

УДК 551.465

О РАСЧЕТЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ВОДЫ АРАЛЬСКОГО МОРЯ И КОРРЕКЦИИ “ЗОНДОВОЙ” СОЛЕННОСТИ 2002–2009 гг.

© 2016 г. П. А. Стунжас

Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, Москва

e-mail: pastunzhas@mail.ru

Поступила в редакцию 25.06.2015 г.

После доработки 26.10.2015 г.

Аральское море – акватория, не только важная для мониторинга, но и интересная для океанологического изучения, так как концентрация и состав солей в море сильно отличаются от океанских. Предложен полуэмпирический метод расчета электропроводности и коэффициента ее температурной зависимости k , исходя из ионного состава воды. Свойства раствора представляются как сумма свойств семи бинарных солей, взятых при ионной силе раствора. Концентрация соли $MgSO_4$ считается максимально возможной, что делает концентрацию солей практически однозначной. В диапазоне солёности 46–120‰ и температуры 5–25°C (2002–2009 гг.) стандартное отклонение рассчитанной и измеренной электропроводности составило 2.9%. Для улучшения расчета солёности из измерений электропроводности по “океанской” формуле, который ранее давал большую погрешность, предлагается предварительно приводить ее к постоянной температуре (20°C) посредством коэффициента k , измеренного или рассчитанного.

DOI: 10.7868/S0030157416050142

ВВЕДЕНИЕ

Высыхание Аральского моря является одной из самых больших современных экологических катастроф. И главным ее действующим лицом является соль – она перевела количественное уменьшение воды в море в трагедию: соль вне бассейна – засоление почвы и соль в воздухе. Соль в воде – резкое сокращение гидробионтов, влияние на температуру замерзания, кроме того, соль становится главным фактором, влияющим на плотность воды и определяющим горизонтальный и вертикальный водообмен, а его затруднение вызывает появление в море аноксии. Таким образом, знание солёности воды и ее вертикального изменения является необходимым элементом изучения современного Аральского моря.

Большая и нужная работа по исследованию современного Аральского моря была начата Институтом океанологии РАН в 2002 г. путем организации сухопутных экспедиций 1–2 раза в год. В это время Аральское море уже разделилось на три бассейна: северный (Малое Аральское море, где работы почти не проводились), западный – самый глубокий (Большое Аральское море) и восточный – мелкий. Последний в некоторые годы пересыхал, а вода из него, более солёная и с другим ионным, составом могла поступать в западный бассейн по узкому и мелкому каналу. Результаты исследований за 2002–2009 гг. обобщены в

монографии [1], где содержится много полезных сведений по разным аспектам ситуации на Аральском море. В то же время данные в [1] по солёности воды (S) и ее вертикальной изменчивости вызывают ряд вопросов.

Для Аральского моря можно говорить, по крайней мере, о трех солёностях: “весовой” – по весу сухого остатка после выпаривания воды, “ионной” – по определению полного ионного состава воды и “зондовой” – по удельной электропроводности (E) и ее пересчету, как это сделано в [1], по стандартной “океанской” формуле [8]. Два первых метода являются абсолютными, но обработка проб возможна только в лабораторных условиях, а третий работает *in situ*, но требует калибровки. Для океанской воды, мировая история изучения которой насчитывает 100 лет, все 3 метода дают одинаковые значения с высокой точностью – лучше 0.1%. Солёность воды современного Арала определять сложнее: она больше океанской, сильно отличается и состав ионов, который, к тому же, изменяется по глубине и со временем. Поэтому требования к точности измерений гораздо ниже (2–3%), но даже такая точность данных имеется в [1] не всегда. Это относится, прежде всего, к сравнению величин солёности по сухому остатку и ионному составу: в большинстве данных в табл. 3.1 в [1] первая на 5–15% выше. Какая величина ближе к реальной,

в [1] не обсуждается, но в других местах книги чаще всего используются данные по сухому остатку.

Наибольший объем данных по солености получен в [1], естественно, методом измерения *in situ* электропроводности воды. Чаще всего использовался зонд SBE19, который автоматически пересчитывает E в “зондовую” соленость по формуле [8]. Связь E и S для аральской воды в [1] была принята линейной на основе измерений образца со сравнительно небольшой соленостью при одной температуре, что, на наш взгляд, является большим упрощением. После этого пересчет “зондовой” солености в “аральскую” делался по линейным формулам с коэффициентами на основе “весовой” S без учета температуры измерения. Иногда это приводило к ошибочным результатам в виде вертикальной инверсии плотности и др. В то же время из физической химии известно, что E многих растворов электролитов имеет концентрационный максимум, что подтверждается сведениями из справочников, например [5]. Об этом же говорят данные по проводимости воды Мертвого моря, одного из самых соленых озер на Земле [7] (состав его солей отличается от такового в Арале). При натурной температуре E воды Мертвого моря достигает максимума 202 мСим/см при концентрации солей 267 г/л, при дальнейшем росте солености E уменьшается до 175 мСим/см при 404 г/л.

Таким образом, нам было ясно, что подход к интерпретации проводимости аральской воды надо менять, но оставалось неясным, как это сделать, и в какой мере для этого можно использовать данные для свойств индивидуальных (бинарных) солей? Мы не ставили задачу точного расчета проводимости (она, насколько нам известно, в настоящее время еще не решена), а хотели найти полуэмпирический метод рассчитать проводимость аральской воды по “ионной” солености. На его основе выбрать, какая соленость “весовая” или “ионная” в [1] более правильная и искать новые способы обработки зондовых данных по проводимости для получения истинной “аральской” солености.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Методы измерения солености. Все методы измерения солености (S) могут содержать свои погрешности. Весовой метод — недостаточно долгое выпаривание воды или недостаточно высокая температура выпаривания, которая по прописи Сёренсена должна достигать 480°C [4]. Неким контролем метода является одновременное измерение плотности воды, но этих данных в [1], как правило, нет, хотя работа по составлению уравнения для плотности аральской воды была проведена [2].

Определение полного ионного состава довольно трудоемко и требует аналитики высокой точности. Обычно измеряется содержание 7 основных ионов: Cl , SO_4 и HCO_3 (анионы) и Na , K , Ca и Mg (катионы). Косвенной проверкой точности измерений является равенство концентраций (в г-экв) катионов и анионов, погрешность этих данных в [1] обычно 0.5–2.5%.

Удельная электропроводность самый доступный и массовый способ определения S для океанских вод, имеющих постоянный солевой состав. Для отличия теоретической (расчетной) электропроводности от измеренной мы будем ниже обозначать первую как E , а вторую как EE . В Арале измерение EE возможно, так как современные зонды имеют большой диапазон измерения электропроводности, но рассчитанная на ее основе по “океанской” формуле соленость требует коррекции. В [1] с помощью данных по “весовой” солености были получены две формулы пересчета “зондовой” солености в аральскую:

$$S_{\text{ар}} = 2.047S_{\text{зон}} - 44.8 \quad (1)$$

$$\text{и } S_{2\text{ар}} = 1.107S_{\text{зон}} + 18.48,$$

причем в них не учитывалась температура измерения, хотя она менялась в диапазоне 5–25°C. Первая зависимость получена по данным 2005 г. и используется для обработки результатов 2002–2005 гг., вторая зависимость получена по данным 2009 г. и используется для всех данных, начиная с 2006 г. Отметим, что сама процедура коррекции данных зондов определяет единицы измерения солености Аральского моря — промилле (‰), вместо единиц практической солености.

Обоснование подхода. Расчет электропроводности растворов электролитов является задачей электрохимии. В ней используется понятие удельной проводимости E , т.е. проводимости кубика жидкости длиной 1 см и площадью 1 см², содержащего некую концентрацию соли в молях/см³ (единицы измерения мкСим/см). А также понятие эквивалентной проводимости λ , т.е. проводимости ячейки с раствором той же длины 1 см, но такой площади, чтобы в объеме содержался 1 г-экв ионов некой концентрации c , тогда $\lambda = E/c$. Исторически теория для простых (а потом и сложных) растворов строилась на рассмотрении поведения отдельных ионов: процессов их ассоциации и особенностей их движения, которые, для краткости называют релаксацией и электрофорезом [3]. Этим способом определяют вклад каждого иона, зависящий от концентрации и температуры, в общую проводимость, зависимость E от концентрации — теория Дебая—Гюккеля—Онзагера. Но годится такой подход только для разбавленных растворов (примерно до 0.1 г-экв/л). Для более концентрированных растворов сложности учета

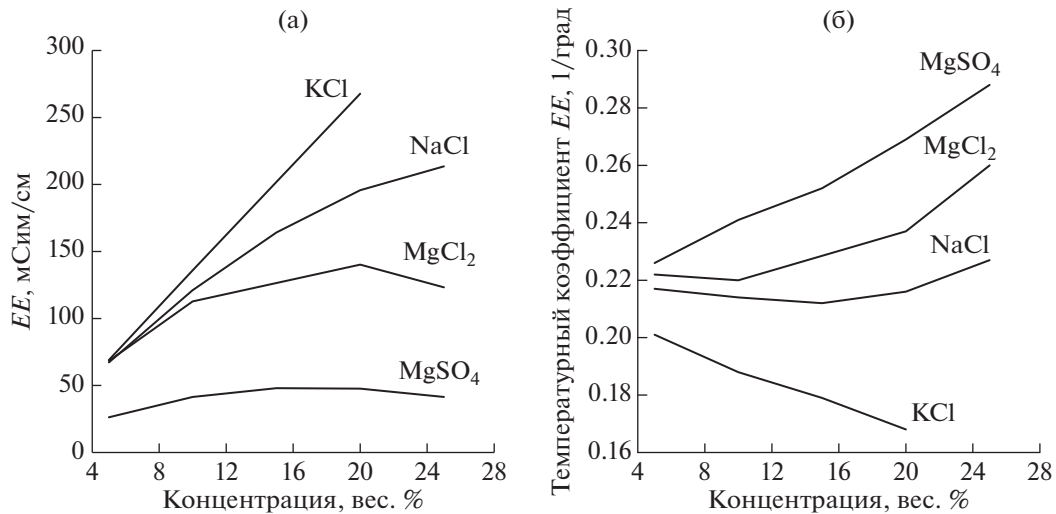


Рис. 1. Зависимость свойств индивидуальных солей от концентрации: (а) удельной электропроводности EE , (б) ее температурного коэффициента ($\alpha \times 10$).

межионного взаимодействия сильно усложняют процедуру расчетов и увеличивают погрешности [3].

Для природных многокомпонентных вод, вероятно, лучше подходит другой способ представления электропроводности, как, например, сделано в [10]. Здесь предполагается, что сложный раствор состоит не из отдельных ионов, а из большого числа (порядка 20) бинарных растворов — каждого катиона с каждым анионом. В работе предлагается способ расчета концентрации каждого такого парциального раствора через константы ассоциации и его электропроводности по той же теории Дебая—Гюккеля—Онзагера (из-за недостатка экспериментальных данных) на основе ионной силы всего раствора. В [10] говорится, что этот метод хорошо работает для морских вод — погрешность расчета $<1\%$, для рек ($<3\%$), для озер с соленостью до 4 г/л ($<2\%$), но при дальнейшем росте солености погрешность быстро увеличивается до 10% и выше.

Мы также попытались представить проводимость E аральской воды как сумму парциальных проводимостей E_i бинарных солей, которые можно выделить в растворе, исходя из его состава, но, в отличие от [10], резко сократив число солей и используя только экспериментальные данные. Так, для качественной характеристики аральской воды можно учитывать только две главные соли. Например, состав океанской воды согласно [6], грубо можно представить как 0.5 M NaCl и 0.05 M $MgSO_4$, так как именно $MgSO_4$ определяет многие ее свойства, несмотря на то, что составляет всего 10% состава. Состав аральской воды (в 2006 г.) можно записать как 1 M NaCl и 0.25 M $MgSO_4$, т.е. в ней доля последней соли в 2.5 раза выше, значит и влияние должно быть еще больше. Уже такой

грубый подход позволяет качественно понять некоторые особенности аральской воды, в частности, более низкую электропроводность ее по сравнению с океанской (что следует из формул (1)). Более полное описание требует учета наличия в воде аральского моря остальных солей и их индивидуальных свойств: проводимости и ее температурной зависимости.

На рис. 1а приведена зависимость электропроводности от концентрации, а на рис. 1б ее изменение от температуры для некоторых таких солей. Видно, что их свойства сильно различаются. Так E для KCl (рис. 1а) велика и линейно растет с увеличением концентрации, для NaCl она несколько ниже и растет нелинейно, а для $MgCl_2$ и $MgSO_4$ она еще ниже и имеет максимум. На рис. 1б показан температурный коэффициент проводимости при температуре 18°C ($\alpha = (\partial E / \partial T) / E^{18}$). Для NaCl и $MgCl_2$ он с ростом концентрации сначала уменьшается (как и для KCl), потом начинает увеличиваться, а для $MgSO_4$ он растет с самого начала. Для океанской воды α похож на таковой для NaCl, какой он для аральской воды — неизвестно, так как таких измерений не было, но очевидно, что большая доля $MgSO_4$ в воде должна его увеличивать. Для нашего расчета мы использовали имеющиеся в справочниках, например, в [5], значения электропроводностей индивидуальных (бинарных) солей и их температурных коэффициентов.

Схема расчета. Мы разработали простой полупырический способ расчета E , сходный с существующими в электрохимии для менее концентрированных растворов. Его основа: 1) Ионный состав аральской воды с учетом низкой растворимости отдельных солей (например, $CaSO_4$) пред-

Таблица 1. Параметры одной из проб аральской воды, апрель 2004 г., использованные для первого расчета электропроводности. Суммарные концентрации во 2- и 3-й строках берутся как 1/2 от суммы отдельных ионов (см. [3])

	Cl	SO ₄	HCO ₃	Na	K	Ca	Mg	Σ
Конц., г/кг	32.745	22.795	0.459	21.759	1.431	0.644	5.140	84.973
Конц., г-экв/кг	0.924	0.475	0.007	0.947	0.037	0.032	0.423	1.422
Ионная сила, г-экв/кг	0.924	0.950	0.007	0.947	0.037	0.064	0.846	1.887

Таблица 2. Изменение эквивалентной электропроводности (λ_i) растворов разных солей в зависимости от их ионной силы (IS, г-экв/кг)

NaCl		MgSO ₄		KCl		CaCl ₂		MgCl ₂		Na ₂ SO ₄	
IS	λ_i	IS	λ_i	IS	λ_i	IS	λ_i	IS	λ_i	IS	λ_i
0.855	78.58	0.199	51.95	0.671	103.9	0.492	78.09	0.494	72.69	0.737	62.52
1.711	69.03	0.98	37.0	1.341	98.78	1.352	71.52	1.575	65.17	1.30	58.22
2.567	60.25	1.662	33.5	2.012	94.78	2.703	60.7	3.151	51.68	2.596	49.03
3.422	52.06	3.323	25.27	2.693	91.89	5.406	42.2	—	—	3.894	38.58

Примечание. Для λ_{KHCO_3} имеются в [5] только 2 значения: 79 и 71 при IS 0.82 и 1.63, соответственно. λ_i приведена к весовым концентрациям и единицам Сим см²/г-экв кг/л. Исходные данные [5] представлены в единицах объемных концентраций Сим см²/г-экв.

ставляем как набор находящихся в нем 7 главных бинарных солей (см. ниже). Такой набор не является однозначным, но практически, это касается только распределения Mg между солями MgSO₄ и MgCl₂. Действительно, состав $a\text{NaCl} + b\text{MgSO}_4$ (в г-экв) можно так же представить как: $(a - b)\text{NaCl} + b\text{Na}_2\text{SO}_4 + b\text{MgCl}_2$. Мы задаем однозначность состава, принимая долю MgSO₄ максимально возможной, что понижает общую E раствора в нашем случае примерно на 10%, так как концентрация соли MgSO₄ сравнительно велика, и она имеет минимальную проводимость среди всех наших солей (см. рис. 1а). Это сделано с целью косвенного учета межйонного взаимодействия, которое при наших концентрациях уменьшает общую электропроводность. Выбор остальных солей не является принципиальным, так как их концентрации много меньше двух первых, кроме того, в их вкладе в электропроводность есть некоторая компенсация. Например, все соли с ионом K имеют большую электропроводность, чем аналогичные соли с ионом Na. 2) Общую электропроводность раствора мы представляем как сумму парциальных электропроводностей бинарных солей. Ее мы считаем как произведение эквивалентной электропроводности соли λ_i на ее концентрацию c_i . 3) Величина λ_i берется при значениях ионной силы (IS) бинарного раствора равной ионной силе всего раствора [3] (z_i – заряд иона):

$$IS = 1/2(c_1z_1^2 + c_2z_2^2 + \dots + c_iz_i^2) = 1/2 \sum c_iz_i^2. \quad (2)$$

Была составлена простая программа вычислений.

1) В программу вводился ионный состав воды в г/кг. Он пересчитывался в г-экв/кг.

2) Для ликвидации погрешности измерений раствор делался электрически нейтральным относительно средней концентрации катионов и анионов путем замены части Na на Cl или наоборот. Отметим, что это приводит к некоторому изменению E , так как подвижность Na ниже, чем Cl.

3) Рассчитывалась ионная сила раствора (см. табл. 1).

4) Вычислялся солевой состав раствора как сумма бинарных солей. Сначала делалась максимизация концентрации MgSO₄: если концентрация Mg была меньше SO₄, то она бралась за концентрацию MgSO₄, избыток SO₄ образовывал соль Na₂SO₄, а MgCl₂ = 0. Если концентрация Mg была больше SO₄, то избыток Mg давал соль MgCl₂, а Na₂SO₄ = 0.

5) Содержание ионов HCO₃ в воде Аральского моря на 1–2 порядка меньше, чем остальных. Поэтому считалось, что все они образуют соль KHCO₃ (данных для других бикарбонатных солей нет в [5]), избыток K образует соль KCl.

6) Все ионы Ca включались в соль CaCl₂.

7) Остающиеся ионы Na и Cl включались в соль NaCl.

8) Рассчитывались величины эквивалентной электропроводности каждой соли при данном значении ионной силы путем линейной интерполяции значений из табл. 2.

Таблица 3. Пример расчета проводимости пробы, апрель 2004 г. Лабораторное значение проводимости 79.3 мСим/см

	NaCl	MgSO ₄	KHCO ₃	KCl	CaCl ₂	MgCl ₂	Na ₂ SO ₄	Σ
Конц., г-экв/кг	0.879	0.423	0.0075	0.029	0.032	0	0.052	1.422
Экв. пров., λ _i	67.23	32.39	68.37	95.53	67.24	62.50	54.47	—
Парц. пров., E _i	59.07	13.70	0.51	2.77	2.15	0	2.83	81.03

9) Рассчитывался парциальный вклад каждой соли в проводимость ($E_i = c_i \lambda_i (IS)/1000$) и их сумма:

$$E = E_{\text{NaCl}} + E_{\text{MgSO}_4} + E_{\text{KCl}} + E_{\text{CaCl}_2} + E_{\text{KHCO}_3} + E_{\text{Na}_2\text{SO}_4} + E_{\text{MgCl}_2}.$$

Для проверки предлагаемого способа расчета сначала были выбраны пробы апреля 2004 г., включающие 3 пробы с поверхности моря и 2 из лагун с меньшей соленостью, проводимость которых была измерена в лаборатории при температуре 20°C, близкой к 18°C, использованной в [5]. Причем для первых было два независимых и близких между собой измерения “ионной” солености, и эти данные содержали кроме основного ионного состава данные по концентрациям F, Br, Sr (они оказались очень низкими и практически не влияющими на E , поэтому мы ими пренебрегли). Ошибка определения основного ионного состава (разница концентраций анионов и катионов) составляла 0.5–1.5%, иногда до 2.5%. Ее мы учитывали тем, что делали раствор нейтральным путем, как сказано выше. Результаты показаны в табл. 3–4.

Итак, из табл. 4 видно, что вычисление E по 5 точкам в диапазоне 50 до 80 мСим/см показало, что такой метод расчета оправдан (среднее превышение составило 2.4%). Успех расчета позволил предположить, что для дополнительных расчетов можно использовать табличные величины не только электропроводности, но и ее температурного коэффициента $k = (E^{20} - E^{15})/5$, и представления температурной зависимости E в виде: $E^T = E^{0*}(1 + \alpha*T)$. Последнее необходимо для обработки многочисленных зондовых данных при температурах 4–24°C и проверки величин “зондовой” солености.

Для расчета предварительно все λ_i были пересчитаны на 15°C по коэффициенту α из [5]. Для расчета мы взяли все имеющиеся данные по ионному составу за 2002–2009 гг., кроме 2003 г., так как в этот год они имели большие ошибки, например, концентрация Mg была больше Na, чего не получалось ни до, ни после. В табл. 5 включено одно измерение в восточном бассейне моря в 2005 г. и одно 2007 г., из придонного слоя с глубины 39 м, где располагалась вода из восточного бассейна.

Отметим, что k можно найти и из натуральных данных, в слоях воды, где температура понижает-

ся с глубиной, но соленость остается неизменной. Похожие ситуации можно встретить в имеющихся зондовых данных по Аралу, и величины k в таких слоях кажутся близкими к найденным нами теоретически. Но эти ситуации требуют тщательного контроля, так как одновременно встречаются случаи, когда в слоях с понижающейся температурой соленость как росла, так и понижалась. Поэтому сейчас на вертикальном распределении солености мы не останавливаемся.

РЕЗУЛЬТАТЫ

В табл. 5 дано сравнение измеренной (EE) и расчетной (E) проводимостей для температуры *in situ* с помощью рассчитанного температурного коэффициента k . Видно, что в большинстве случаев $\Delta < 0$, в отличие от результатов в табл. 4, где все $\Delta > 0$, и только в двух случаях расхождение превысило 2.5%. Это говорит, по нашему мнению, о применимости такого метода расчета, тем более что других подходящих методов нет. Отметим, что величина E содержит двойную ошибку: расчета E , включая погрешность измерения состава (см. выше), и расчета k . Из табл. 5 видно, что k зависит от состава солей: растет от S и при увеличении доли воды из восточного бассейна, т.е. при росте доли MgSO₄. В то же время изменчивость k/E^{20} с ростом S оказалась нерегулярной: или она еще более сильно зависит от ионного состава, или наш метод не достаточно точен. Для океанской воды, т.е. при подстановке в “океанскую” формулу больших значений S , эти характеристики совсем другие, что видно из табл. 6, они больше похожи на таковые для NaCl (см. рис. 16). В частности, здесь k быстрее увеличивается, а

Таблица 4. Расчет проводимости проб 2004 г. ($\Delta(\%) = (E/EE - 1) \times 100$)

$S, \%$	Место отбора	EE , мСим/см	E , мСим/см	$\Delta, \%$
84.97	0 м	79.0	81.3	2.9
84.52	25 м	78.7	80.7	2.5
85.05	37 м	79.3	81.0	2.2
64.77	Лагуна	67.4	68.7	1.9
46.2	Ручей	50.8	51.9	2.2

Таблица 5. Параметры аральской воды, сравнение измеренной (EE) и расчетной (E) проводимостей для температуры *in situ* ($\Delta(\%) = (E/EE - 1) \times 100$) с помощью рассчитанного температурного коэффициента k . Расположение по возрастанию S

Год	$T, ^\circ\text{C}$	$S, \text{‰}$	$EE^{in situ}$	E	$\Delta, \%$	k	k/E^{20}
2002	10.89	72.1	60.64	57.52	-5.2	1.477	0.02081
2004/4	4.30	84.3	55.55	54.18	-2.5	1.655	0.02065
2004/8	25.4	88.5	93.07	92.82	-0.3	1.721	0.02060
2005з	17.55	94.5	83.57	82.86	-0.8	1.805	0.02068
2006	18.57	97.7	90.44	85.41	-5.6	1.798	0.02044
2008	22.66	102.4	101.5	99.99	-1.5	1.947	0.02055
2009	24.83	116.9	114.7	113.8	-0.9	2.106	0.02033
2005в	15.05	121.6	91.03	88.89	-2.4	2.119	0.02132
2007пр	11.5	127.0	84.07	85.84	1.7	2.156	0.02076

Примечание. 2004/4 – апрель 2004 г., буквы: з – западная часть моря, в – восточная, пр – придонный слой.

Таблица 6. Характеристики океанской воды: проводимость E^{20} , ее температурный коэффициент k , и его относительная величина k/E^{20} , полученные при подстановке в “океанскую” формулу больших значений E

$S, \text{‰}$	E^{20}	$k_{\text{расч}}$	k/E^{20}
40.0	53.92	1.118	0.02073
72.3	90	1.844	0.02049
82.0	100	2.043	0.02043
102.4	120	2.439	0.02032

k/E^{20} уменьшается с ростом S , чем в аральской воде. В этих отличиях, по нашему мнению, состоит главная причина, почему нельзя пользоваться формулами коррекции (1) – в них не учтено, что зондирования проводились при разных температурах. Возникающую из-за этого погрешность можно было устранить, если бы пересчитывать $EE^{in situ}$ в EE^{20} , измерив температурную зависимость EE в 2–3 пробах сразу после их отбора (см. ниже).

Теперь проведем сравнение (см. рис. 2а) расчетных и измеренных данных для 2002–2009 гг. в другом виде, а именно: сравним E^{20} и EE^{20} , т.е. величины, рассчитанные для 20°C , с величинами, измеренными *in situ*, но приведенными к 20°C посредством k . (О добавленной здесь и на рис. 2б точке за 2014 г. мы скажем ниже). Видно, что между ними в диапазоне 50–110 мСим/см имеется линейная зависимость, которая хорошо интерполируется линией 1 : 1, а значительно выпадает только одна точка за 2006 г. В диапазоне солёности 46–120‰ и температуры 5–25°C стандартное отклонение рассчитанной и измеренной электропроводности составило 2.9%. Этот результат бо-

лее убедительно, чем табл. 5, говорит, на наш взгляд, о приемлемости и полезности такого метода расчета электропроводности. И как следствие вывод, что “ионная” солёность в [1] за 2002–2009 гг. (кроме 2003 г.) более правильная, чем “весовая”, в тех случаях, когда разница между ними превышает 3–5%.

Теперь покажем, как результаты расчета использовать для практических целей, а именно для коррекции “зондовой” солёности. На рис. 2б показана зависимость экстраполированной проводимости EE^{20} от “ионной” солёности. Видно, что разброс точек на рис. 2б гораздо больше, чем на рис. 2а, что является следствием сильной зависимости электропроводности аральской воды от состава, приводящей к ее изменению на 10–15% при одинаковой солёности. Так что объединение данных одной линией привело бы к очень большим погрешностям, поэтому здесь также показаны обе линии коррекции по обращенной формуле (1). Для этого по “ионной” аральской солёности (а не “весовой” как в [1]) находились S_1 и S_2 зондовые, потом по “океанской” формуле [8] методом итераций рассчитывались соответствующие им величины электропроводности при 20°C . Видно, что первая коррекция лучше годится для поверхностных проб 2002–2005 гг. (кроме слабо солёных проб 2004 г.), а также для вод восточного бассейна и/или придонного слоя, где они накапливались. Вторая коррекция – для 2006–2009 гг., как об этом и говорится в [1]. Способ коррекции зондовых данных за 2002–2009 гг. состоит в том, что сначала надо $EE^{in situ}$ перевести в EE^{20} :

$$EE^{20} = EE^{in situ} / (1 + \alpha \times T)(1 + \alpha \times 20), \quad (3)$$

(здесь температура не должна содержать погрешностей из-за запаздывания), потом подставить в формулу (8) для нахождения “зондовой” солёности, и скорректировать ее по (1) для соответствующего года.

Очень интересны результаты после 2009 г., также изображенные на рис. 2б. Для 2012–2013 гг. у нас нет солевого состава, но имеются данные по “весовой” солёности, выполненные в ИО РАН (поэтому на рис. 2а они не могли быть показаны). С одной стороны, к данным после 2009 г. также можно применить формулу (2), если каким-либо способом найти k (например, измерениями на пробах воды). С другой стороны, проводимость проб 2012–2014 гг. стала больше, чем показывает линия S2. Об этом же говорит положение точки за 2014 г. на рис. 2а, для которой есть данные по ионному составу. Такой результат никак нельзя было ожидать на основе свойств бинарных растворов (рис. 1а), где рост проводимости с увеличением солёности замедляется. Вероятно, здесь мы выходим за верхний предел применимости нашего метода представления раствора как суммы индивидуальных солей.

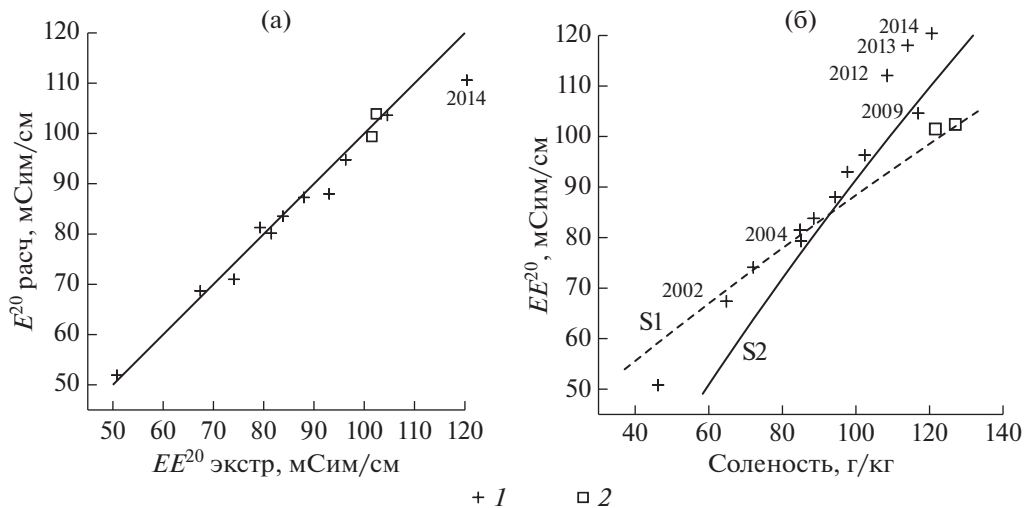


Рис. 2. (а) – Соотношение между электропроводностью EE^{20} (измеренной или экстраполированной к 20°C) и электропроводностью E^{20} (расчитанной для 20°C). Прямая линия – соотношение 1 : 1. Приведены данные по поверхностным (1) и придонным пробам (2), за 2002–2009 гг., а также точка для 2014 г., отмеченная особо. (б) – Зависимость EE^{20} тех же проб от “ионной” солености. Для части точек показан год. Приведены также линии коррекции $S1$ и $S2$ по формулам (1) (см. текст).

ОБСУЖДЕНИЕ

Обобщение данных по зависимости электропроводности от концентрации солей и ионного состава показало, что их связь в воде Аральского моря имеет гораздо более сложный вид, чем для бинарных солей. Здесь добавка одной соли может увеличивать растворимость другой, а это увеличивает общую проводимость. Имеет место и другой процесс: изменение ионного состава воды западного бассейна по годам происходит, в основном, за счет осаждения солей в зимнее время, в результате в воде остаются соли с более высокой электропроводностью. Ситуация в восточном бассейне, где осаждение может происходить и летом, и зимой другая. В любом случае, очевидно, что одного быстро измеряемого параметра (электропроводности) для характеристики свойств воды мало, нужны дополнительные. Одним из них (не очень трудоемким) может быть измерение k после зондирования для воды с нескольких горизонтов, о чем говорилось выше. Другим, по нашему мнению, более универсальным могло бы стать измерение скорости звука. Для измерения солености океанской воды этот параметр оказался менее точным, чем проводимость, но для аральской воды, как нам кажется, ситуация будет другая. Здесь изменения скорости звука будут больше, а требования к точности меньше. Кроме того, как показано в [9, 11], плотность и сжимаемость, по которым вычисляется скорость звука, даже в гиперсоленых водоёмах можно довольно точно рассчитывать по ионному составу. Было бы интересно применить эти методы к обобщению экспериментальной формулы для плотности воды Араль-

ского моря, сделанной по одной придонной пробе 2007 г. [2].

Предложенный метод расчета E , конечно, не является универсальным, потому надо сказать о пределах применимости. О нижнем пределе можно судить по расчету E для океанской воды с $S = 35\text{‰}$. Он дает величину $E^{20} = 46.67$ против табличной величины 47.89 мСим/см. Для воды океанского состава ошибка в -2.5% слишком большая, но для аральской воды с $S = 46.2\%$ она была $+2.2\%$, и вполне приемлемая, так как требования к точностям тут и там совершенно разные. О верхнем пределе говорилось выше, и он для поверхностных проб составил примерно 100‰ , хотя для проб из восточного бассейна с $S = 122\text{--}127\text{‰}$ сходимость была хорошая, вероятно из-за повышенной доли MgSO_4 . Еще более заниженным (примерно на 30%) получился расчет E для воды Мертвого моря, в котором сульфаты почти отсутствуют. Таким образом, пока можно говорить о сравнительно хорошей приемлемости расчета только для Аральского моря в 2002–2009 гг., т.е. солености от 40 до $100\text{--}120\text{‰}$.

ВЫВОДЫ

Для воды современного Аральского моря предложен простой полуэмпирический метод расчета электропроводности и ее температурного коэффициента по ионному составу воды, дающий хорошие результаты для ситуации 2002–2009 гг.

Показано, что способом коррекции “зондовой” солености может быть приведение величин электропроводности к одной температуре по рас-

считанному или измеренному температурному коэффициенту k .

Намечены пути получения более полных характеристик воды Аральского моря.

Автор благодарит всех участников аральских экспедиций и особенно П.О. Завьялова и А.С. Ижицкого за предоставление данных за 2002–2009 гг., П.Н. Маккавеева – за данные по весовой солености 2012–2013 гг. и А.В. Савенко за данные по ионному составу проб 2014 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Большое Аральское море в начале XXI века: физика, биология, химия / Отв. ред. Завьялов П.О. М.: Наука, 2012. 229 с.
2. Гертман И., Завьялов П.О. Новое уравнение состояния для воды Аральского моря // Океанология. 2011. Т. 51. № 3. С. 389–392.
3. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. Харьков: Изд-во Харьковского государственного университета, 1959. 958 с.
4. Методы гидрохимических исследований океана / Отв. ред. Бордовский О.К. и Иваненков В.Н. М.: Наука, 1978. 271 с.
5. Справочник химика. Т. III. Общая редакция Б.П. Никольского. Л-д, М.: Государственное научно-техническое изд-во химической литературы, 1952. 1190 с.
6. Хорн Р. Морская химия. М: Изд-во “Мир”, 1972. 399 с.
7. Akawwi A. Using electrical conductivity for locating the submarine groundwater discharge along the eastern shores of the Dead Sea-Jordan // SGEM 2011 Conference Proceedings / ISSN 1314-2704, June 20–25, 2011, V. 1. P. 635–660.
8. Algorithms for computation of fundamental properties of seawater / Unesco technical papers in marine science. Unesco, 1983. V. 44. P. 6–8.
9. Krumgalz B.S., Pogorelsky R., Pitzer K.S. Ion interaction approach to calculation of volumetric properties of aqueous multi-solute electrolyte solutions // J. Solution Chemistry. 1995. V. 24. P. 209–222.
10. Pawlowicz R. Calculating the conductivity of natural waters // Limnol. Oceanog.: Methods. 2008. V. 6. P. 489–501.
11. Sharp J., Albehadili M., Millero F., Woosley R. Estimating the Density and Compressibility of Natural Hypersaline Brines Using the Pitzer Ionic Interaction Model // Aquatic Geochem. 2015. doi 10.1007/S10498-015-9252-4

Calculation of Electric Conductivity of the Aral Sea Water and Correction of the Value of “Zond” Salinity in 2002–2009

P. A. Stunzhas

The Aral sea water area, is not only important for monitoring but also interesting for Oceanographic study, as the concentration and composition of salts in the sea are very different from the ocean. It is proposed semi-empirical method of calculation of conductivity and its coefficient of temperature dependence of k , on the basis of ionic composition of water. Properties of the solution are represented as the sum of the seven-solute binary salts, taken in ionic strength of the solution. The concentration of $MgSO_4$ salt is considered the maximum possible, which makes the composition of the salts practically unambiguous. In the salinity range 46–120‰ and temperature 5–25°C (2002–2009) standard deviation of the calculated and measured conductivity was 2.9%. To improve the salinity calculation from conductivity measurements with the “ocean” formula, which earlier gave a large error, requested previously to bring it to a constant temperature (20°C) through the coefficient k , measured or calculated.