

С. В. БРУЕВИЧ, В. Д. КОРЖ

ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОЛЕВОГО ОБМЕНА МЕЖДУ ОКЕАНОМ И АТМОСФЕРОЙ

(Представлено академиком А. П. Виноградовым 13 V 1969)

В сообщениях по вопросу о солевом обмене между океаном и атмосферой (¹, ²) было показано, что при горячей дистилляции, рассматриваемой как аналог переноса аэрозолей при штормовых процессах, четко выражено повышение отношений SO_4/Cl , Ca/Cl , Mg/Cl , Br/Cl , K/Na , что эквивалентно сильному обеднению продуктов переноса хлористым натрием. Причина этого селективного процесса, как было показано, лежит не в воздействии континентальных масс воздуха, а в физико-химической метаморфизации состава океанской воды при отрыве микрокапель с поверхности океанской воды. Дальнейшее изменение состава атмосферных осадков над континентами, разумеется, не исключается. Результаты эти были получены на малом фактическом материале. Расширение экспериментального материала подтвердило полученные выводы и повело к дальнейшему их развитию.

В работах 1968 г. были исследованы пять дистиллятов морских и океанских вод (тихоокеанских, средиземноморских и черноморских) и дождевые воды, образующиеся и выпадающие над центральными районами Индийского океана (табл. 1). Был расширен состав определявшихся элементов и получены отношения Na/Cl , K/Cl , Ca/Cl , Mg/Cl , CO_3/Cl , SO_4/Cl , Br/Cl , K/Na , Ca/Mg (табл. 2) и электропроводности к солевому составу.

Методика определений была в основном как в работе (²), но сумма мг-экв $\text{Ca} + \text{Mg}$ определялась тригонометрически, Ca — пламеннофотометрическим методом и Mg — по разности. В связи с появлением в 1968 г. докторской диссертации Г. Е. Немерюка (³) была проверена и исследована сама возможность перехода солей в атмосферу при испарении со спокойной поверхности при температуре 25—30°. Для этого нами был использован чешский роторный вакуумный испаритель, дающий конденсат без образования пузырьков воздуха, пены или брызг, следовательно, без образования аэрозолей. Конденсат, полученный из тихоокеанской воды при помощи вакуумного испарителя при 25—30°, будучи сконцентрирован в 33 раза, имел электропроводность $\kappa = 2,45 \cdot 10^{-5} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Принимая, по нашим данным, коэффициент для пересчета электропроводности κ в сумме ионов $K = 0,6 \cdot 10^6$, получим минерализацию первоначального конденсата около 0,5 мг солей в литре. Согласно произведенным нами определениям содержание калия оказалось равным 0,019, натрия 0,152, кальция 0,00035 и магния 0,00045 мг-экв на 1 л конденсата. Отсюда в конденсате океанской воды отношение $\text{K}/\text{Na} = 0,125$ и $\text{Ca}/\text{Mg} = 0,78$ эквивалентов против соответствующих отношений в самой океанской воде (⁴) 0,0215 для K/Na и 0,190 для Ca/Mg . Таким образом, как конденсаты океанской воды (аналог штилевого испарения), так и дистилляты океанской воды (аналог штормовых условий и образования аэрозолей) дают такое же концентрирование в несколько раз по сравнению с самой океанской водой, несмотря на различный механизм переноса солей: молекулярно-дисперсный перенос в первом случае и перенос в виде аэрозолей — во втором.

Идея происхождения морских аэрозолей за счет разрушения пузырьков морской пены до сих пор рассматривается в зарубежной литературе в качестве единственного источника поступления морских солей в атмосферу (⁵, ⁶). Горячая дистилляция морских вод, как было уже показано (⁷), дает практически те же результаты, как и холодная дистилляция, но значительно результативнее последней, вследствие чего она и была применена нами. Исследования состава дождевых вод над океаном рассматривались как аналог дистилляции морских вод в естественных условиях.

Большая разница в солености (минерализация морских, дождевых

Таблица 1

Химический состав дистиллятов и дождевых вод

	мг-экв/л				Σ кат.	мг-экв/л				Br	Σ ан.	Σ, мг.л	Удельная электропро- водность 25° х ом ⁻¹ .см ⁻¹
	Na	K	Ca	Mg		CO ₂	SO ₄	Cl					
Дистилляты океанских и морских вод													
Тихоокеанская 1963 г.	0,024	0,00095	0,0024	0,00526	0,0325	0,0017	0,0067	0,0022	0,00018	0,0303	1,87	2,8·10 ⁻⁶	
Черноморская 1966 г.	0,0061	0,0015	—	—	—	0,0032	0,0021	0,0077	0,00027	0,01327	—	—	
» 1967 г.	0,0025	0,00008	0,00048	0,0012	0,0042	—	0,0006	0,0021	—	—	—	0,92·10 ⁻⁴ **	
» 1968 г.	0,0019	0,00019	0,00033	0,0009	0,0033	0,0030	0,00056	0,0014	0,000021	0,00517	0,24	0,55·10 ⁻⁴	
Средиземноморская 1968 г.	0,0104	0,00052	0,0076	0,0033	0,0218	0,01220	0,0015	0,0117	—	0,0252	1,30	2,3·10 ⁻⁴	
Дождевые воды, собранные над Индийским океаном в 1967 г.													
4° ю. ш., 70° в. д.; 26 IV	0,380	0,078	0,080	0,207	0,745	0,117	0,096	0,62	0,0011	0,834	46	1,1·10 ⁻⁴	
6°05' с. ш., 180°17' в. д.; 24 VI	0,450	0,019	0,033	0,110	0,612	0,0326	0,073	0,54	0,00090	0,648	36	6,6·10 ⁻⁵	
5°17' ю. ш., 82°57' в. д.; 15 IV	0,274	0,0074	0,0165	0,0865	0,384	—	0,037	0,26	0,00086	0,398	23	4,1·10 ⁻⁵	
7°32' ю. ш., 82°57' в. д.; 15 IV	0,523	0,0245	0,0703	0,322	[0,940]	—	0,131	1,13	—	1,261	64,5	1,5·10 ⁻⁴	

* Цифра отвечает натуральному дистилляту. Удельная электропроводность дистиллята, сконцентрированного в 100 раз, 2,8·10⁻⁴.

** Удельная электропроводность пробы, сконцентрированной в 100 раз.

Таблица 2
Эквивалентные отношения ионов дистиллятов и дождевых вод (хлорные отношения, «относительный перенос ионов»)

	Na/Cl	K/Cl	Ca/Cl	Mg/Cl	CO ₃ /Cl	SO ₄ /Cl	Br/Cl	K/Na %	Ca/Mg
Дистилляты океанских и морских вод									
Тихоокеанская 1968 г.	1,09	0,041	0,11	0,24	0,077	0,31	0,0008	0,01	0,46
Черноморская 1966 г.	0,79	0,19	—	—	0,42	0,27	0,0035	0,19	—
» 1967 г.	1,20	0,043	0,24	0,57	—	0,29	—	0,01	0,40
Средиземноморская 1963 г.	0,94	0,047	0,76	0,69	[1,10]	1,35	—	0,43	[2,3?]
Среднее	1,00	0,044	0,37	0,50	0,25	0,29	0,0021	0,19?	0,43?
Дождевые воды, собранные над Индийским океаном в 1967 г.									
4° ю. ш., 70° в. д.; 26 IV	0,61	[0,125]	[0,13]	0,33	0,19	0,15	0,0018	[0,205]	0,38
6°05' с. ш., 180°17' в. д.; 24 VI	0,83	0,034	0,061	0,20	0,06	0,14	0,0017	0,042	0,30
5°17' с. ш., 82°47' в. д.; 15 VI	0,76	0,021	0,045	0,24	—	0,10	0,0024	0,027	0,19
7°32' ю. ш., 82°57' в. д.	[0,46]	0,022	0,062	0,29	—	0,116	—	0,047	0,22
Среднее	0,73	0,026	0,056	0,26	0,12	0,126	0,0020	0,039	0,27
Океанская вода									
	0,856	0,018	0,037	0,196	0,0043	0,1028	0,00152	0,021	0,19

Примечания. 1. Под Cl подразумевается сумма эквивалентов таллонов. 2. Не введен один анализ дистиллята черноморской воды 1958 г. (№ 4) вследствие неудовлетворительных соотношений мг-экв. анионов и катионов.

Среднее соотношение ионов (в эквивалентной форме)

	Na/Cl	K/Cl	Ca/Cl	Mg/Cl	CO ₃ /Cl	SO ₄ /Cl	Br/Cl	K/Na	Ca/Mg
Океанская вода	{ 0,856	{ 0,018	{ 0,037	{ 0,196	{ 0,043	{ 0,1023	{ 0,00152	{ 0,021	{ 0,19
Перенос ионов (ион/Cl)	Na > Mg > Ca > K					Cl > SO ₄ > CO ₃ > Br			
Дистилляты	{ 1,00	{ 0,044	{ 0,37	{ 0,50	{ 0,25	{ 0,29	{ 0,0021	{ 0,19 (?)	{ 0,43 (?)
Дождевые воды	Na > Mg > Ca > K					Cl > SO ₄ > CO ₃ > Br			
Коэффициенты переноса	{ 0,73	{ 0,026	{ 0,056	{ 0,26	{ 0,125 (?)	{ 0,126	{ 0,0020	{ 0,039	{ 0,27
: (ион дист., дожд. / Cl дист., дожд.):	Na > Mg > Ca > K					Cl > SO ₄ > CO ₃ > Br			
: ион океан / Cl океан									
Дистилляты	{ 1,17	{ 2,45	{ 10,0	{ 2,55	{ 58	{ 2,8	{ 1,4	{ 9,0	{ 2,4
Дождевые воды	Ca > Mg, K > Na					CO ₃ > SO ₄ > Br > Cl			
	{ 0,85	{ 1,44	{ 1,51	{ 1,33	{ 29	{ 1,22	{ 1,33	{ 1,86	{ 1,41
	Ca > Mg, K > Na					CO ₃ > SO ₄ > Br > Cl			

и конденсационных вод) заставила нас оперировать не с абсолютными данными, а с отношениями ион/хлор (хлорные отношения, ионный перенос) и с коэффициентами переноса — хлорные отношения для отдельных ионов, деленные на хлорные отношения данного иона в океанской воде. Эта последняя форма (табл. 3) исключает влияние абсолютных концентраций в подстилающей среде (океан, море). Произведенные исследования дают возможность сделать следующие выводы:

1. Перенос и метаморфизация солей океанской воды в атмосферу происходит не только при штормовых процессах (пенообразование), но и при испарении со спокойной (штилевой) поверхности океана при обычных температурных условиях. Соли в этом последнем случае поступают в атмосферу в молекулярно-дисперсном состоянии — мысль, впервые высказанная при агрохимических исследованиях Г. Е. Немерюком.

2. Качественные изменения ионно-солевого состава морской воды в этих обоих случаях одного порядка, так как испарение при штормах и штилях происходит в пограничном слое между океаном и атмосферой.

3. Черты соотношений ионов в самой океанской воде ($Na > Mg > Ca > K$ и $Cl > SO_4 > CO_3$) определяют тот же самый порядок соотношения ионов (в эквивалентной форме) и в дождевых водах над океаном, и в лабораторных дистиллятах (табл. 3).

4. Коэффициенты переноса ионов для дистиллятов и дождевых вод над океаном, в которых исключено влияние отношений ионов в подстилающей океанской воде, дают противоположные данные: $Ca > Mg$, $K > Na$ и $CO_3 > SO_4 > Cl$. Этот порядок соотношений ионов характерен для самого пограничного слоя между океаном и атмосферой и выявляет особенности его химического строения. Этот порядок хорошо согласуется с величинами ионных радиусов по Гольдшмидту ⁽⁸⁾ и в общем виде с правилом адсорбции ионов по Гейдройцу ⁽⁹⁾ — зависимости от валентности и атомного веса.

Институт океанологии им. П. П. Ширшова
Академии наук СССР
Москва

Поступило
8 V 1969

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. В. Бруевич, Е. З. Кулик, ДАН, 175, № 3 (1967). ² С. В. Бруевич, Е. З. Кулик, Океанология, 7, № 6 (1967). ³ Г. Е. Немерюк, Автореф. докторской диссертации: Миграция солей в атмосферу при испарении из почвы и растений, Орджоникидзе, 1968. ⁴ С. В. Бруевич, Тр. Инст. океанол., 47 (1961). ⁵ M. R. Bloch, W. Luecke, Naturwiss., Jahrgang 55, H. 9, 441 (1968). ⁶ K. Sugawara, N. Kakasaki, Records of Oceanographic Works in Japan, 2, 1958. ⁷ M. R. Bloch, D. Kaplan et al., Nature, 209, № 5025 (1966). ⁸ А. Е. Ферсман, Геохимия, 1, 92 (1933). ⁹ К. К. Гейдройц, Избранные сочинения, 1, М., 1955.