

В. Д. КОРЖ

СООТНОШЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ СОЛЕЙ НА ПОВЕРХНОСТИ ОКЕАНА И В МОРСКОЙ АТМОСФЕРНОЙ ВЛАГЕ

(Представлено академиком Е. К. Федоровым 11 VI 1971)

Анализы дождевых вод, собранных над океаном, показали, что в них содержатся все соли основного солевого состава океанской воды (^{1, 2}). Если составить ряды из химических элементов в порядке уменьшения их концентраций (в эквивалентной форме), то для морской и дождевой воды они совпадают: $Na > Mg > Ca > K$; $Cl > SO_4 > CO_3$. Однако соотношение концентраций химических элементов в дождевой воде отличается от соотношения в океанской воде.

До недавнего времени единственным механизмом переноса солей из океана в атмосферу считали так называемое механическое испарение. Работами Г. Е. Немерюка (³), С. В. Бруевича и В. Д. Коржа (²) показано, что перенос электролитов в атмосферу возможен и при физическом испарении.

Как при механическом, так и при физическом испарении происходит метаморфизация солевого состава океанской воды. Количественной оценкой изменения соотношений концентраций химических компонентов морской воды при испарении служит коэффициент обогащения β , который определяется из соотношения

$$(C_A / C_B)_{\text{атм. влага}} = \beta (C_A / C_B)_{\text{океан}}, \quad (1)$$

C_A и C_B — концентрации химических компонентов А и В в атмосферной влаге и в океанской воде.

Выдвигались различные гипотезы для объяснения процесса метаморфизации солей при испарении из растворов. Авторы этих гипотез рассматривали зависимость величины коэффициента β от природы электролитов и от их физико-химических свойств в растворе. М. В. Левитский (⁴) в качестве фактора, ответственного за изменение соотношений концентраций электролитов, рассматривал различие их энергий гидратации; М. Комабаяси (⁵) фракционирование катионов пытался связать с величинами их атомных весов; С. В. Бруевич и В. Д. Корж (²) пытались согласовать коэффициенты обогащения с величинами ионных радиусов по Гольдшмидту и с правилом адсорбции по Гедройцу. Однако предлагавшиеся гипотезы не давали ясной, хотя бы качественной, связи между этими факторами и коэффициентами обогащения.

Нами сделана попытка по-иному подойти к решению проблемы метаморфизации солей при испарении из растворов. Основой нашего метода служит то, что соотношение концентраций поверхностнонеактивных молекул на поверхности отличается от соотношения в объеме раствора. Продемонстрируем это следующим простым примером.

Пусть в единичном объеме содержится K молекул поверхностнонеактивного вещества А и L молекул поверхностнонеактивного вещества Б. Пусть эти молекулы в объеме распределены равномерно. Тогда на каждую грань единичного объема приходится по $K^{2/3}$ молекул вещества А и по $L^{2/3}$ молекул вещества Б.

Соотношение количеств молекул А и В в объеме равно K/L , а на поверхности $(K/L)^{2/3}$. Таким образом, соотношение концентраций молекул поверхностнонеактивных веществ А и В на поверхности в общем случае отличается от соотношения их в объеме.

Запишем приведенные выше рассуждения в общем виде. Пусть $C_{\text{ПА}}$ и $C_{\text{ПВ}}$ — концентрации молекул поверхностнонеактивных веществ А и В на поверхности; $C_{\text{ОА}}$ и $C_{\text{ОВ}}$ — концентрации молекул веществ А и В в объеме, тогда

$$C_{\text{ПА}} / C_{\text{ПВ}} = (C_{\text{ОА}} / C_{\text{ОВ}})^{2/3}. \quad (2)$$

Для выяснения степени различия соотношений компонентов раствора А и В на поверхности и в объеме вводим коэффициент α :

$$C_{\text{ПА}} / C_{\text{ПВ}} = \alpha C_{\text{ОА}} / C_{\text{ОВ}}; \quad (3)$$

$$\alpha = \left(\frac{C_{\text{ОА}}^2 C_{\text{ОВ}}^3}{C_{\text{ОВ}}^2 C_{\text{ОА}}^3} \right)^{1/3} = \left(\frac{C_{\text{ОВ}}}{C_{\text{ОА}}} \right)^{1/3}. \quad (4)$$

Исходя из принципа электронейтральности раствора, естественно считать, что при испарении из раствора будут уходить эквивалентные количества анионов и катионов. Для того чтобы ионные отношения отражали соотношения молекул в растворе, необходимо концентрации ионов выражать в эквивалентной форме. Мы будем оперировать хлорными отношениями ($C_{\text{ОВ}} = C_{\text{ОСл}}$), тогда

$$\alpha = (C_{\text{ОСл}} / C_{\text{ОА}})^{1/3}. \quad (5)$$

По концентрациям химических компонентов океанской воды, выраженным в эквивалентной форме (6), нами рассчитаны коэффициенты α (табл. 1). В табл. 1 представлены также коэффициенты обогащения β ,

Таблица 1

Сравнение коэффициентов обогащения β в морской атмосферной влаге с коэффициентами α , теоретически вычисленными для поверхности океана

	Na	Mg	Ca	K	SO ₄	CO ₂	B — H ₂ BO ₃	Источник
$\alpha_{\text{A/Cl}}$	1,051	1,71	3,00	3,79	2,15	6,29	11,1	
$\beta_{\text{A/Cl}}$	1,027	—	—	4,10	3,32	—	—	(1)
	1,063	1,78	3,30	4,35	2,03	15,4	—	(2)
	1,052	—	—	—	—	—	—	(7)
	1,047	—	—	—	—	—	—	(8)
	—	—	—	—	2,11	—	—	(9)
	—	—	—	—	2,00	—	—	(10)
	—	1,54	7,33	—	2,46	—	—	(11)
	—	—	—	—	—	—	11,2	
	—	—	—	—	—	—	10,8	(12)
	—	—	—	—	—	—	12,1	

рассчитанные по формуле (1) на основании собственных и литературных данных для химических компонентов дождевых вод и конденсатов морской атмосферной влаги.

В (1) приводятся результаты анализа дождей, собранных над Тихим и Индийским океанами. По усредненным хлорным отношениям в дождях рассчитаны коэффициенты обогащения β для Na, K и SO₄. В (2) представлены результаты анализов дистиллятов тихоокеанской, средиземноморской и черноморской вод. Анализировались также дожди, собранные над Индийским океаном. По усредненным результатам анализа рассчитаны коэффициенты обогащения β для Na, Mg, Ca, K, SO₄, CO₂.

Средние отношения Na/Cl в дождях, собранных на пяти пунктах Европейского побережья, дают весьма близкие значения (7). Коэффици-

коэффициент обогащения $\beta_{\text{Na/Cl}}$ в дождях на Европейском побережье в среднем равен 1,052. Среднее значение Na/Cl за 1 год в дождевой воде, собранной над Атлантическим океаном ⁽⁸⁾, дает величину $\beta_{\text{Na/Cl}}$, равную 1,047. Анализы дождей, собранных над Новой Зеландией, показали, что в течение года сульфатно-хлорное отношение в них изменяется незначительно ⁽⁹⁾. Коэффициент обогащения для сульфатов в дождях над Новой Зеландией в среднем равен 2,11. Коэффициент обогащения для сульфатов в дождях над Гавайями ⁽¹⁰⁾ равен 2,00. Хлорные отношения в атмосферных осадках над Голландией ⁽¹¹⁾ на расстоянии 440 м от берега моря дают величины коэффициентов обогащения для магния 1,54; для кальция 7,33; для сульфатов 2,46. Бор-хлорные отношения в дождях, собранных над Атлантическим океаном, в причерноморском районе (г. Геленджик) и в конденсатах атмосферной влаги (г. Геленджик) имеют очень близкие значения $27 \cdot 10^{-4}$; $26 \cdot 10^{-4}$ и $29 \cdot 10^{-4}$ ⁽¹²⁾. Коэффициенты обогащения $\beta_{\text{B/Cl}}$ соответственно равны 11,2; 10,8; 12,1.

Таким образом, сопоставление коэффициентов $\alpha_{\text{A/Cl}}$, рассчитанных нами по формуле (5), и коэффициентов $\beta_{\text{A/Cl}}$, полученных по экспериментальным данным различных исследователей и представленных в табл. 1, указывает на близость их величин для большинства основных ионов морской воды (хотя в некоторых случаях наблюдаются расхождения). Так, средние хлорные отношения для Na и Mg в дождях над океаном практически полностью совпадают с хлорными отношениями в поверхностной пленке. Хорошая сходимость данных наблюдается также для бора.

Средние хлорные отношения в дождях для Ca, K и SO_4 в некоторых случаях выше рассчитанного для них хлорного отношения в поверхностной пленке. Это может свидетельствовать о влиянии органических веществ на обмен между морем и атмосферой для этих элементов (например, обмен калием, связанным с альбумином) и на влияние континентальных воздушных масс, обогащенных кальцием и сульфатами эолового происхождения.

Для карбонатов средние хлорные отношения в дождях значительно выше рассчитанной величины отношения CO_3/Cl в поверхностной пленке. Это объясняется, по всей вероятности, участием в обмене между морем и атмосферой летучего компонента карбонатной системы CO_2 .

Приведенные данные позволяют заключить, что соотношение поверхностно-неактивных компонентов морской воды на поверхности в первом приближении не зависит от их физико-химических свойств и определяется главным образом соотношением концентраций в объеме морской воды.

Для оценки эффекта метаморфизации солевого состава океанской воды при испарении необходимо сравнивать хлорные отношения в дождях над океаном с хлорными отношениями, рассчитанными для поверхностной пленки, а не с хлорными отношениями в океанской воде, как делалось ранее.

Средние хлорные отношения в дождях над океаном определяются отношениями на поверхности океана. Отклонения от этой закономерности отражают процессы фракционирования химических веществ океанского происхождения в атмосфере в зависимости от метеорологических, географических и других условий.

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

Поступило
3 VI 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. В. Бруевич, Е. З. Кулик, ДАН, 175, № 3, 697 (1967). ² С. В. Бруевич, В. Д. Корж, ДАН, 190, № 5, 1210 (1970). ³ Г. Е. Немерюк, Миграция солей в атмосферу при испарении из почв и растений, Автореф. докторской диссертации, Орджоникидзе, 1968. ⁴ М. В. Левитский, Тр. Сев.-Кавказск. горно-металлургич. инст., Дзауджикау, 1950. ⁵ М. Котабауаси, J. Meteorol. Soc. Japan, Ser. II, 2, № 5, 309 (1964). ⁶ С. В. Бруевич, Океанология, 5, в. 2, 193 (1965). ⁷ E. Erikson, Tellus, 12, 63 (1960). ⁸ С. Е. Junge, R. T. Werby, J. Meteorol., 15, 417 (1958). ⁹ G. Gray, Proc. Austr. Assoc. Sydney, 138 (1888). ¹⁰ E. Erikson, Tellus, 9, 509 (1957). ¹¹ K. W. H. Leeftang, Chem. Weekbl., 35, 658 (1938). ¹² С. В. Бруевич, В. Д. Корж, Океанология, 11, в. 3, 414 (1971).