Экспериментальное изучение распределения фтора между морской водой и донными отложениями океана

Савенко А.В., Савенко В.С.

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия,
E-mail: Alla_Savenko@rambler.ru*

АННОТАЦИЯ: Экспериментально изучено поведение фтора при взаимодействии нормальной морской воды с основными типами донных отложений океана: вулканическим тейфрогенным илом, известковым илом, красной глубоководной глиной, кремнистым илом и терригенной глиной. Показано, что для всех образцов наблюдается поглощение растворенного фтора, возрастающее по мере увеличения содержания твердой фазы. Получена изотерма сорбции фтора на красной глубоководной глине, из анализа которой следует, что при массовом отношении твердая фаза : морская вода 1 : 20 «равновесная» концентрация фтора меньше природной (1.3 мг/л) и составляет ~1.0 мг/л. Результаты экспериментов свидетельствуют о неравновесном состоянии системы «морская вода – донные отложения» в отношении фтора.

Experimental study of fluorine distribution between seawater and ocean bottom sediments

Savenko A.V., Savenko V.S.

M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia, E-mail: Alla_Savenko@rambler.ru

ABSTRACT: Behavior of fluorine during the interaction of standard seawater with the main types of ocean bottom sediments (volcanic tephrogenic silt, calcareous silt, red deep-sea clay, siliceous silt, and terrigenous clay) was experimentally studied. It was shown that for all samples the uptake of dissolved fluorine is observed, which increases with increase in content of solid phase. The isotherm of fluorine sorption on red deep-sea clay was obtained, from analysis of which it follows that at the mass ratio solid phase : seawater 1 : 20 “equilibrium” fluorine concentration is less than natural (1.3 mg/l) and amounts to ~1.0 mg/l. The experimental results indicate a nonequilibrium state of the system “seawater – bottom sediments” in relation to fluorine.

ВВЕДЕНИЕ

Мировой океан представляет собой сложную, разделенную на многие составные части (подсистемы) систему, в которой одновременно, но в зависимости от мест локализации по-разному реализуются как равновесные, так и неравновесные состояния. Обобщенной физико-химической модели Мирового океана до сих пор не существует, что во многом обусловлено недостаточностью информации, описывающей равновесно-неравновесные состояния различных компонентов в его подсистемах. Целью настоящей работы являлась количественная характеристика распределения фтора между морской водой и основными типами донных отложений океана.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

В экспериментах использовали 5 стандартных образцов донных отложений океана [1]: вулканический тейфрогенный ил (СДО-2), известковый ил (СДО-3), красную глубоководную глину (СДО-9), кремнистый ил (СДО-8) и терригенную глину (СДО-1), а также искусственную морскую воду с соленостью 35‰ и концентрацией фтора 1.36 мг/л, приготовленную согласно [2]. Для каждого образца было проведено по 3 опыта с содержанием твердой фазы 10, 20 и 50 г/л. Навески образцов (0.5, 1.0 или 2.5 г) заливали 50 мл морской воды и помещали в

полипропиленовые пробирки, которые в течение 3 мес. перемешивали на шейкере по 6–8 ч. в сутки. Достижение равновесия фиксировали по прекращению изменения величины pH, наступившему примерно через неделю.

Для определения параметров изотермы сорбции фтора был использован образец красной глубоководной глины из Тихого океана, любезно предоставленный Г.Н. Батуриным. Концентрация фтора в морской воде, приготовленной по рецепту [2], изменялась от 0.41 до 7.62 мг/л, что исключало возможность образования флюорита CaF_2 [3]. Содержание твердой фазы было равным 20 г/л. Продолжительность экспериментов составила 2 недели при ежедневном перемешивании на шейкере по 6–8 ч., при этом постоянные значения pH установились в течение нескольких суток.

В конце экспериментов суспензии несколько дней выдерживали без перемешивания, после чего растворы отфильтровывали через мембранный фильтр 0.22 мкм. В фильтрате определяли величину pH и концентрацию фтора методом прямой ионометрии с фторидным ионоселективным электродом.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты экспериментов, представленные в табл. 1, показывают, что все типы океанских

донных отложений при взаимодействии с морской водой поглощают растворенный фтор, причем эффективность поглощения возрастает с увеличением соотношения масс осадка и морской воды (m). Как видно на рис. 1, наименьшей способностью к поглощению фтора обладает вулканический тефрогенный ил, для которого уже при $m = 20$ г/л достигается постоянная концентрация фторидов, неизменная при дальнейшем увеличении содержания твердой фазы. Несколько больше поглощают фтор известковый, кремнистый илы и красная глу-

боководная глина, различия между которыми проявляются только при выполаживании зависимости концентрации фтора в морской воде от величины m , когда последняя превышает 20 г/л. Максимальная иммобилизация фтора и наименее выраженная нелинейность зависимости его равновесной концентрации от соотношения масс осадка и морской воды характерны для терригенной глины: при $m = 50$ г/л снижение концентрации растворенного фтора составило примерно одну треть от его исходного содержания.

Таблица 1. Изменение концентрации фтора в морской воде при взаимодействии с основными типами донных отложений океана

Содержание твердой фазы m , г/л	Равновесный pH	Концентрация фтора в морской воде, мг/л		Удельное поглощение фтора, мг/г
		равновесная [F]	изменение $\Delta[F]$	
Исходная морская вода				
0	7.99	1.36	—	—
Вулканический тефрогенный ил				
10	7.72	1.34	–0.02	0.0020
20	7.62	1.33	–0.03	0.0015
50	7.44	1.33	–0.03	0.0006
Известковый ил				
10	7.75	1.26	–0.10	0.0100
20	7.72	1.21	–0.15	0.0075
50	7.71	1.14	–0.22	0.0044
Красная глубоководная глина				
10	7.85	1.26	–0.10	0.0100
20	7.74	1.20	–0.16	0.0080
50	7.55	1.06	–0.30	0.0060
Кремнистый ил				
10	7.76	1.27	–0.09	0.0090
20	7.66	1.19	–0.17	0.0085
50	7.54	1.02	–0.34	0.0068
Терригенная глина				
10	7.80	1.24	–0.12	0.0120
20	7.69	1.12	–0.24	0.0120
50	7.43	0.87	–0.49	0.0098

Для всех образцов зависимость изменения концентрации фтора ($\Delta[F]$, мг/л) от соотношения масс осадка и морской воды (m , г/л) соответствует гиперболической функции:

$$-\Delta[F] = \frac{Am}{1+Bm}, \quad (1)$$

где A и B – постоянные коэффициенты. Если привести уравнение (1) к линейному виду $y = a + bx$, (2)

где $y = 1/(-\Delta[F])$, $x = 1/m$, $a = B/A$, $b = 1/A$, получим численные значения параметров a и b , а затем A и B (табл. 2).

Для подтверждения факта снижения концентрации фтора в морской воде при ее взаимодействии с основными типами океанских донных отложений была получена изотерма сорбции фтора на красной глубоководной глине из Тихого океана. Согласно эксперимен-

тальным данным (табл. 3), равновесие между красной глиной и морской водой устанавливается при содержании фтора в последней около 1 мг/л (рис. 2). При более высоких концентрациях наблюдается удаление фтора из морской воды; при более низких концентрациях красная глина, наоборот, выделяет фтор, и его содержание в морской воде увеличивается.

Таким образом, проведенные эксперименты дают основание утверждать, что в отношении фтора система «морская вода – донные отложения» находится в неравновесном состоянии, хотя по абсолютной величине отклонения от равновесия невелики.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты настоящей работы позволяют сделать следующие выводы.

Рис. 1. Изменение равновесной концентрации фтора в морской воде при взаимодействии с океанскими донными отложениями в зависимости от их содержания: 1 – вулканический тефрогенный ил, 2 – известковый ил, 3 – красная глубоководная глина, 4 – кремнистый ил, 5 – терригенная глина

Взаимодействие нормальной морской воды, содержащей 1.3 мг F/л, с основными типами донных отложений океана (вулканический тефрогенный ил, известковый ил, красная глубоководная глина, кремнистый ил, терригенная глина) приводит к удалению растворенного фтора, интенсивность которого воз-

растает при увеличении соотношения масс осадка и морской воды.

Для красной глубоководной глины и, вероятно, других типов океанских донных отложений существует некая «равновесная» концентрация фтора, не совпадающая со средней концентрацией в водах океанов, выше которой происходит удаление фтора из морской воды, а ниже, наоборот, поступление фтора из донных отложений в морскую воду.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 18-05-01133).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Арнаутов Н.В. Стандартные образцы химического состава природных минеральных веществ. – Новосибирск, 1990. – 220 с.
2. Попов Н.И., Федоров К.Н., Орлов В.М. Морская вода. Справочное руководство. – М.: Наука, 1979. – 327 с.
3. Савенко В.С. Об особенностях геохимии фтора в иловых водах осадков высокопродуктивных районов океана // Геохимия. – 1983. – № 12. – С. 1791–1795.

Таблица 2. Параметры уравнений (1) и (2) для разных типов донных отложений океана

Тип донных отложений	Уравнение (2)			Уравнение (1)	
	$a = B/A$	$b = 1/A$	коэф. корр. r	A	B
Вулканический тефрогенный ил	23.6	195	0.929	0.0051	0.120
Известковый ил	2.98	71.3	0.999	0.0140	0.042
Красная глубоководная глина	1.99	77.9	0.995	0.0128	0.025
Кремнистый ил	0.69	106	0.999	0.0094	0.0065
Терригенная глина	0.35	79.8	0.999	0.0125	0.0044

Таблица 3. Сорбция фтора на красной глубоководной глине из морской воды ($m = 20$ г/л)

Равновесный pH	Концентрация фтора в морской воде, мг/л			Удельная сорбция фтора Γ_F , мг/г
	исходная $[F]_0$	равновесная $[F]$	изменение $\Delta[F]$	
7.62	0.41	0.62	0.21	–0.010
7.66	1.91	1.68	–0.23	0.012
7.64	3.74	3.15	–0.59	0.030
7.65	5.74	4.81	–0.93	0.046
7.62	7.62	6.39	–1.23	0.062

Рис. 2. Изотерма сорбции фтора на красной глубоководной глине