

Лабораторные исследования основного компонентного состава гипергалинных озер

Н. Ю. Андрулионис*, П. О. Завьялов

Институт океанологии им. П. П. Шишова РАН, Москва, Россия

**E-mail: natalya@ocean.ru*

Поступила в редакцию 03.07.2018 г., после доработки – 27.08.2018 г.

Введение. Важной гидрохимической характеристикой соленого водоема является компонентный состав вод. Он играет важную роль в формировании условий функционирования экосистемы. Его необходимо учитывать при определении солености воды, поскольку измерение солености стандартным океанологическим оборудованием по электропроводности в водах с соотношением ионов, отличным от океанического, приводит к большим ошибкам.

Материалы и методы. Описаны аналитические методы лабораторного определения концентрации хлоридов, сульфатов, кальция, магния, общего растворенного неорганического углерода с помощью потенциометрического титрования, а содержания калия – гравиметрическим способом, адаптированные для гипергалинных вод с отличным от океанического ионно-солевым составом. Ошибка методов (относительное отклонение) измерения основных компонентов составила не более 1,7% для галогенов, 4% для сульфатов, 1,5% для карбонат-ионов, 0,7% для гидрокарбонат-ионов, 4% для ионов кальция, 3,2% для магния, 1,3% для калия.

Анализ результатов. Получены компоненты основного химического состава гипергалинных водоемов: Аральского и Мертвого морей, озера Урмия. Определена соленость этих водоемов, выраженная суммарным количеством основных ионов.

Обсуждение и заключение. Исследуемые водоемы представляют собой бессточные озера, характеризующиеся высокой минерализацией вод, которая во много раз превышает минерализацию океанической воды. Соотношения основных ионов в исследуемых источниках значительно различаются между водоемами и отличаются от аналогичных соотношений в Мировом океане.

Ключевые слова: ионный состав, компонентный состав, основные ионы, автоматический потенциометрический титратор, *Metrohm Titrand* 905, гипергалинные озера, Аральское море, Мертвое море, озеро Урмия.

Благодарности: исследования были выполнены при поддержке гранта Минобрнауки Соглашение № 14.W03.31.0006 (отбор проб), в рамках темы Госзадания № 0149-2019-0003 (анализ данных). Авторы выражают благодарность д. ф.-м. н. Е. В. Якушеву за предоставленные пробы из озера Урмия и Мертвого моря.

Для цитирования: Андрулионис Н. Ю., Завьялов П. О. Лабораторные исследования основного компонентного состава гипергалинных озер // Морской гидрофизический журнал. 2019. Т. 35, № 1. С. 16–36. doi:10.22449/0233-7584-2019-1-16-36

Laboratory Studies of Main Component Composition of Hyperhaline Lakes

N. Yu. Andrulionis*, P. O. Zavyalov

Shirshov Institute of Oceanology, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

**e-mail: natalya@ocean.ru*

Introduction. Composition of water is an important hydrochemical characteristic of a salt water body. It is very important in shaping the conditions for the ecosystem functioning. This factor should be taken into account in determining water salinity since salinity measurements carried out by the standard oceanologic equipment using electrical conductivity in the water where the ion ratio is different from that in the oceanic water results in significant errors.

Data and methods. Described are the analytical methods for laboratory determining the chlorides, sulfates, calcium, magnesium and total dissolved inorganic carbon concentrations using potentiometric titration, the potassium content – by the gravimetric method. These methods are adapted for hyperhaline waters the ion-salt composition of which is different from that of the oceanic one. The method's error (relative deviation) did not exceed 1.7% for halogens, 4% for sulfates, 1.5% for carbonate ions, 0.7% for bicarbonate ions, 4% for calcium ions, 3.2% for magnesium and 1.3% for potassium.

Results. The components of main chemical composition of the hyperhaline reservoirs, namely the Aral and Dead seas, and the Lake Urmia are obtained. Salinity of these water bodies represented by total amount of the basic ions is defined.

Discussion and conclusion. The natural basins under study represent the terminal lakes characterized by high water salinity, which is many times higher than that of the ocean water. The ratios of the main ions in the studied sources differ from each other significantly as well as from the similar ratios in the world ocean.

Keywords: ion composition, basic ions, automatic potentiometric titrator, Metrohm Titrando 905, hyperhaline lakes, the Aral Sea, the Dead Sea, the Urmia Lake.

Acknowledgments: the investigations are carried out at support of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation Agreement No. 14.W03.31.0006 (sampling), as well as within the framework of the State task theme No. 0149-2019-0003 (data analysis). The authors thank to Dr. E. V. Yakushev for providing samples from the Lake Urmia and the Dead Sea.

For citation: Andrulionis, N.Yu. and Zavyalov, P.O., 2019. Laboratory Studies of the Main Component Composition of Hyperhaline Lakes. *Morskoy Gidrofizicheskiy Zhurnal*, [e-journal] 35(1), pp. 16-36. doi:10.22449/0233-7584-2019-1-16-36 (in Russian).

Введение

Важной гидрохимической характеристикой соленого водоема является ионный (компонентный, химический, солевой) состав вод. Он играет важную роль в формировании условий функционирования экосистемы. Изучение ионного состава особенно важно при хозяйственном использовании воды. Его также необходимо учитывать при определениях солености воды, поскольку измерение солености стандартным океанологическим оборудованием по электропроводности в водах с соотношением ионов, отличным от океанического, приводит к большим ошибкам.

В ряде случаев приходится сталкиваться с необходимостью анализа состава вод гипергалинных природных объектов, то есть озер или иных водоемов, минерализация (соленость) которых во много раз превышает значения, характерные для океана и его морей. Лабораторное исследование таких вод имеет свои особенности.

История изменений физико-химического состояния исследуемых нами гипергалинных озер изучается учеными уже давно, и результаты этих наблюдений опубликованы в ряде научных работ. Исторические данные об основном компонентном составе вод Аральского моря с 1952 по 1985 гг. приводятся в исследовании [1, с. 102–103], за 2002–2009 гг. – в работе [2, с. 78–79], вод Мертвого моря с 1959 по 1979 гг. – в статье [3, с. 481] и за 2002 г. – в отчете *, а озера Урмия за 2002 и 2008 гг. – в работах [4, 5].

Судя по доступной нам литературе, потенциметрический метод для анализа ионно-солевого состава гипергалинных водоемов ранее не применялся. В данной работе представлены методики определения компонентов ионно-солевого состава вод при использовании потенциметрического титрования, адаптированные к исследованию образцов воды гипергалинных водоемов, на примере Аральского моря (западный бассейн Южного Арала), Мертвого моря (северный бассейн) и озера Урмия (северная часть). За основу брались существующие методики, которые модифицировались с учетом высокой солёности и особенностей солевого состава исследуемых образцов. Солёность проанализированных проб, отобранных в экспедициях 2017 г., находилась в пределах от 140 до 328 г/кг. Основными преимуществами потенциметрического титрования являются высокие чувствительность и точность, простота применения, селективность, минимальное количество необходимых реактивов, а также быстрота проведения анализа. Ионы калия измеряли гравиметрическим методом. Концентрацию ионов натрия установили расчетом разницы между известными количествами анионов и катионов [6]. Привели сравнительную характеристику исследуемых озер. Полученные данные сравнили с литературными данными ионного состава стандартной морской воды [7, с. 60].

1. Оборудование

Для определения ионного состава применялся автоматический потенциметрический титратор *Metrohm 905 Titrand* (Швейцария). Титратор комплектуется индикаторными электродами, которые фиксируют изменение электродного потенциала в точке эквивалентности (конечной точке титрования) в процессе титрования **. Электроды подбираются в соответствии с типом протекающей реакции и определяемым ионом. Измерительная система позволяет проводить любое потенциметрическое титрование, измерять рН, электродный потенциал и температуру образца, а также определять с высокой точностью концентрацию анионов и катионов. Массу анализируемого вещества пробы измеряли взвешиванием на лабораторных аналитических весах первого класса точности с погрешностью 0,001 г. Для разбавления всех реактивов и проб использовали деионизированную воду, которую получали с помощью

* Dead Sea study: Final report / Ed. S. Esakov; Red Sea to Dead Sea Water Conveyance (RSDSC) Study: Dead Sea Research Team; team leader: E. Elias; Red Sea – Dead Sea Water Conveyance Study Program. Tel Aviv, 2011. P. 31–36. URL: http://siteresources.worldbank.org/INTREDESEADEADSEA/Resources/Dead_Sea_Study_Final_August_2011.pdf (date of access: 14.01.2019).

** *Крешков А. П.* Основы аналитической химии. Теоретические основы. Количественный анализ. М. : Химия, 1971. С. 416.

лабораторного деионизатора. Удельная проводимость получаемой деионизатором воды – менее 0,2 мкСм/см. Реакцию среды растворов во время анализа контролировали с помощью комбинированного рН-электрода *Metrohm*.

2. Методы

Взятые за основу существующие методики определения ионов в морской и питьевой воде модифицировались с учетом особенностей химического состава вод исследуемых водоемов: образцы разбавлялись при необходимости деионизированной водой в различных пропорциях, концентрации реактивов увеличивались, реактивы или процедуры, рекомендуемые базовой методикой, исключались или заменялись. Оптимальный объем образца для каждого анализа определялся опытным путем в зависимости от солености пробы.

2.1. Определение хлорности

В ходе титрования образуются малорастворимые соединения галогенидов серебра, сумма которых называется хлорностью (Cl). Для определения содержания хлоридов в питьевой воде (в нейтральной или слабощелочной среде) применяется осадительное титрование с использованием индикаторов для определения конечной точки титрования. При содержании хлор-иона от 10 мг/дм титруют азотнокислым серебром в присутствии хромовокислого калия, при содержании хлор-иона до 10 мг/дм – азотнокислой ртутью в присутствии индикатора дифенилкарбазона *. Для определения хлорности морской воды применяют титрование азотнокислым серебром в присутствии хромовокислого калия **. В работе иностранных авторов [8] приводится описание определения конечной точки титрования потенциометрическим способом.

Для определения хлорности воды в образцах гипергалинных озер мы руководствовались наиболее распространенным при определении в морской воде методом осадительного титрования нитратом серебра (AgNO_3) с фиксированием конечной точки титрования потенциометрически [8, 9]. Для фиксирования использовался комбинированный электрод *Metrohm Ag Titrode*, который содержит серебряную кольцевую мембрану и рН-электрод в качестве сравнения. *Metrohm Ag Titrode* подходит для титрования хлоридов, бромидов, йодидов, сульфидов, меркаптанов, цианидов (при постоянном значении рН), например, нитратом серебра. И использованные реактивы перечислены в табл. 1.

Необходимое количество воды образца (для Аральского моря – 1 г, для Мертвого моря и озера Урмия – 0,2–0,45 г) помещали в мерный стеклянный стакан. Взвешивали пробу и фиксировали ее массу на аналитических весах. Пробу доливали деионизированной водой до отметки 100 мл и титровали раствором AgNO_3 с молярной концентрацией 0,1 моль/л.

На рис. 1 представлен пример кривой титрования, иллюстрирующей зависимость потенциала электрода (U , мВ) от объема добавленного титранта (V , мл). На графике отмечена конечная точка (точка эквивалентности) $EP1$,

* ГОСТ 4245-72. Вода питьевая. Методы определения содержания хлоридов. Введ. 1974-01-01. ИПК Издательство стандартов, 1994. 5 с.

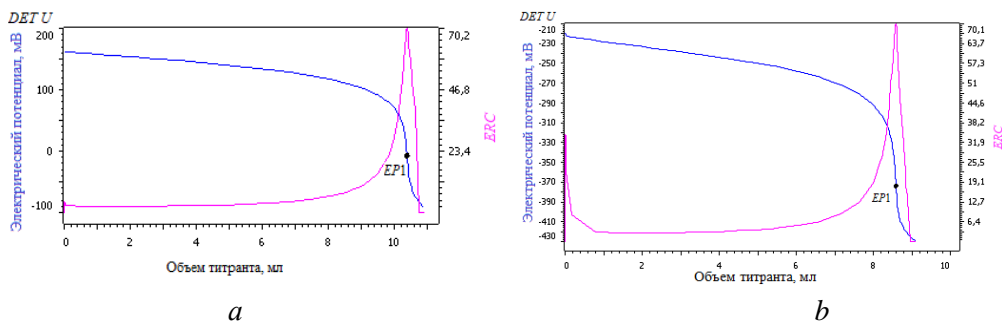
** РД 52.10.243-92. Руководство по химическому анализу морских вод. Введ. 1993-07-01. СПб. : Гидрометеоздат, 1993.127 с. URL: http://oceanography.ru/images/stories/lmz/docs/rd_52_10_243-92.pdf (дата обращения: 14.01.2019).

которая определяется по максимуму первой производной функции титрования. Значение *ERC* (*an Equivalence point recognition criterion*) – это критерий распознавания точки эквивалентности.

Т а б л и ц а 1
T a b l e 1

Концентрации растворов реактивов для определения хлорности
Concentrations of the reagent solutions for determining chlorinity

Название реактива / Name of reagent	Концентрация раствора / Solution concentration
AgNO ₃ (сухой, ч. д. а) / AgNO ₃	0,1 моль/л / 0.1 mol/l
Фиксанал HCl / Standard volumetric solution HCl	0,1 моль/л / 0.1 mol/l
Государственный стандартный образец (ГСО) состава раствора хлорид-ионов / Analytical standard (AS) of composition of chloride-ion solution	1 мг/мл / 1 mg/ml
Деионизированная вода с проводимостью менее 0,2 мкСм/см / Deionized water, conductivity is lower than 0.2 mkS/cm	



Р и с. 1. Графики титрования при определении хлорности с конечной точкой *EP1*: *a* – 0,1M раствора HCl; *b* – образца воды Аральского моря. Синяя линия – кривая титрования (изменение потенциала электрода); красная линия – производная функции титрования *ERC*

Fig. 1. Titration graphs at determining chlorine content with the end point *EP1*: *a* – 0.1M HCl solution; *b* – water sample from the Aral Sea. Blue line denotes titration curve (change of the electrode potential); red line – derivative of the titration function *ERC*

Результат рассчитывался по формуле

$$C_{Cl} = \frac{V_{EP1} C_{AgNO_3} M_{Cl} K}{m},$$

где C_{Cl} – концентрация ионов галогенов (хлорность), г/кг; V_{EP1} – объем титранта, пошедший на титрование до точки определения *EP1*, мл; C_{AgNO_3} – концентрация титранта, моль/л; M_{Cl} – молярная масса иона Cl⁻; m – масса исследуемого образца, г; K – поправочный коэффициент. Поправочный коэффициент

для раствора титранта AgNO_3 концентрацией 0,1 моль/л определяли путем титрования раствора соляной кислоты (HCl) той же молярной концентрации *. Опытным путем было установлено, что значение рН раствора при титровании в пределах необходимого объема (10 мл) меняется незначительно (на 0,05) и линейно. Поэтому на определение точки эквивалентности по максимуму производной функции титрования изменение рН не оказывает существенного влияния. Для определения поправки титра также можно использовать NaCl или KCl .

2.2. Определение сульфатов

Классическими методами определения сульфатов в стандартной морской воде являются гравиметрический метод [8], основанный на осаждении сульфат-ионов хлористым барием и взвешивании образующегося осадка сульфата бария, хроматографический метод, а также потенциометрический метод обратного титрования избыточных ионов бария после осаждения в виде BaSO_4 . В питьевой воде концентрацию сульфат-ионов определяют титрованием трилоном Б (ЭДТА) в диапазоне измерений от 25 до 500 мг/дм, хлористым барием в диапазоне измерений от 10 до 2500 мг/дм и способом турбидиметрии в диапазоне измерений от 2 до 50 мг/дм **, а также методом обратного титрования избыточных ионов бария с использованием комплексометрического титрования трилоном Б (ЭДТА) ***.

В данной работе для определения содержания сульфат-ионов в исследуемых образцах использовался метод прямого титрования хлористым барием с регистрацией конечной точки титрования потенциометрически ионоселективным мембранным электродом «ЭКОМ-Ва» **** производства НПП «Эконикс» (Россия) в комплексе с электродом сравнения. В точке эквивалентности при возникновении избытка ионов бария в растворе резко повышается электродный потенциал, который фиксируется электродом.

Для образования устойчивого осадка сернокислого бария титрование проводили в водно-спиртовой и кислой среде с рН = 2. Реактивы, используемые для определения сульфат-ионов, и их концентрации перечислены в табл. 2.

Определяли коэффициент поправки (титр) для приведения концентрации раствора хлористого бария к 0,1 моль/л путем титрования раствора сернокислого магния (MgSO_4) молярной концентрации 0,1 моль/л. Титр устанавливался для каждого нового раствора титранта. Эту поправку применяли при расчетах результата по ГОСТ 31940-2012. Подготовку пробы воды к титрованию

* ГОСТ 4245-72. Вода питьевая. Методы определения содержания хлоридов. Введ. 1974-01-01. ИПК Издательство стандартов, 1994. 5 с.; РД 52.10.243-92. Руководство по химическому анализу морских вод. СПб. 127 с.

** ГОСТ 31940-2012. Вода питьевая. Методы определения содержания сульфатов. Введ. 2014-01-01. Минск : Межгос. совет по стандартизации, метрологии и сертификации ; М. : Стандартинформ, 2013. 16 с.

*** Food PAC 6.6055.003. Methods for the Titrimetric/Potentiometric Analysis of Food-stuffs : Application File / Metrohm.

**** Методика выполнения измерений массовой концентрации сульфат-ионов в воде и водных растворах потенциометрическим методом с помощью ионоселективных электродов «ЭКОМ-Ва» / ООО НПП «ЭКОНИКС». Св-во об аттестации № 35-07 от 11.05.2007 г. М., 2007. 7 с.

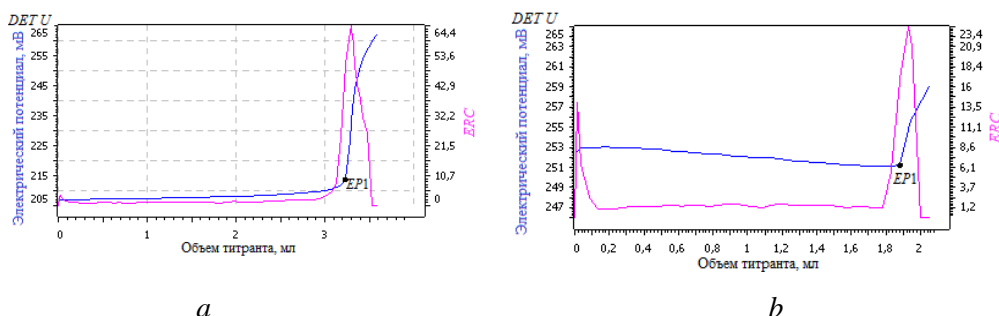
проводили согласно требованиям данного ГОСТ. Образцы воды Аральского моря массой 1–5 г, Мертвого моря и озера Урмия массой 0,5 г помещали в мерный стеклянный стакан. Взвешивали пробу на лабораторных аналитических весах и фиксировали ее массу. В пробу добавляли 20 мл этилового спирта и доводили 0,1М соляной кислотой объемом 1–2 мл до pH = 2. Доливали деионизированной водой до 80 мл. Титровали при постоянном перемешивании до точки эквивалентности. Точка эквивалентности определялась с помощью барий-селективного электрода.

Т а б л и ц а 2
Table 2

Концентрации растворов реактивов для определения сульфатов
Concentrations of the reagent solutions for determining chlorinity

Название реактива / Name of reagent	Концентрация раствора / Solution concentration
Барий хлористый 2-водный (BaCl ₂ ·2H ₂ O) ч.д.а. / Barium chloride 2-water (BaCl ₂ ·2H ₂ O)	0,1 моль/л / 0.1 mol/l
Фиксанал HCl / Standard volumetric solution HCl	0,1 моль/л / 0.1 mol/l
магний сернокислый (стандарт-титр) MgSO ₄ / Magnesium sulphate (standard-titer) MgSO ₄	0,1 моль/л / 0.1 mol/l
ГСО состава раствора сульфат-ионов / Analytical standard (AS) of composition of chloride-ion solution	1 мг/мл / 1mg/ml
Спирт этиловый / Ethyl alcohol	95%
Деионизированная вода с проводимостью менее 0,2 мкСм/см / Deionized water, conductivity is lower than 0.2 mkS/cm	

На рис. 2 представлен пример кривой титрования 0,1М раствора MgSO₄ с определением конечной точки (точки эквивалентности) EP1, которая определяется по максимуму первой производной функции титрования и показывает, что число эквивалентов добавляемого титранта ЭДТА равно числу эквивалентов сульфат-ионов.



Р и с. 2. Графики титрования с конечной точкой (EP1): *a* – 0,1М раствора MgSO₄; *b* – образца воды озера Урмия. Синяя линия – кривая титрования (изменение потенциала электрода), красная линия – производная функции титрования ERC

F i g. 2. Titration graphs with the end point (EP1): *a* – 0.1M MgSO₄ solution; *b* – water sample from the Urmia Lake. Blue line denotes titration curve (change of the electrode potential); red line – derivative of the titration function ERC

Концентрация сульфат-иона рассчитывалась по формуле

$$C_{\text{SO}_4^{2-}} = \frac{V_{\text{EP1}} \cdot C_{\text{BaCl}_2} \cdot M_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot K}{m}, \quad (2)$$

где $C_{\text{SO}_4^{2-}}$ – концентрация сульфат-иона; V_{EP1} – объем титранта, пошедший на титрование до точки определения, мл; C_{BaCl_2} – концентрация титранта хлорида бария, моль/л; $M_{\text{SO}_4^{2-}}$ – молярная масса сульфат-иона; m – масса исследуемого образца, г; K – поправочный коэффициент.

2.3. Определение кальция и магния

Для определения кальция и магния использовали метод комплексометрического титрования раствором ЭДТА (трилон Б, динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}_2\text{H}_{20}$) в щелочной среде при $\text{pH} = 10$. В основе титрования лежит реакция комплексообразования, в результате которой образуются достаточно устойчивые комплексы [10, с. 49]. Поскольку ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} имеют разные коэффициенты устойчивости *, то вначале образуются комплексоны с кальцием, а затем с магнием с появлением двух точек эквивалентности. Точки определяли с помощью мембранного кальций-селективного электрода *Metrohm*. Преимуществом данного метода является то, что он позволяет с большой точностью определять и кальций, и магний в процессе одного титрования. Используемые реактивы представлены в табл. 3.

Т а б л и ц а 3
T a b l e 3

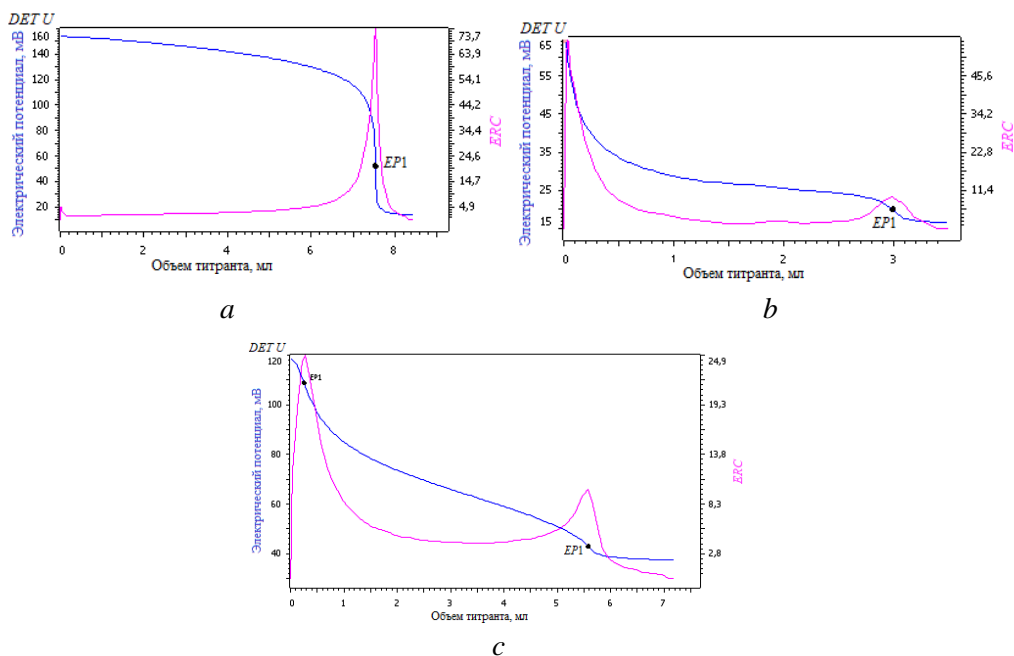
Концентрации растворов реактивов для определения кальция и магния
Concentrations of the reagent solutions for determining calcium and magnesium

Название реактива / Name of reagent	Концентрация раствора / Solution concentration
Трилон Б (ЭДТА) / Trilon B (EDTA)	0,1 моль/л / 0.1 mol/l
Фиксанал HCl / Standard volumetric solution HCl	0,1 моль/л / 0.1 mol/l
Магний сернокислый MgSO_4 (стандарт-титр) / Magnesium sulphate (standard-titer) MgSO_4	0,1 моль/л / 0.1 mol/l
Аммиачный буфер ($\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$) / Ammonia buffer ($\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$)	$\text{pH} = 10$
ГСО состава водного раствора ионов кальция (Ca^{2+}) / AS of composition of calcium ion water solution (Ca^{2+})	1 мг/мл / 1mg/ml
ГСО состава водного раствора ионов магния (Mg^{2+}) / AS of composition of magnesium ion water solution (Mg^{2+})	1 мг/мл / 1mg/ml
Деионизированная вода проводимостью менее 0,2 мкСм/см / Deionized water, conductivity is lower than 0.2 mkS/cm	

* Комплексометрическое титрование // Методические указания к выполнению лабораторных работ по курсу количественного химического анализа / Сост. К. И. Яковлев, А. И. Стеценко. СПб. : СПХФА, 2003. С. 8–39.

Поправочный коэффициент (титр) для приведения концентрации раствора ЭДТА к значению 0,1 моль/л определяли титрованием раствора $MgSO_4$ молярной концентрации 0,1 моль/л, приготовленного из стандарт-титра *. Титр учитывался при расчетах результата.

Аммиачный буфер $pH = 10$ готовили путем внесения в мерную колбу объемом 1000 мл 20 г хлористого аммония, 100 мл деионизированной воды и 100 мл раствора водного аммиака с массовой долей 25% **.



Р и с. 3. Определение конечных точек кальция ($EP1$) и магния ($EP2$) на примере титрования: *a* – ГСО состава водного раствора ионов кальция (Ca^{2+}); *b* – ГСО состава водного раствора ионов магния (Mg^{2+}); *c* – образца воды Аральского моря. Синяя линия – кривая титрования (изменение потенциала электрода), красная линия – производная функции титрования ERC

F i g. 3. Determination of the end points of calcium $EP1$ and magnesium $EP2$ by the example of titration: *a* – AS of composition of the calcium ion water solution (Ca^{2+}); *b* – AS of composition of the magnesium ion water solution (Mg^{2+}); *c* – water sample from the Aral Sea. Blue line denotes titration curve (change of the electrode potential); red line – derivative of the titration function ERC

Для проб Аральского моря брали образец массой 1 г, для Мертвого моря и озера Урмия – массой 0,5 г. В пробу добавляли 3 мл аммиачного буфера для поддержания $pH = 10$ и доливали деионизированной водой до объема 80 мл. Измеряли pH готовой пробы и титровали раствором ЭДТА концентрации 0,1 моль/л до второй точки эквивалентности. Для фиксации конечной точки использовали комбинированный ионоселективный полимембранный электрод *Metrohm scION Tip Ca*, комплектуемый сменными наконечниками в сочетании с электродом сравнения. Результат для концентрации ионов рассчитывался по формулам

*Food PAC 6.6055.003. Methods for the Titrimetric / Potentiometric Analysis of Foodstuffs.

** ГОСТ 31940-2012. Вода питьевая. Методы определения содержания сульфатов.

$$C_{\text{Mg}^{2+}} = \frac{(V_{EP2} - V_{EP1}) \cdot C_{\text{ЭДТА}} \cdot M_{\text{Mg}^{2+}} \cdot K}{m} \quad (3)$$

$$C_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{V_{EP1} \cdot C_{\text{ЭДТА}} \cdot M_{\text{Ca}^{2+}} \cdot K}{m}, \quad (4)$$

где $C_{\text{Ca}^{2+}}$, $C_{\text{Mg}^{2+}}$ – концентрации кальция, магния; V_{EP1} – объем титранта, пошедший на титрование до первой точки определения, мл; V_{EP2} – объем титранта, пошедший на титрование до второй точки определения, мл; $C_{\text{ЭДТА}}$ – концентрация ЭДТА (титранта), моль/л; $M_{\text{Ca}^{2+}}$, $M_{\text{Mg}^{2+}}$ – молярная масса ионов кальция и магния; m – масса образца, г; K – поправочный коэффициент.

На рис. 3, с представлен пример кривой титрования образца Аральского моря с конечными точками $EP1$ и $EP2$, которые определяются по максимумам первой производной функции титрования.

2.4. Определение общего неорганического растворенного углерода и общей щелочности

С целью установить вклад общего растворенного углерода (TCO_2) в основной компонентный состав воды гипергалинных озер мы определяли его содержание в пробах. Полученное значение рассчитывали как HCO_3^- , так как доля гидрокарбонат-ионов в карбонатной системе морской воды составляет около 90% [6].

Чтобы охарактеризовать компоненты карбонатной системы в морской воде, необходимо измерить по крайней мере два из четырех параметров (рН, общая щелочность, общий растворенный неорганический углерод, парциальное давление углекислого газа ($p\text{CO}_2$)) [6].

В исследуемых образцах определяли общий растворенный углерод и общую щелочность (A_T) способом кислотно-основного титрования. Общий углерод измеряли в ммоль/кг и рассчитывали в г/кг как гидрокарбонат-ион. Метод основан на титровании пробы сильной кислотой без удаления образующегося углекислого газа [6, с. 274–276] до появления двух точек эквивалентности. В процессе прямого титрования пробы раствором соляной кислоты происходит изменение концентрации водородных ионов $[\text{H}^+]$ или рН. Это изменение фиксируется индикаторным рН-электродом (рис. 4).

Реактивы, используемые для определения TCO_2 и A_T , перечислены в табл. 4.

В случае приготовления раствора HCl из концентрированной кислоты (не из фиксаля), необходимо определить поправочный коэффициент *.

Для Аральского и Мертвого морей брали пробу воды объемом 10 мл (исследование образца озера Урмия не проводилось). Взвешивали пробу и фиксировали ее массу на аналитических весах. Доливали деионизированной водой до объема 100 мл. Титровали раствором 0,1М HCl до второй точки эквивалентности. Точки определялись с помощью рН-электрода *Metrohm*, откалиброванного

* РД 52.10.243-92. Руководство по химическому анализу морских вод. Введ. 1993-07-01. СПб. : Гидрометеонздат, 1993. С. 27. URL: http://oceanography.ru/images/stories/lmz/docs/rd_52_10_243-92.pdf (дата обращения: 14.01.2019).

согласно инструкции по эксплуатации электрода. Общая щелочность рассчитывалась по формуле

$$A_T = \frac{(V_{EP2} \cdot C_{HCl})}{m}, \quad (5)$$

содержание общего углерода – по формулам [6, с. 276]

$$C_{TCO_2} = \frac{(V_{EP2} - V_{EP1}) \cdot C_{HCl}}{m}, \quad (6)$$

$$m_{TCO_2} = C_{TCO_2} \cdot M_{HCO_3^-}, \quad (7)$$

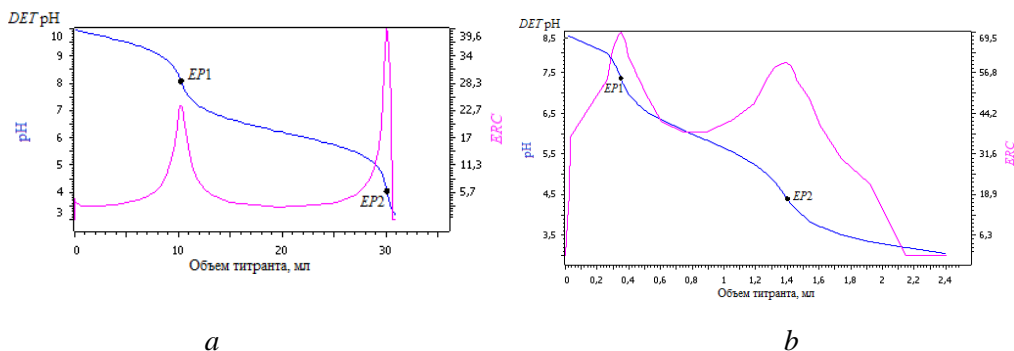
где A_T – общая щелочность, ммоль/кг; TCO_2 – концентрация общего углерода, ммоль/кг; m_{TCO_2} – масса общего углерода, выраженная эквивалентом HCO_3^- , г/кг; V_{EP1} – объем титранта, пошедший на титрование до первой точки, мл; V_{EP2} – объем титранта, пошедший на титрование до второй точки, мл; C_{HCl} – концентрация HCl (титранта), моль/л; $M_{HCO_3^-}$ – молярная масса гидрокарбонат-иона; m – масса образца в граммах.

Т а б л и ц а 4
T a b l e 4

Концентрации растворов реактивов, используемые для определения общего растворенного углерода и общей щелочности в ходе титрования
Concentrations of the reagent solutions used for determining total dissolved carbon and total alkalinity during titration

Название реактива / Name of reagent	Концентрация раствора / Solution concentration
Фиксанал HCl / Standard volumetric solution HCl	0,1 моль/л / 0.1 mol/l
NaHCO ₃ ч. д. а. / NaHCO ₃	0,1 моль/л / 0.1 mol/l
Фиксанал K ₂ CO ₃ / Standard volumetric solution K ₂ CO ₃	0,1 моль/л / 0.1 mol/l
Деионизированная вода с проводимостью менее 0,2 мкСм/см / Deionized water, conductivity is lower than 0.2 mkS/cm	

Надо отметить, что до первой точки оттитровывается еще и боратная щелочность (B(OH)₄), которая в морской воде составляет 2,9% от общей щелочности [6]. Результаты определения общей щелочности и общего углерода представлены в табл. 7.



Р и с. 4. Определение конечных точек *EP1* и *EP2* на примере титрования образцов: *a* – приготовленного из стандарт-титров раствора 0,1М K_2CO_3 + 0,1М $NaHCO_3$; *b* – воды Аральского моря. Синяя линия – кривая титрования (изменение потенциала электрода), красная линия – производная функции титрования *ERC*

F i g. 4. Determination of the end points *EP1* and *EP2* by the example of titration of the samples: *a* – made of the standard-titers of 0.1M solution K_2CO_3 + 0,1M $NaHCO_3$; *b* – from the Aral Sea. Blue line denotes titration curve (change of the electrode potential); red line – derivative of the titration function *ERC*

2.5. Определение калия

Определение концентрации калия в исследуемых образцах проводили гравиметрическим (весовым) методом, описанным в ГОСТ 23268.7-78 *, а также в работах [8, 9], основанным на осаждении ионов калия тетрафенилборатом натрия $Na[B(C_6H_5)_4]$. Он позволяет определять концентрацию ионов калия в пробе с большой точностью. Список реактивов и их концентрации приведены в табл. 5.

Т а б л и ц а 5
T a b l e 5

Концентрации растворов реактивов, использованные для определения калия гравиметрическим методом Concentrations of the reagent solutions used for determining potassium by the gravimetric method

Название реактива / Name of reagent	Концентрация раствора / Solution concentration
Тetraфенилборат натрия / Sodium tetraphenylborate	3%
Фиксанал HCl / Standard volumetric solution HCl	1 моль/л / 0.1 mol/l
ГСО состава водного раствора ионов калия / AS of composition of potassium ion water solution	1 мг/мл / 0.1 mol/l
Деионизированная вода с проводимостью менее 0,2 мкСм/см / Deionized water, conductivity is lower than 0.2 mkS/cm	

* ГОСТ 23268.7-78. Воды минеральные питьевые лечебные, лечебно-столовые и природные столовые. Методы определения ионов калия. Введ. 1980-01-01. М. : ИПК Издательство стандартов, 2003. 4 с.

Брали от 3 до 10 мл анализируемой воды с таким расчетом, чтобы в ней содержалось 20–40 мг ионов калия. Образец воды Аральского моря брали объемом 10 мл, Мертвого моря – 4 мл, оз. Урмия – 3 мл. Пробу взвешивали и фиксировали ее массу на электронных весах. Объем пробы доводили до 100 мл деионизированной водой, добавляли 4 мл 1М раствора HCl. Полученную пробу охлаждали до 0–2 °С. Затем в нее покапельно с перемешиванием добавляли 15 мл 3%-ного раствора тетрафенилбората натрия. Снова охлаждали до 0–2 °С в течение 10 мин для образования более устойчивого осадка. Образовавшийся осадок отфильтровывали через предварительно взвешенный до постоянной массы тигель-фильтр № 3 или № 4. Тигель-фильтры с осадком высушивали при температуре 110 °С, охлаждали в эксикаторе, взвешивали до постоянной массы [8]. Измерения для каждого образца проводили не менее двух раз. Абсолютное отклонение не превышало 4%. Расчеты концентрации производили по формуле

$$C_{K^+} = \frac{m_{\text{осд}} \cdot 0,109 \cdot 1000}{m}, \quad (8)$$

где C_{K^+} – концентрация калия, г/кг; $m_{\text{осд}}$ – масса осадка, г; 0,109 – коэффициент пересчета на калий; m – масса пробы, г.

2.6. Определение натрия

Натрий определяли как разницу между суммой анионов и катионов в моль-эквивалентах [6]. Затем пересчитывали в г/кг по формуле

$$C_{Na^+} = M_{Na^+} \cdot cM_{Na^+}, \quad (9)$$

где C_{Na^+} – концентрация ионов, г/кг; M_{Na^+} – молярная масса иона; cM_{Na^+} – концентрация ионов натрия, моль-эквивалент.

2.7. Проверка точности методик определения основных ионов потенциометрическим титрованием и гравиметрическим методом для калия

Описанные выше методики были проверены на ГСО и стандарт-титрах потенциометрическим титрованием и гравиметрическим методом для калия. Результаты проверок (оценка ошибок) представлены в табл. 6. Измерения стандарт-титров проводились не менее трех раз, измерения ГСО – 1–3 раза. Стандартизацию рН-электрода проводили по буферным образцам согласно инструкции по эксплуатации электрода. Среднеквадратичное отклонение между измерениями не превышало 0,02 г/л. Допустимая погрешность ГСО, указанная производителем, составляет $\pm 0,02$ г/л.

Т а б л и ц а 6
T a b l e 6

Результаты проверки методик определения ионов измерением соответствующих стандарт-титров и ГСО соответствующих ионов
Results of testing the methods used for determining the ions by measurements of the corresponding standard-titers and AS of the corresponding ions

Оценка ошибок / Assessment of errors	Ионы / Ions						
	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	CO ₃ ²⁻	HCO ₃	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺
при измерении стандарт-титров / at measuring standard-titers							
Абсолютное отклонение, г/л / Absolute deviation, g/l	< 0,23	< 0,06	< 0,09	< 0,04	< 0,16	< 0,03	< 0,05
Относительное отклонение, % / Relative divergence, %	< 0,65	< 0,58	< 1,49	< 0,70	< 4,00	< 1,16	< 1,30
при измерении ГСО / at measuring AS							
Абсолютное отклонение, г/л / Absolute deviation, g/l	< 0,02	< 0,06	< 0,09	< 0,04	< 0,06	< 0,03	< 0,05
Относительное отклонение, % / Relative divergence, %	< 1,70	< 4,00	< 1,50	< 0,70	< 4,00	< 3,20	< 1,30

3. Применение методик определения ионов для исследования химического состава воды гипергалинных водоемов

Как отмечалось выше, методики применялись для исследования ионного состава следующих водоемов: Аральского моря, Мертвого моря, озера Урмия, образцы вод которых были получены в 2017 г. Пробы воды Аральского моря взяты в западном бассейне Большого Арала (Узбекистан) в конце октября 2017 г. (два образца с поверхности и один с максимальной глубины 29 м), образцы воды Мертвого моря (Израиль) – в северной части с поверхности водоема (один – 02.08.2017 г. и два – 8.10.2017 г.). Образец озера Урмия (Иран) был получен с поверхности водоема в северной части озера 28.08.2017 г. Отбор и хранение проб осуществлялись в соответствии с ГОСТ 17.1.5.04-81 *, ГОСТ 17.1.5.05-85 **, РД 52.10.743-2010 ***. Пробы в лабораторию доставлялись в течение 2–3 дней. Результаты анализа основных ионов исследуемых озер, рассчитанные как средние по пяти измерениям, представлены в табл. 7. На рис. 5 приведены примеры концентраций ионов в процентах к общей солености образцов и их сульфатно-хлоридные соотношения.

* ГОСТ 17.1.5.04-81. Охрана природы (ССОП). Гидросфера. Приборы и устройства для отбора, первичной обработки и хранения проб природных вод. Общие технические условия. Введ. 1984-01-01. Актуал. 2019-01-01. ИПК Издательство стандартов, 2003. 7 с.

** ГОСТ 17.1.5.05-85. Охрана природы (ССОП). Гидросфера. Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков. Введ. 1986-07-01. ИПК Издательство стандартов, 2003. 12 с.

*** РД 52.10.743-2010. Общая щелочность морской воды. Методика измерений титриметрическим методом. Введ. 2011-07-01. М. :ФГУ ГОИН, 2010. 20 с.

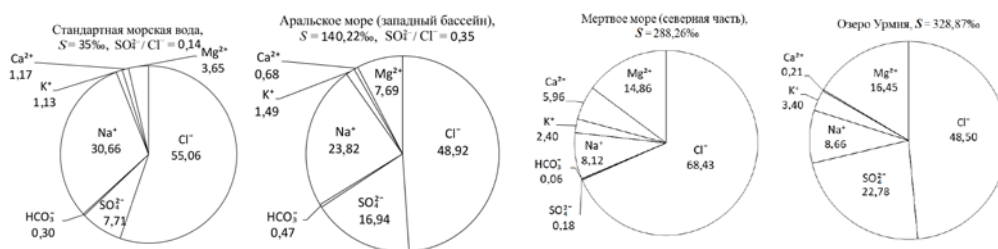
Таблица 7
Table 7

Химический состав воды гиперсоленых водоемов и стандартной морской воды (по работе [7])
Chemical composition of water in the hyperhaline basins and standard seawater (based on [7])

Район отбора проб и дата отбора / Region and date of sampling	Глубина и расположение места отбора пробы / Depth and location of sampling	Соленость, г/кг / Antions, g/kg		Анионы, г/кг / Anions, g/kg			Катионы, г/кг / Cations, g/kg			Mg ²⁺ Аг, ммоль/кг / Аг, mmol/kg
		Cl	SO ₄ ²⁻	HCO ₃	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺			
Стандартная морская вода / Standard seawater	-	35,165	2,712	0,105	10,781	0,399	0,412	1,284	2,300	
Аральское море, западный бассейн, 27.10.2017 / Aral Sea, the western basin, 27.10.2017	0 м, у берега / 0 m, by the coast 0 м, ст. А2 ¹ / 0 m, sta- tion А2 ¹ 29 м, ст. А2 / 29 m, station А2	140,222	23,753	0,661	33,395	2,085	0,953	10,777	13,946	
Мертвое море, северная часть 02.08.2017, 08.10.2017 / Dead Sea, the northern part 02.08.2017, 08.10.2017	0 м, 10 м от берега / 0 m, by the coast 0 м, у берега / 0 m, by the coast 0,5 м, у берега / 0,5 m, by the coast	267,686	0,627	0,104	22,228	6,382	16,488	39,085	5,198	
Оз. Урмия, северная часть, 28.08.2017 / Urmia Lake, the northern part, 28.08.2017	0 м, у берега / 0 m, by the coast	288,050	0,515	0,162	22,957	6,913	17,177	43,078	5,146	
		297,373	0,305	0,162	30,347	6,605	16,231	43,025	5,085	
		328,870	159,506	74,920	28,472	11,180	0,704	54,087	нет дан- ных / по data	

Примечание. Ст. А2¹ – станция отбора проб, находящаяся в самой глубокой части озера.
Note. Station А2¹ is the sampling station located in the deepest part of the lake.

Данные ионного состава стандартной морской воды взяты из работы Ф. Миллеро [7]. Анализ данных выявил значительные отличия в соотношениях концентраций основных ионов как между водами разных гипергалинных водоемов, так и между водами гипергалинных озер и стандартной морской водой. Полученные данные расширяют имеющуюся информацию о гидрохимических характеристиках исследуемых природных водоемов и происходящих в них процессах.



Р и с. 5. Концентрации в процентах и соотношения основных ионов в исследуемых водоемах
Fig. 5. Concentrations in percents and ratios of the main ions in the basins under study

4. Проверка точности определения ионов в соленых водах природных источников

В водах со сложным гидрохимическим составом возможно влияние отдельных (мешающих) ионов на точность определения других компонентов *. Например, определению ионов хлора могут мешать ортофосфаты и железо. При осаждении сульфатов возможно соосаждение кальция [6]. К завышению результатов определения ионов кальция и магния может приводить присутствие большого количества ионов железа, меди, кадмия, кобальта, свинца, марганца (II), алюминия, цинка, кобальта, никеля, олова и повышенная мутность **. При потенциметрическом титровании мешающие ионы могут оказывать влияние на значение электродного потенциала.

Для того чтобы проверить, как влияют мешающие ионы на результат титрования, были проведены следующие измерения. К образцам воды Аральского моря с ранее определенным содержанием исследуемых ионов добавляли растворы с известным содержанием этих же ионов. Пробы титровали. Полученные результаты сравнивали с расчетными и выражали в процентном отношении. Эту процедуру повторяли пять раз. Аналогичные измерения и расчеты провели для стандартной морской воды (СМВ) с соленостью 34,996‰ (OSIL).

В табл. 8 приведены результаты проверочных измерений титрования хлорности, в табл. 9 – сульфат-ионов, в табл. 10 – ионов кальция, в табл. 11 – ионов магния.

* ГОСТ 4245-72. Вода питьевая. Методы определения содержания хлоридов.

** ГОСТ 31954-2012. Вода питьевая. Методы определения жесткости.

Т а б л и ц а 8
T a b l e 8

**Расчет точности определения хлорности в образце воды
Аральского моря и СМВ**
**Calculation of accuracy of the chlorine content determination
in the Aral Sea water sample and standard seawater**

Тип образца / Type of a sam- ple	Cl образца, мг / Cl of a sample, mg	Cl добавочная, мг / additional Cl, mg	Cl расчет- ная, мг / rated Cl, mg	Cl оттитро- ванная, мг / ti- trated Cl, mg	Сходимость, % / Conver- gence, %
Образец Аральского моря + HCl / Sample from the Aral Sea + HCl	64,9238	10,7538	75,6776	76,6559	98,7
	35,0230	11,5379	46,5609	46,5605	100,0
	33,4223	10,9489	44,3712	44,4043	99,9
Образец СМВ + HCl / Sample of SSW + HCl	20,2981	10,7112	31,0093	31,0799	99,7
	20,1805	10,7219	30,9024	31,0406	99,5
	20,3178	11,3357	31,6535	31,4168	100,7

Т а б л и ц а 9
T a b l e 9

**Расчет точности определения сульфат-ионов в образце воды
Аральского моря и СМВ**
**Calculation of accuracy of the sulfate-ions determination
in the Aral Sea water sample and standard seawater**

Тип образца / Type of a sample	SO ₄ ²⁻ образца, мг / SO ₄ ²⁻ of a sample, mg	SO ₄ ²⁻ добавоч- ный, мг / Ad- ditional SO ₄ ²⁻ , mg	SO ₄ ²⁻ расчет- ный, мг / Rat- ed SO ₄ ²⁻ , mg	SO ₄ ²⁻ титро- ванный, мг / Titrated SO ₄ ²⁻ , mg	Сходимость, % / Conver- gence, %
Образец Аральского моря + H ₂ SO ₄ / Sample from the Aral Sea + H ₂ SO ₄	52,7372	28,9702	81,7074	81,2438	100,6
	52,9279	29,2442	82,1721	82,1854	100,0
	53,4760	28,8946	82,3706	82,2870	100,1
Образец СМВ + H ₂ SO ₄ / Sample of SSW + H ₂ SO ₄	8,7122	45,9610	54,6732	53,3922	102,4
	9,6614	15,4945	25,1559	24,4638	102,8
	6,9550	23,8355	30,7905	29,9401	102,8

Т а б л и ц а 10
Table 10

**Расчет точности определения ионов кальция в образце воды
Аральского моря и СМВ**
**Calculation of accuracy of the calcium ions determination
in the Aral Sea water sample and standard seawater**

Тип образца / Type of a sample	Ca ²⁺ образ- ца, мг / Ca ²⁺ of a sample, mg	Ca ²⁺ доба- вочный, мг / Additional Ca ²⁺ , mg	Ca ²⁺ расчет- ный, мг / Rated Ca ²⁺ , mg	Ca ²⁺ титро- ванный, мг / Titrated Ca ²⁺ , mg	Сходи- мость, % / Conver- gence, %
Образец Араль- ского моря + CaCl ₂ / Sample from the Aral Sea + CaCl ₂	0,9637	6,4016	7,3653	7,4501	98,9
	0,9246	6,4495	7,3741	7,4399	99,1
	0,9385	6,6605	7,5990	7,5493	100,7
Образец СМВ + CaCl ₂ / Sample of SSW + CaCl ₂	0,9527	6,7340	7,6867	7,8544	97,9
	0,9583	6,5294	7,4877	7,5717	98,9
	0,9424	6,5518	7,4942	7,5868	98,8

Т а б л и ц а 11
Table 11

**Расчет точности определения ионов магния в образце воды
Аральского моря и СМВ**
**Calculation of accuracy of the magnesium ions determination
in the Aral Sea water sample and standard seawater**

Тип образца / Type of a sample	Mg ²⁺ образца, мг / Mg ²⁺ of a sample, mg	Mg ²⁺ доба- вочный, мг / Additional Mg ²⁺ , mg	Mg ²⁺ расчет- ный, мг / Rated Mg ²⁺ , mg	Mg ²⁺ титро- ванный, мг / Titrated Mg ²⁺ , mg	Сходимость, % / Conver- gence, %
Образец Аральского моря + MgSO ₄ / Sample from the Aral Sea + MgSO ₄	12,2240	7,6704	19,8944	20,0467	99,2
	12,2129	7,5657	19,7786	20,1216	98,3
	12,2018	7,9420	20,1438	20,0542	100,4
Образец СМВ + MgSO ₄ / Sample of SSW + MgSO ₄	2,7416	7,6455	10,3870	10,2442	101,4
	2,7161	7,5308	10,2470	10,2657	99,8
	3,0212	7,5134	10,5346	10,4722	100,6

В табл. 12 приведена оценка точности проверочных измерений ионов, определяемых потенциометрическим титрованием в соленом и гипергалинном образцах воды природных источников. Хорошая сходимость измеренных результатов с расчетными доказывает незначительное влияние мешающих ионов.

Результаты проверки показали, что определение концентрации ионов в стандартной воде с соленостью 35‰ описанными выше методиками имеет погрешность 1,4–2,8%, а в воде образца Аральского моря с соленостью 140‰ – 0,6–1,7%.

**Результаты проверок точности определения ионов в образце воды
Аральского моря и воде мирового океана (%)**
**Results of testing accuracy in determining ions in the Aral Sea water sample
and the World ocean waters (%)**

Название образца / Type of a sample	Ионы / Ions			
	Cl	SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺
Аральское море / The Aral Sea	< 1,3	< 0,6	< 1,1	< 1,7
Стандартная мор- ская вода / Standard seawater	< 2,7	< 2,8	< 2,1	< 1,4

5. Сравнительная характеристика исследуемых водоемов

Исследуемые гипергалинные водоемы являются бессточными озерами, а их воды представляют собой высокоминерализованные рассолы. Эти водоемы располагаются в аридных климатических зонах и имеют отрицательный водный баланс. Они подвержены деградации в основном из-за влияния человеческой деятельности, а частично – вследствие естественно природных процессов. Уровень водоемов неуклонно понижается. Происходит эволюция рассолов и осаждение минералов.

Но вместе с этим у гипергалинных водоемов много отличий. Они имеют различные глубины, площадь и располагаются на различной высоте относительно уровня моря. Уровень Аральского моря до 60-х гг. колебался на высоте около 53,5 м над уровнем моря при глубине 66 м [2, 11], в 2017 г. уровень моря упал до отметки 29,5 м. Мертвое море более чем на 400 м ниже уровня моря, и его глубина сегодня около 400 м *. Высокогорное озеро Урмия расположено на высоте 1250 м над уровнем моря, а его средняя глубина 5 м [12].

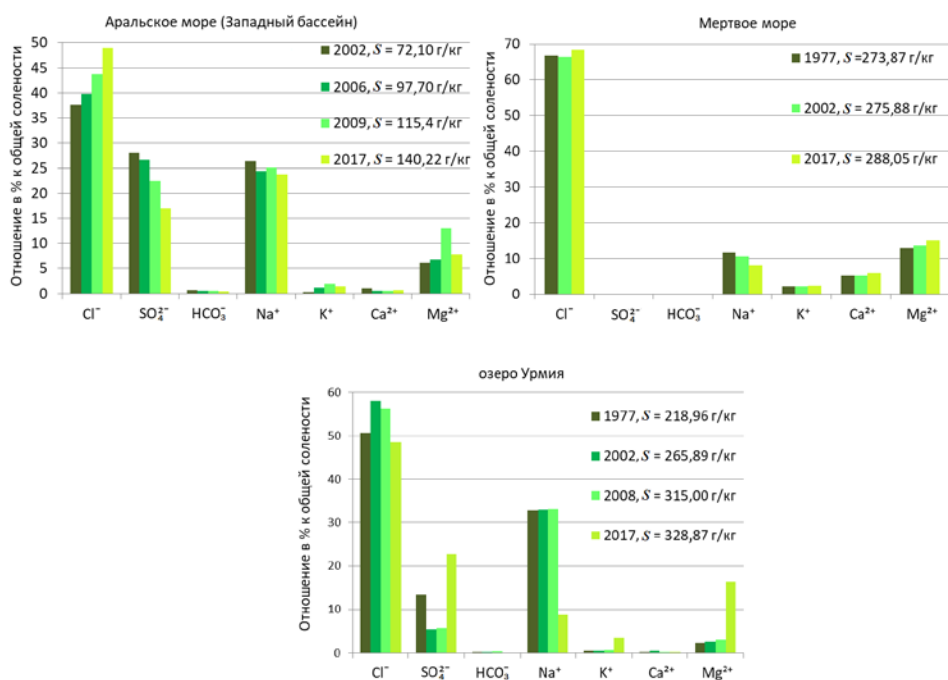
Исследование химического состава этих озер выявило как значительные различия в минерализации, соотношении основных ионов между озерами, так и их отличия от аналогичных характеристик океанической воды.

Несмотря на одинаковый набор основных ионов в гипергалинных водоемах, соотношение их отлично от соотношения ионов в океане (рис. 5). Кроме того, оно изменяется со временем. Сравнение полученных данных с ранее опубликованными позволяет оценить эти изменения по каждому водоему (рис. 6). На рисунке видно, что процессы осаждения ионов в озерах различны. Они зависят от многих факторов: от исходного химического состава, на который влияет приток воды, концентраций ионов, влажности воздуха, температуры, интенсивности испарения [13]. Данный анализ может помочь в изучении процессов осаждения солей.

Данные по Аральскому морю за несколько предыдущих лет были взяты для сравнения из исследования [2], по Мертвому морю за 1979 г. – из статьи [3], а за 2002 г. – из отчета**, по озеру Урмия за 1977 г. – из работы [14], за 2002 г. – из статьи [4], за 2008 г. – из работы [5].

* Dead Sea study: Final report. Tel Aviv, 2011. P. 31–36.

** Ibid.



Р и с. 6. Сравнение (в процентном отношении к общей солености образца) полученного в 2017 г. компонентного состава гипергалинных озер с ранее опубликованными данными

F i g. 6. Comparison (percentage wise to the sample total salinity) of the component composition of the hyperhaline lakes obtained in 2017 with the previously published data

6. Выводы

Приведены методики, которые позволяют определять ионный состав гипергалинных озер с использованием автоматического потенциометрического титратора. Преимуществами такого подхода являются использование небольшого количества образца и значительное сокращение времени проведения анализа. Данные методики могут применяться для определения ионов в различных по характеристикам водоемах и к разным концентрациям ионов.

Определены концентрации основных ионов в образцах воды Аральского, Мертвого морей и озера Урмия.

Установлены (как сумма солей) значения солености исследуемых образцов, измерение которых стандартным гидрофизическим оборудованием по электропроводности не представляется возможным из-за отличного от океанического соотношения ионов.

Определение и сравнение ионного состава позволило установить значительные отличия в соотношении основных ионов в образцах гипергалинных водоемов.

Проверочные измерения показали высокую точность определения основных ионов в гипергалинном водоеме способом потенциометрического титрования с применением предложенных методик.

Сравнение полученных нами данных с ранее опубликованными наглядно демонстрирует эволюцию компонентного состава во времени, различия физико-химических процессов осаждения солей в исследуемых водоемах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гидрометеорология и гидрохимия морей СССР. Т. 7 : Аральское море. / С. Л. Арипов [и др.]; под ред. В. Н. Бортника, С. П. Чистяевой. Л. : Гидрометеиздат, 1990. 196 с. (Проект «Моря СССР»).
2. Большое Аральское море в начале XXI века. Физика, биология, химия / П. О. Завьялов [и др.]. М. : Наука, 2012. 229 с.
3. *Krumgalz B. S., Millero F. J.* Physico-chemical study of Dead Sea waters: II. Density measurements and equation of state of Dead Sea waters at 1atm // *Marine Chemistry*. 1982. Vol. 11, iss. 5. P. 477–492. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(82\)90012-3](https://doi.org/10.1016/0304-4203(82)90012-3)
4. *Alipour S.* Hydrogeochemistry of seasonal variation of Urmia Salt Lake, Iran /*Saline Systems*. 2006. Vol. 2. Article no. 9. 19 p. <https://doi.org/10.1186/1746-1448-2-9>
5. Environmental impacts of desalination on the ecology of Lake Urmia / A. Karbassi [et al.] // *Journal of Great Lakes Research*. 2010. Vol. 36, iss. 3. P. 419–424. <https://doi.org/10.1016/j.jglr.2010.06.004>
6. *Millero F. J.* *Chemical Oceanography*. Boca Raton : CRC Press, 2013, 591 p. URL: <http://b-ok.xyz/ireader/2571941> (date of access: 10.12.2018).
7. The composition of Standard Seawater and the definition of the Reference-Composition Salinity Scale / F. J. Millero [et al.] // *Deep-Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*. 2008. Vol. 55, iss. 1. P. 50–72. <https://doi.org/10.1016/j.dsr.2007.10.001>
8. *Kremling K.* Determination of the major constituents // *Methods of Seawater Analysis* / Eds. Prof. Dr. K. Grasshoff, Dr. K. Kremling, Dr. M. Ehrhardt. Weinheim : WILEY-VCH, 2007. Chapter 11. P. 229–251. <https://doi.org/10.1002/9783527613984.ch11>
9. *Culkin F., Cox R. A.* Sodium, potassium, magnesium, calcium and strontium in seawater // *Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts*. 1966. Vol. 13, iss. 5. P. 789–804. [https://doi.org/10.1016/0011-7471\(76\)90905-010](https://doi.org/10.1016/0011-7471(76)90905-010)
10. *Bruttel P.* *Complexometric (Chelometric) Titrations : monograph* / Revised by I. Kalkman, L. Meier. Herisau, Switzerland : Metrohm AG, 2016. 100 p.
11. Present state of the Aral Sea: diverging physical and biological characteristics of the residual basins / A. S. Izhitskiy [et al.] // *Scientific Reports*. 2016. Vol. 6. Article number 23906 (2016). 9 p. <https://doi.org/10.1038/srep23906>
12. *Румянцев В. А., Дробкова В. Г., Измайлова А. В.* Великие озера мира. СПб. : ЛЕМА, 2012. 370 с.
13. *Сонненфелд П.* Рассолы и эвапориты. М. : Мир, 1988. 480 с.
14. *Kelts K., Shahrabi M.* Holocene sedimentology of hypersaline Lake Urmia, Northwestern Iran // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. 1986. Vol. 54, iss. 1–4. P. 105–130. [http://dx.doi.org/10.1016/0031-0182\(86\)90120-3](http://dx.doi.org/10.1016/0031-0182(86)90120-3)

Об авторах:

Андрулионис Наталья Юрьевна, ведущий инженер, Лаборатория взаимодействия океана с водами суши и антропогенных процессов, Институт океанологии им. П. П. Ширшова РАН (117997, Российская Федерация, Москва, Нахимовский проспект, д. 36), **ORCID ID:**0000-0001-9141-1945, natalya@ocean.ru

Завьялов Петр Олегович, руководитель Лаборатории взаимодействия океана с водами суши и антропогенных процессов, зам. директора по Физическому направлению, Институт океанологии им. П. П. Ширшова РАН (117997, Российская Федерация, Москва, Нахимовский проспект, д. 36), доктор географических наук, член-корр. РАН), **ORCID ID:**0000-0002-3712-8302, **Scopus Author ID:** 6603611237, **ResearcherID:**E-7026-2014, peter@ocean.ru