и недиссоциированных молекул HF⁰, снижающих активность ионов фтора, в пробы добавляли ацетатный буфер с pH = 6,3 в объемном соотно-

шении 1:10. Данное значение pH оптимально для устранения влияния указанных компонентов [Савенко, Шмидеберг, 1977]. П.Г. Бревнер с соавторами [Brewer et al., 1970] выполняли потенциометрические измерения в более кислой среде ($\text{pH} = 5,0\text{--}5,5$), которая способствует растворению апатитового и карбонатного материала водной взвеси, что может приводить к некоторому завышению определяемых концентраций растворенного фтора. Калибровку измерительной электрохимической цепи проводили по стандартным растворам, содержащим 0,65, 1,30 и 1,95 мг F/кг и по составу соответствующим нормальной морской воде с соленостью 35‰. Погрешность определений не превышала 3%.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты измерений, представленные в табл. 1, показали, что для всех станций прослеживается слабо выраженная тенденция увеличения концентрации фтора с глубиной, которая, однако, сопоставима с точностью определений. Средние величины концентрации фтора и массового отношения F/Cl для вертикальных разрезов всех станций равны $1,27 \pm 0,03$ мг/кг и $(6,59 \pm 0,11) \cdot 10^{-5}$, что близко соответствует значениям, обычным для вод Северной Атлантики (табл. 2).

Таблица 1

Содержание фтора, соленость и массовое отношение F/Cl в водах Северной Атлантики

Координаты	Глубина, м	Горизонт, м	S, ‰	F, мг/кг	F/Cl* · 10 ⁵
Станция 5537, 27.07.2017					
73,5682° с. ш., 7,0117° в. д.	2270	1	35,05	1,24	6,39
		5	35,04	1,25	6,44
		20	35,07	1,24	6,39
		250	34,92	1,24	6,42
		500	34,91	1,25	6,47
		800	34,91	1,27	6,57
		1300	34,91	1,26	6,52
		2263	34,91	1,25	6,47
Среднее			34,97	1,25	6,46
Станция 5545, 31.07.2017					
73,3792° с. ш., 27,0088° в. д.	406	5	34,95	1,28	6,62
		46	35,07	1,25	6,44
		180	35,08	1,28	6,59
		340	35,08	1,28	6,59
		392	35,07	1,29	6,65
Среднее			35,05	1,28	6,58
Станция 5574, 13.08.2017					
74,2492° с. ш., 30,0088° в. д.	303	5	34,91	1,28	6,62
		18	34,92	1,29	6,67
		40	35,06	1,29	6,65
		240	35,05	1,29	6,65
		294	35,02	1,29	6,65
Среднее			34,99	1,29	6,65
Станция 5576, 14.08.2017					
72,4642° с. ш., 32,0020° в. д.	272	5	34,51	1,28	6,70
		33	34,83	1,28	6,64
		100	34,97	1,30	6,72
		180	35,01	1,29	6,66
		266	35,01	1,30	6,71

Окончание таблицы 1

Координаты	Глубина, м	Горизонт, м	S, ‰	F, мг/кг	F/Cl* · 10 ⁵
Среднее			34,87	1,29	6,69
Станция 5577, 14.08.2017					
72,2065° с. ш., 33,0162° в. д.	278	5	34,64	1,29	6,73
		22	34,71	1,29	6,71
		40	34,91	1,29	6,68
		110	35,01	1,30	6,71
		180	35,03	1,30	6,70
		229	35,01	1,30	6,71
		265	35,01	1,30	6,71
Среднее			34,90	1,30	6,71
Станция 5579, 15.08.2017					
70,2235° с. ш., 33,0062° в. д.	248	5	33,91	1,23	6,55
		26	34,11	1,23	6,51
		75	34,57	1,23	6,43
		190	34,59	1,24	6,48
		237	34,61	1,24	6,47
Среднее			34,36	1,23	6,49
Среднее по всем станциям			34,87 ± 0,27	1,27 ± 0,03	6,59 ± 0,11

Примечание. * Хлорность была получена пересчетом солёности, определенной кондуктометрическим методом.

Таблица 2

Величины массового отношения F/Cl в водах Северной Атлантики

Район	F/Cl · 10 ⁵	Ссылка
Северная Атлантика, без проб с аномально высокими значениями отношения F/Cl	6,7 ± 0,1	[Greenhalgh, Riley, 1963; Riley, 1965]
Северная Атлантика	6,9 ± 0,1	[Brewer et al., 1970]
То же	6,82 ± 0,12	[Bewers, 1971]
То же, разрез Большая Банка – Срединно-Атлантический хребет, районы I–IV по направлению к центральным частям океана	7,0 ± 0,2 (I) 6,9 ± 0,1 (II) 6,8 ± 0,1 (III) 6,7 ± 0,1 (IV)	[Kester, 1971]
То же, пролив Гренландия – Шпицберген	6,68 ± 0,11	[Jones, Warner, 1975]
То же, Фарерско-Исландский порог	6,75 ± 0,08	То же
То же, Саргассово море, район Гольфстрима	7,01 ± 0,23	[Косов и др., 1982]
Северная Атлантика	6,59 ± 0,11	Данная работа

Обнаруженные Р. Гринхалгом и Дж. Райли [Greenhalgh, Riley, 1963; Riley, 1965] аномально высокие значения отношения F/Cl в части глубоководных проб, скорее всего, являются артефактом, связанным с присутствием в морской воде тонких взвесей и коллоидов: отношение F/Cl возрастало по мере приближения ко дну, где, как предполагалось, происходило взмучивание осадков. Поскольку лантан, церий или цирконий, вводимые в морскую воду при использовании спектрофотометрического ализаринового метода,

образуют очень прочные фторидные комплексы, эти металлы могут взаимодействовать не только с фтором в растворенном состоянии, но и с находящимся во взвеси в адсорбированной форме или в составе относительно слаборастворимых минералов. Другими словами, образование фторидных комплексов приводит к снижению активности растворенного фтора, которое должно компенсироваться переходом в раствор фтора из поглощенного комплекса взвешенного вещества или из фторсодержащих минералов.

Наряду с этим, небольшие пространственные вариации отношения F/Cl все же имеются. Отмечалось, что для прибрежных вод характерны более высокие значения этого параметра, чем для вод открытого океана [Thompson, Taylor, 1933; Kester, 1971]. В ряде районов наблюдалось закономерное увеличение отношения F/Cl при отклонении солености от таковой в нормальной морской воде как в меньшую, так и в большую сторону [Windom, 1971; Nabipour, Dobaradaran, 2013]. Преимущественное по сравнению с хлором вхождение фтора в состав планктона [Савенко, 1988] и биогенных карбонатов [Thompson, Taylor, 1933; Kitano, Okumura, 1973; Ohde, Kitano, 1980] также должно влиять на величину отношения F/Cl в морской воде. Важным фактором формирования содержания фтора в морской воде служит наземный и подводный вулканизм, который в одних случаях вызывает увеличение отношения F/Cl [Olafsson, 1975; Фазлуллин, Гавриленко, 1989], а в других, наоборот, его снижение [Elderfield, 1972]. Количественная оценка воздей-

ствия указанных факторов в настоящее время затруднена из-за недостатка имеющегося фактического материала, однако с большой долей вероятности можно утверждать, что все они оказывают слабое влияние на величину и пространственно-временную изменчивость отношения F/Cl в морской воде.

ВЫВОДЫ

Определенные методом прямой потенциометрии средние величины концентрации растворенного фтора и массового отношения F/Cl в Северной Атлантике, равные $1,27 \pm 0,03$ мг/кг и $(6,59 \pm 0,11) \cdot 10^{-5}$, соответствуют обычным для вод Мирового океана значениям.

Совокупность имеющихся данных по отношению F/Cl в разных районах Мирового океана позволяет предположить наличие слабой изменчивости содержания фтора в солях морской воды или, иначе выражаясь, относительно небольшое отклонение от постоянства солевого состава морской воды для фтора.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-17-00157).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Косов А.Е., Волостных Б.В., Новиков П.Д. Фтор в водах Атлантического океана // *Океанология*. 1982. Т. 22. № 1. С. 43–47.
- Савенко В.С. Введение в ионометрию природных вод. Л.: Гидрометеиздат, 1986. 77 с.
- Савенко В.С. Элементарный химический состав океанского планктона // *Геохимия*. 1988. № 8. С. 1084–1089.
- Савенко В.С., Шмидеберг Н.А. К методике определения малых концентраций фтора в природных водах // *Гидрохимич. материалы*. 1977. Т. 65. С. 96–101.
- Фазлуллин С.М., Гавриленко Г.М. Фтор как индикатор подводной вулканической деятельности и методы определения его в морской воде // *Вулканология и сейсмология*. 1989. № 5. С. 70–76.
- Bewers J.M. North Atlantic fluoride profiles, *Deep-Sea Res.*, 1971, vol. 18, no. 2, p. 237–241.
- Brewer P.G., Spencer D.W., Wilkiss P.E. Anomalous fluoride concentrations in the North Atlantic, *Deep-Sea Res.*, 1970, vol. 17, no. 1, p. 1–7.
- Elderfield H. Effect of volcanism on water chemistry, Deception Island, Antarctica, *Marine Geol.*, 1972, vol. 13, no. 1, p. 1–6.
- Greenhalgh R., Riley J.P. The determination of fluorides in natural waters, with particular reference to sea water, *Analyt. Chim. Acta*, 1961, vol. 25, no. 2, p. 179–188.
- Greenhalgh R., Riley J.P. Occurrence of abnormally high fluoride concentration at depth in the oceans, *Nature*, 1963, vol. 197, no. 4865, p. 371–372.
- Jones M.M., Warner T.B. Fluoride in seawater north and east of Iceland, *J. Geophys. Res.*, 1975, vol. 80, no. 18, p. 2695.
- Kester D.R. Fluoride chlorinity ratio of sea water between the Grand Banks and the Mid-Atlantic Ridge, *Deep-Sea Res.*, 1971, vol. 18, no. 11, p. 1123–1126.
- Kitano Y., Okumura M. Coprecipitation of fluoride with calcium carbonate, *Geochem. J.*, 1973, vol. 7, no. 1, p. 37–49.
- Nabipour I., Dobaradaran S. Fluoride and chloride levels in the Bushehr coastal seawater of the Persian Gulf, *Fluoride*, 2013, vol. 46, no. 4, p. 204–207.
- Ohde S., Kitano Y. Incorporation of fluoride into Ca–Mg carbonates, *Geochem. J.*, 1980, vol. 14, no. 6, p. 321–324.
- Olafsson J. Volcanic influence on seawater at Heimaey, *Nature*, 1975, vol. 255, no. 5504, p. 138–141.
- Riley J.P. The occurrence of anomalously high fluoride concentrations in the North Atlantic, *Deep-Sea Res.*, 1965, vol. 12, no. 2, p. 219–220.
- Thompson T.G., Taylor H.J. Determination and occurrence of fluorides in sea water, *Ind. Eng. Chem., Anal. ed.*, 1933, vol. 5, no. 2, p. 87–89.
- Warner T.B. Fluoride in seawater: Measurement with lanthanum fluoride electrode, *Science*, 1969, vol. 165, no. 3889, p. 178–180.
- Warner T.B. Normal fluoride content of seawater, *Deep-Sea Res.*, 1971, vol. 18, no. 12, p. 1255–1263.
- Warner T.B., Jones M.M., Miller G.R., Kester D.R. Fluoride in sea water: Intercalibration study based on electrometric and spectrophotometric methods, *Analyt. Chim. Acta*, 1975, vol. 77, no. 1, p. 223–228.
- Windom H.L. Fluoride concentration in coastal and estuarine waters, *Limnol. and Oceanogr.*, 1971, vol. 16, no. 5, p. 806–810.

Поступила в редакцию 01.03.2022

После доработки 02.06.2022

Принята к публикации 27.06.2022

FLUORINE IN THE NORTH ATLANTIC WATERS

A.V. Savenko¹, V.S. Savenko², A.N. Novigatsky³^{1,2} Lomonosov Moscow State University³ Shirshov Institute of Oceanology of RAS, Analytical Laboratory of Geological Direction¹ Faculty of Geology, Department of Geochemistry, Senior Scientific Researcher,
Ph.D. in Geography; e-mail: alla_savenko@rambler.ru² Faculty of Geography, Department of Land Hydrology, Leading Scientific Researcher,
D.Sc. in Geology and Mineralogy, Professor; e-mail: alla_savenko@rambler.ru³ Head of Laboratory, Ph.D. in Geology and Mineralogy; e-mail: novigatsky@gmail.com

New data on the fluorine content in North Atlantic waters was obtained by the method of direct potentiometry with a fluoride ion-selective electrode. The measured fluorine concentration was equal to 1.27 ± 0.03 mg/kg at F/Cl mass ratio of $(6.59 \pm 0.11) \cdot 10^{-5}$, which closely corresponds to the normal fluorine content in seawater. The totality of available data on the F/Cl ratio in different areas of the World Ocean suggests rather low variability of the fluorine content in seawater salts.

Keywords: seawater, salt composition, fluorine content, F/Cl mass ratio, direct potentiometry

Acknowledgements. The study was financially supported by the Russian Science Foundation (project 20-17-00157).

REFERENCES

- Bewers J.M. North Atlantic fluoride profiles, *Deep-Sea Res.*, 1971, vol. 18, no. 2, p. 237–241.
- Brewer P.G., Spencer D.W., Wilkiss P.E. Anomalous fluoride concentrations in the North Atlantic, *Deep-Sea Res.*, 1970, vol. 17, no. 1, p. 1–7.
- Elderfield H. Effect of volcanism on water chemistry, Deception Island, Antarctica, *Marine Geol.*, 1972, vol. 13, no. 1, p. 1–6.
- Fazlullin S.M., Gavrilenko G.M. Ftor kak indikator podvodnoy vulkanicheskoy deyatel'nosti i metody opredeleniya yego v morskoy vode [Fluorine as an indicator of underwater volcanic activity and methods for determining it in seawater], *Vulkanologiya i Seysmologiya*, 1989, no. 5, p. 70–76. (In Russian)
- Greenhalgh R., Riley J.P. The determination of fluorides in natural waters, with particular reference to sea water, *Analyt. Chim. Acta*, 1961, vol. 25, no. 2, p. 179–188.
- Greenhalgh R., Riley J.P. Occurrence of abnormally high fluoride concentration at depth in the oceans, *Nature*, 1963, vol. 197, no. 4865, p. 371–372.
- Jones M.M., Warner T.B. Fluoride in seawater north and east of Iceland, *J. Geophys. Res.*, 1975, vol. 80, no. 18, p. 2695.
- Kester D.R. Fluoride chlorinity ratio of sea water between the Grand Banks and the Mid-Atlantic Ridge, *Deep-Sea Res.*, 1971, vol. 18, no. 11, p. 1123–1126.
- Kitano Y., Okumura M. Coprecipitation of fluoride with calcium carbonate, *Geochem. J.*, 1973, vol. 7, no. 1, p. 37–49.
- Kosov A.E., Volostnykh B.V., Novikov P.D. Ftor v vodakh Atlanticheskogo okeana [Fluorine in the waters of the Atlantic Ocean], *Okeanologiya*, 1982, vol. 22, no. 1, p. 43–47. (In Russian)
- Nabipour I., Dobaradaran S. Fluoride and chloride levels in the Bushehr coastal seawater of the Persian Gulf, *Fluoride*, 2013, vol. 46, no. 4, p. 204–207.
- Ohde S., Kitano Y. Incorporation of fluoride into Ca–Mg carbonates, *Geochem. J.*, 1980, vol. 14, no. 6, p. 321–324.
- Olafsson J. Volcanic influence on seawater at Heimaey, *Nature*, 1975, vol. 255, no. 5504, p. 138–141.
- Riley J.P. The occurrence of anomalously high fluoride concentrations in the North Atlantic, *Deep-Sea Res.*, 1965, vol. 12, no. 2, p. 219–220.
- Savenko V.S. *Vvedeniye v ionometriyu prirodnikh vod* [Introduction to the ionometry of natural waters], Leningrad, Gidrometeoizdat Publ., 1986, 77 p. (In Russian)
- Savenko V.S. Elementarnyy khimicheskiy sostav okeanskogo planktona [Elementary chemical composition of oceanic plankton], *Geokhimiya*, 1988, no. 8, p. 1084–1089. (In Russian)
- Savenko V.S., Shmideberg N.A. K metodike opredeleniya malykh kontsentratsiy ftora v prirodnikh vodakh [To the method for determining low concentrations of fluorine in natural waters], *Gidrokhimicheskiye Materialy*, 1977, vol. 65, p. 96–101. (In Russian)
- Thompson T.G., Taylor H.J. Determination and occurrence of fluorides in sea water, *Ind. Eng. Chem., Anal. ed.*, 1933, vol. 5, no. 2, p. 87–89.
- Warner T.B. Fluoride in seawater: Measurement with lanthanum fluoride electrode, *Science*, 1969, vol. 165, no. 3889, p. 178–180.
- Warner T.B. Normal fluoride content of seawater, *Deep-Sea Res.*, 1971, vol. 18, no. 12, p. 1255–1263.
- Warner T.B., Jones M.M., Miller G.R., Kester D.R. Fluoride in sea water: Intercalibration study based on electrometric and spectrophotometric methods, *Analyt. Chim. Acta*, 1975, vol. 77, no. 1, p. 223–228.
- Windom H.L. Fluoride concentration in coastal and estuarine waters, *Limnol. and Oceanogr.*, 1971, vol. 16, no. 5, p. 806–810.

Received 01.03.2022

Revised 02.06.2022

Accepted 27.06.2022