

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА РОССИИ ПО ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИИ
И МОНИТОРИНГУ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ОКЕАНОГРАФИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ**

На правах рукописи

ЛОБОВ АЛЕКСАНДР ЛЬВОВИЧ

УДК 551.465

**КОМПЛЕКСНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОЛЕВОГО РЕЖИМА
ЗАМКНУТЫХ И ПОЛУЗАМКНУТЫХ ВОДОЕМОВ
НА ПРИМЕРЕ АРАЛЬСКОГО МОРЯ**

11.00.08 — океанология

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата географических наук

Москва — 1994

Работа выполнена в Государственном океанографическом институте.

Научный руководитель - кандидат географических наук, старший научный сотрудник А.Г. Цицарин

Официальные оппоненты - доктор географических наук, В.В. Сапожников (ВНИРО), кандидат географических наук, старший научный сотрудник В.Н. Бортник (ГОИН).

Ведущая организация - Кафедра океанологии географического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

17 Защита диссертации состоится "24" мая 1994 г. в час. 00 мин. на заседании специализированного совета совета К.24.02.01 в Государственном океанографическом институте (119838, ГСП, МОСКВА, Г-34, Кропоткинский пер., б).

С диссертацией можно ознакомиться в Государственного океанографического института

Автореф

Ученый секретарь кандидат

Рева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

АКТУАЛЬНОСТЬ. Первоочередное наблюдение электропроводимости, солености, плотности воды, наряду с температурой, с высокой точностью является основой мониторинга морской среды и определяет возможность изучения морей, как природных объектов, в соответствии с современным уровнем развития океанологии.

В настоящее время, качественные и количественные показатели наблюдений над соленостью вод морей невысоки. Ныне существующие соотношения хлорности, солености, электропроводимости, плотности и др., лежащие в основе океанологических таблиц для вод морей, не охватывают весь диапазон изменений параметров в каждом из морей, поэтому их применение, особенно, экстраполяция во многих случаях необоснованы. При их получении практически не учитывалось различие в применимости гипотезы о квазипостоянстве состава вод в океане и морях, что не верно.

Кроме того, исследование солевого режима замкнутых и полужамкнутых морей представляет большой научный и практический интерес в связи с возрастающей антропогенной нагрузкой, так как в ряде случаев изменение именно этого компонента гидрометеорологического режима моря в первую очередь оказывает угнетающее влияние на морскую экосистему.

Аральское море, как объект исследования, дает наиболее полную возможность для изучения метаморфизации солевого состава вод в широком диапазоне соленостей, включающем пресные, солоноватые, морские и рассольные воды. В тоже время, изменения солевого режима Арала представляют яркий пример катастрофических последствий антропогенной нагрузки.

Безвозвратное изъятие стока рек Аму и Сырдарьи на народохозяйственные нужды привело к резкому снижению уровня Аральского моря. В настоящее время уровень моря понизился на 16 метров по сравнению со средневековой отметкой условно-естественного периода.

На протяжении практически всего периода усыхания моря темпы



снижения уровня возрастали, лишь в последние три года наблюдается относительная стабилизация уровня режима. Падению уровня моря соответствовало значительное изменение морфометрии моря: осушилось более 45 % акватории, более чем на 70 и 45 %, соответственно, уменьшились объем и средняя глубина. В конце 1987 года Аральское море разделилось на две практически обособленные части. Катастрофическое падение уровня привело к гибели Аральского моря как природного объекта со специфическими чертами экосистемы.

Наиболее значительные изменения, оказавшие определяющее влияние на деградацию экосистемы Аральского моря, произошли в солевом режиме моря. Рост средней солености моря с 10 - 11 ‰ в 1950-е гг до 36 - 37 ‰ в начале 90-х гг. вызвал нарушения равновесий в водно-солевых системах моря, воды моря из солонатовых перешли в класс морских вод, принципиально изменились солевой баланс и режим солености моря.

ЦЕЛЬ РАБОТЫ, выполнявшейся в рамках ГНТП "Мировой океан", проекты "Моря России", "Морские устья и геохимические барьеры", ряда тем ЦНТП Росгидромета "Исследования Арктики и Антарктики, гидрометеорологического режима Мирового океана и морей России", проекта РФФИ "Исследование иерархии водно-солевых систем природных вод и описание их термодинамического состояния", - изучение изменчивости солевого состава, солености и солезапаса Аральского моря под влиянием внешних и внутренних факторов. Конкретно были поставлены следующие задачи:

- разработать методическую основу изучения солевого режима замкнутых и полузамкнутых водоемов;
- изучить поведение компонентов солевого состава аральских вод в условиях антропогенной нагрузки и исследовать интенсивно протекающий в настоящее время процесс метаморфизации солевого состава;
- рассчитать научно-методически обоснованные параметры уравнений состояния для вод Аральского моря и его отдельных частей;
- количественно оценить солевой запас моря и отдельные статьи солевого баланса, изучить динамику солености аральских вод и дать оценку будущих значений средней солености моря.

НАУЧНАЯ НОВИЗНА работы определяется следующим:

- предложен научно-методический подход к детальному изучению солевого состава вод замкнутых и полузамкнутых морей, значительные части акваторий которых представляют собой зоны смешения речных и морских вод;

- исследованы закономерности процесса метаморфизации солевого состава аральских вод при их осолонении, выделены интервалы локальной применимости гипотезы о квазипостоянстве солевого состава морских вод и интервалы неравновесности водно-солевых систем в условиях Аральского моря;

- оценена степень консервативности основных ионов солевого состава аральской воды и численно описаны их соотношения для выделенных интервалов квазипостоянства солевого состава в широком диапазоне солености;

- впервые получены параметры уравнений состояния вод Аральского моря, сопоставимые с современными требованиями океанологии и учитывающие влияние процесса метаморфизации солевого состава аральской воды;

- приведен к единому методически сопоставимому виду массив наблюдений над соленостью аральских вод, выполнен расчет солезапасов Аральского моря и его отдельных частей и оценены интегральные потери солей на осушающейся территории и за счет выпадения в осадок сульфата кальция;

- получены полуэмпирические соотношения, основанные на связи соленость - объем вод Аральского моря, позволяющие дать оценку будущих значений средней солености разделившихся частей моря.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЗНАЧИМОСТЬ РАБОТЫ. Предложенная в работе методика анализа солевого состава и расчета параметров уравнений состояния приложима к другим морям, в настоящее время она используется в ГОИИИ для изучения солевых составов Каспийского, Черного, Азовского и Карского морей.

Параметры уравнений состояния аральских вод могут рекомендоваться для применения при экспедиционных, экспериментальных и модельных исследованиях Аральского моря.

Полученные оценки расходных составляющих солебаланса Араль-

ского моря могут быть использованы при оценке возможного засоления окружающей территории в процессе ветрового выноса солей с бывшего дна моря.

Соотношения, полученные при анализе рядов солезапаса Аральского моря и его частей, можно применять для прогностических оценок средней солености моря.

АПРОБАЦИЯ РАБОТЫ. Основные результаты работы докладывались на семинарах отдела гидрологии морей и морских устьев рек, лаборатории гидрохимии эпиконтинентальных морей, на итоговой сессии Ученого совета ГОИН (1992), на XV Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Минск, 1993), на IX научной конференции по промышленной океанологии (Калининград, 1993), на симпозиуме "Исторические изменения гидрологического цикла под влиянием деятельности человека" (Москва, МГУ, 1993), на международной конференции по проблемам Приаралья (Алма-Ата, 1993), на научно-техническом совете Росгидромета (1993).

СТРУКТУРА И ОБЪЕМ РАБОТЫ. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы, приложения. Общий объем работы составляет 217 страниц, включая список литературы из 151 названия (50 - иностранные), 12 таблиц, 39 рисунков.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во ВВЕДЕНИИ обоснована актуальность темы, сформулированы цели и задачи работы, приведены основные положения, выносимые на защиту, отражена научная новизна и практическая значимость работы.

В ПЕРВОЙ ГЛАВЕ приведен сравнительный обзор исследований солевого режима Мирового океана и Аральского моря.

В первом параграфе рассмотрены исследования метаморфизации аральской воды. Первые лабораторные исследования путей кристаллизации солей при испарении аральской воды проведены В.И. Николаевым и Х.Б. Фрадковой (1945). И.Н. Лепешков и Н.В. Бодалева (1952) изучили процесс кристаллизации солей из слабо минерализованных растворов аральской воды. О пересыщении вод Аральского моря карбонатом

кальция впервые известно из работы Н.Г. Бродской (1949), обнаружившей в грунтах моря садочный CaCO_3 .

Изучением процесса выпадения гипса занимались В.П. Зенкович и А.Ф. Карпевич (1953) полагавшие, что оно будет наблюдаться при солености аральской воды выше 20 ‰. О.А. Алекин и Н.П. Моричева (1955) теоретически рассчитали, что выпадение гипса должно происходить при солености около 15 ‰. Однако, Л.К. Блинов указывает на неизменность относительного содержания сульфатов до 28 ‰ (1956).

Следующим шагом были исследования С.К. Ревинной (1970), отметившей консервативность ионов Mg и суммы $\text{Na}+\text{K}$ до 57 г/л и нарушение консервативности для ионов Ca , SO_4 и HCO_3 при хлорности выше 8 г/л.

В.Н. Бортник и Н.А. Буйневич (1979, 1980) установили, что значительное осолонение аральской воды, вызвало изменения в ионном составе воды и нарушило соотношения между основными ионами.

Обобщение большинства работ этого направления, выполненных до 1985 г, приведено в научно-справочной монографии по Аральскому морю (1990).

Во втором параграфе рассмотрена трансформация понятия "соленость" морской воды и его применимость к внутренним морям. Первые достоверные измерения суммы солей в морской воде выполнены Р. Бойлем в 70-х годах XVII века. Начало следующего этапа в изучении солевого состава океанских вод - полный анализ 77 проб океанской воды, результаты которого позволили Диттмару (1882) сформулировать закон постоянства солевого состава морской воды в окончательном виде.

Исследования солевого состава вод Аральского моря относятся к концу XIX века: А. Нешель в 1870 г, собрав пробу аральской воды, определил общее содержание солей. Полный анализ солевого состава аральской воды и сравнение его с составами других морей впервые опубликованы К. Шарнгорстом (1873), отметившим сходство солевых составов Арала и Каспия.

Наиболее подробное исследование солевого состава, удельного веса, солености аральской воды сделано Л.С. Бергом (1908), который

при исследованиях под соленостью подразумевал количество солей, полученное выпариванием одного килограмма воды (сухой или плотный остаток). Для Аральского моря из-за влияния речного стока до сих пор проводится определение плотного остатка по методу Н.Н.Ефремова (1926).

Для океанской воды, в связи с трудностями прямого определения плотного остатка, за соленость принята по предложению Соренсена и Кнудсена (1901) условная величина, близкая абсолютной солености, но несколько отличная от нее: "соленость - приведенное к пустоте весовое количество всех твердых растворенных веществ, заключенных в 1000 граммах воды при условии, что бром и иод замещены эквивалентным количеством хлора, все карбонаты переведены в окиси, а все органическое вещество сожжено". Данное определение солености очевидно не подходит к водам эпиконтинентальных морей, так как содержание карбонатов здесь значительно выше океанского и перевод их в окиси вызовет значительные погрешности.

Кнудсен на основании девяти определений солености и хлорности морской воды предложили следующую формулу для расчета солености океанской воды:

$$S(o/oo) = 0,03 + 1,805 \times Cl(o/oo)$$

Связь фактической суммы ионов с хлорностью воды для океана установлена значительно позднее Дж.Лименом (1959). Формулы Кнудсена, Лимена неприменимы к эпиконтинентальным морям из-за отличия химического состава их вод от океана. Задачу получения аналогичного соотношения для Аральского моря решил Л.К.Блинов (1956), получивший формулу связи солености и хлорности аральской воды:

$$S(o/oo) = 0,264 + 2,791 \times Cl(o/oo)$$

Л.К.Блинов отметил высокое постоянство солевого состава вод открытого моря и обосновал применение океанографического метода к водам Арала. На основе этих исследований были составлены океанологические таблицы для Аральского моря (1964), но с осолонением

аральских вод данные таблицы уже в семидесятые годы стали приводить к неверным результатам.

В дальнейшем ряд авторов (С.К.Ревина, 1968, 1970, В.Н.Бортник, Н.А.Буйневич, 1979, 1980, В.Н.Бортник, 1990) предпринимали попытки учета выпадения солей в осадок и расширения интервала измерений солености. Однако, отсутствие, или недостаток определений плотности аральской воды не позволяло до настоящего времени получить параметры уравнений состояния для Аральского моря.

В третьем параграфе рассмотрены исследования электропроводимости природных вод. В период 1955 - 59 гг. в нескольких западных океанографических институтах были разработаны электросолемеры с термостатически контролируемой температурой. В качестве результата они давали относительную электропроводимость и температуру, которые пересчитывались в соленость (Томас, 1934). Кокс (1963) показал, что плотность вычисленная по электропроводимости на порядок выше по точности ее определения по хлорности. По результатам Кокса (1967, 1969) получены отношения между хлорностью, соленостью, электропроводностью, плотностью океанской воды и составлены Международные Океанографические Таблицы.

Практически в то же время Э.Д.Сопач (1958) проведен исследование электропроводимости вод ряда эпиконтинентальных морей (Азовское, Каспийское, Аральское). Однако, как и в случае с формулой Блинова при осолонении аральских вод, полученные отношения оказались непригодны. С выпуском отечественного солемера исследования электропроводимости вод Арала были продолжены. Но многие положения, принятые для океанических вод, здесь оказались неприемлимыми (Л.Б.Друмева, 1983, 1984).

С введением Шкалы Практической Солености 1978 г связь хлорность/соленость заменена отношением соленость/относительная электропроводимость. На основе практической солености получено также новое Международное уравнение состояния 1980 г.

Шкала практической солености и алгоритм расчета практической солености применимы ко всем океаническим водам. Однако, должны использоваться с осторожностью в водах Мирового океана, имеющих отличный от стандартной морской воды химический состав (Пойс-

сон, 1978, 1979, 1980). При изучении влияния концентраций отдельных компонентов ионного состава морской воды на ее физические характеристики Пойссон опирался на работу Миллера (1974), определившего на основе полупырической модели ионно-солевого взаимодействия Хеплера (1957) изменения парциальных моляльных объемов как функцию заряда и радиуса иона и работу Лейндекерса (1974), нашедшего общее уравнение для парциальных моляльных объемов главных ионов в морской воде.

Парциальные эквивалентные проводимости солей в морской воде рассматривались К. Парком (1964), Короши, Фабуссом (1968). Эти исследования стали основой расчетного метода определения плотности и электропроводимости растворов различного ионного состава.

В четвертом параграфе рассмотрен географический парадокс Аральского моря - удивительно низкая соленость его вод в естественных условиях. Основные объяснения которого, сводятся к следующему: периодическая проточность Аральского моря в прошлом; осаждение солей в периоды пересыхания; фильтрация морских солей в берега и дно моря; осолонение морской воды и локальное осаждение солей; осаждение солей в результате биогидрохимических процессов.

Фактически, решение географического парадокса Аральского моря заключается в количественном описании среднегодового и многолетнего баланса воды и солей моря. При этом для оценки балансового метода и получения средней солености моря, можно воспользоваться соотношением между солезapasом, средней соленостью и объемом моря (А.Г.Цыцарин 1988, А.Г.Цыцарин, А.А.Лобов).

ВО ВТОРОЙ ГЛАВЕ работы приведено описание используемого материала по солевому режиму Аральского моря, дана оценка точности используемых методов химического анализа, рассмотрены методические аспекты способов получения, обработки и научного анализа материалов.

Привлечение большого количества экспериментальных данных для исследования солевого режима Аральского моря потребовало проведения предварительного анализа и тщательного контроля материала. Дальнейшая обработка данных потребовала привлечения аппарата математической статистики, специфических методов, применяемые в

физической химии, гидрохимии и океанографии. Их совокупность служит методической базой при исследовании изменчивости ионного состава и солезapasа моря, в поиске уравнений состояния аральской воды.

Массив прямых определений солевого состава воды Аральского моря на конец 1992 года содержит 658 единичных измерений. Каждое из этих определений имеет в массиве свой порядковый номер, результаты анализов на Mg, Ca, Cl, SO₄, HCO₃, плотность. Более чем в 40 % случаев выполнены также прямые измерения Na, K.

Массив данных по электропроводимости состоит из пяти частей: нормальная вода, растворы KCl, NaCl, MgSO₄ и вода эпиконтинентальных морей (Аральское, Каспийское, Азовское). Массив по Аралу включает 63 определения, которые содержат результаты полного солевого анализа воды и измерения плотности и относительной электропроводимости (относительно нормальной воды). Последняя измерялась при следующих температурах: 15,0; 19,6; 20,0; 25,0; 30,0 и 34,0 градуса Цельсия. Диапазон суммы солей, в котором располагаются данные составляет 0,1 - 37,0 г/л, при этом данные размещены внутри диапазона равномерно. Массив собственных наблюдений дополнен материалами Сопач Э.Д. (1958).

При определении средней солености и солезapasа Аральского моря использованы материалы о распределении солености по глубине и на поверхности Аральского моря, полученные при проведении 136 гидролого-гидрохимических съемок за период с мая 1952 по август 1992 года.

При отсутствии прямых измерений плотности воды в исходном массиве проводилось ее восполнение по следующей схеме (Короши, Фабусс, 1968):

$$P_v = \frac{N}{U} = \frac{1000,0 + \sum m_i \times M_i}{U_0 + \sum m_i \times \Phi_i}$$

где: m_i - концентрация i -той соли в растворе, M_i - атомный

вес i -той соли, $\Phi_i = \Phi_{0i} + V_{0i} \sqrt{I}$ - изменение молярного объема, I - ионная сила раствора, Φ_{0i} и V_{0i} - эмпирические коэффициенты, зависящие только от температуры раствора, $V_0 = 1000/D$ - объем чистой воды, определяемый из формулы для плотности пресной воды.

Перед включением единичной пробы в общий массив проводился многосторонний контроль данных, первый этап которого включал проверку на внутреннее согласование полученных величин.

Восстановление суммарного содержания ионов натрия и калия при отсутствии прямых определений, проводилось по разности между содержанием катионов и анионов.

Для разделения ионов натрия и калия использовано следующее эмпирическое выражение, полученное в результате обработки проб с прямым определением этих ионов:

$$K = 0,196 + 0,02611 \times Na - 0,000004 \times Na^2$$

где K - содержание калия, Na - содержание натрия в мг-экв/л.

Дополнительно все определения солевого состава, содержащиеся в исходном массиве были разбиты на группы с помощью классификации природных вод, предложенной О.А. Алекиным (1968) и позволяющей более четко разделить различные классы вод.

При исследованиях электропроводимости аральских вод проводилось ее сравнение с электропроводимостью растворов некоторых солей, полученной по формулам Шедловски (1934) и Чуи (1968).

Солезапас Аральского моря вычислялся по конкретным гидролого-гидрохимическим съемкам. Дальнейшая обработка полученного ряда солезапасов включала оценку аномальности максимальных и минимальных членов, вычисление статистических моментов вплоть до четвертого, оценку близости полученного ряда к нормальному распределению.

Вторая глава завершается описанием базового варианта, созданного специализированного пакета компьютерных программ для осуществления оперативного контроля экспериментов по изучению физико-химических свойств электролитов и морских вод, исследования процессов метаморфизации солевого состава природных вод, выделения диа-

пазонов квазиравновесности и неустойчивого состояния водно-солевых систем природных вод и расчета параметров уравнений состояния для квазиравновесных диапазонов.

В ТРЕТЬЕЙ ГЛАВЕ рассмотрены изменения физико-химических свойств аральской воды в диапазоне солености от пресных до рассольных вод.

До описания поведения отдельных ионов, необходимо определить границы, в которых возможно локальное применение закона квазипостоянства солевого состава с учетом его метаморфизации. Нижнюю границу (между речной и морской водой) определена по отношению концентрации ионов $НСО_3$ или Ca к иону Cl . Для Аральского моря она располагается в районе 3,5 ‰.

Природный предел, который используемый как верхняя граница, связан с интенсификацией выпадения в осадок сульфата кальция и находится в районе 55,0 ‰.

При рассмотрении компонентов солевого состава аральских вод в процессе их осолонения установлено следующее:

Ион натрия в солевом составе аральских вод значительно преобладает над другими катионами как в абсолютном так и в относительном содержании. Для Аральского моря отношение иона Na к хлору можно считать консервативным:

$$Na(\text{‰}) = 0,030 + 0,638 \times Cl(\text{‰})$$

Вычисляя по приведенному соотношению содержание натрия для стационарного периода (до 1960 года) мы получим точное соответствие данным Л.К. Блинова (1956). Таким образом, можно констатировать, что связь абсолютных концентраций ионов Na и Cl за период активного антропогенного воздействия не изменилась.

Ион калия, по сравнению с другими компонентами, представлен в солевом составе Арала существенно меньшей концентрацией: менее 0,03 г/кг в воде с соленостью 3,5 ‰ и 0,55 г/кг при солености 55,0 ‰. В интервале сумм солей 3,5 - 55,0 г/кг связь концентрации K с хлорностью также определяется линейным выражением:

$$K(\text{‰}) = 0,002 + 0,0279 \times Cl(\text{‰})$$

В настоящий момент абсолютная и относительная концентрация иона калия в Большом море примерно равна, а в Малом море несколько ниже океанской.

Ион магния занимает второе место после натрия в катионной части ионного состава. На его долю приходилось 12,77 %-экв в стационарный период и 14,0 - 14,4 %-экв в период антропогенного воздействия на Аральское море. Отношение магния к хлору также консервативно и описывается линейным уравнением регрессии:

$$Mg(o/oo) = 0,068 + 0,1467 \times Cl(o/oo)$$

По сравнению с рассмотренными ионами, изменчивость которых в силу консервативности достаточно невелика, концентрация кальция при одной и той-же сумме солей испытывает значительные колебания, обусловленные прежде всего изменением растворимости CaCO₃ и CaSO₄ и возможностью выпадения их в осадок.

Для нахождения коэффициентов связи Ca(o/oo) = f(Cl(o/oo)) необходимо привести содержание кальция к определенной температуре воды и активной реакции pH так как именно эти параметры определяют уровень насыщения морской воды солями кальция.

Растворимость малорастворимых солей CaCO₃ и CaSO₄ обычно принято выражать через величину произведения растворимости ионов с учетом их активности и способности к комплексообразованию.

Величина произведения растворимости для солей кальция по разным исследованиям неодинакова. Для кальцита использована зависимость, предложенная С.С. Заводновым (1965). Для гипса подобная связь определена по данным В.С. Савенко, С. Р. Широкова (1982) и И.Т. Горюновского (1987).

Рост солености аральской воды уменьшает степень пересыщения воды CaCO₃ до 10,0 о/оо, а затем почти не влияет на нее, с ростом pH и температуры она значительно возрастает, причем граничная величина pH, при которой степень пересыщения кальцитом становится больше единицы, составляет 8,0 - 8,3 ед. pH при любых температуре и солености вод. Отметим также сезонный характер процесса выпадения

денция кальцита в осадок.

Для солевого состава воды Аральского моря в современный период более важен процесс выпадения в осадок CaSO₄, так как он приводит к уменьшению концентраций Ca и SO₄ в воде и метаморфизации солевого состава. Степень пересыщения гипсом имеет ярковыраженную связь с температурой и соленостью воды: аральская вода становится насыщенным гипсом при температурах выше 20 градусов Цельсия и солености более 20,0 о/оо.

Увеличение средней солености Аральского моря практически не сказывалось на характере связи Ca(o/oo) = f(Cl(o/oo)) вплоть до 1989 года, так как седиментация CaSO₄ еще не оказывала влияния на абсолютную концентрацию кальция. После 1989 года произошло скачкообразное изменение коэффициентов данной связи:

$$Ca(o/oo) = 0,182 + 0,0912 \times Cl(o/oo) - 0,0034 \times Cl(o/oo)^2$$

(для периода до 1989 года)

$$Ca(o/oo) = 0,033 + 0,0860 \times Cl(o/oo) - 0,0025 \times Cl(o/oo)^2$$

(для периода 1989 - 1992 гг.)

В результате максимальное содержание кальция (порядка 0,75 г/кг), наблюдавшееся при хлорности 11 о/оо, сместилось к 18 о/оо при снижении содержания кальция на 0,1 г/кг.

Консервативность хлор-иона и относительная простота и высокая точность определения его содержания в морской воде позволили во многих случаях рассматривать сложную солевую систему морской воды как двухкомпонентную: состоящую из воды и соли. Сумма солей определялась из соотношения вида S = f(Cl). Когда сумма солей обладала свойством аддитивности (отсутствие процесса садки солей) соотношение имеет линейный вид. Для Аральского моря, где происходит метаморфизация солевого состава, нужно учитывать влияние данного процесса. Полученная с учетом сказанного связь оказалась пригодной для океанографических расчетов как в Большом, так и в Малом море:

$$S(\text{o/oo}) = 0,265 + 2,897 \times Cl(\text{o/oo}) - 0,0204 \times Cl(\text{o/oo})^2$$

Аналогичное соотношение для стационарного периода (формула Блинова) при хлорности менее 5,0 о/оо дает практически одинаковые результаты с приводимым соотношением. Расхождение между ними, равное 1,0 о/оо, отмечается при хлорности порядка 10,0 о/оо.

Содержание сульфат-иона в стационарный период, до 1961 г., составляло в водах Аральского моря 19,62 %-экв. более чем в семь раз превышая относительное содержание SO₄ в океанских водах и связанных с ним морях. В настоящее время относительное содержание сульфат-иона несколько уменьшилось за счет седиментации гипса: в Малом море до 19,00 %-экв. и в Большом - до 17,50 %-экв.

Поведение сульфат-иона в интервале сумми солей от 3,5 до 55,0 о/оо, с учетом потери части SO₄ при седиментации CaSO₄, можно описать следующим нелинейным выражением:

$$SO_4(\text{o/oo}) = 0,007 + 0,950 \times Cl(\text{o/oo}) - 0,015 \times Cl(\text{o/oo})^2$$

Гидрокарбонат-ион в аральской воде содержится в небольшом количестве: 2,8 - 3,3 мг-экв/л. Перестройкой солевой системы моря в 1989 году сопровождалась как и у кальция изменением коэффициентов в соотношении хлорности и концентрации HCO₃:

$$HCO_3(\text{o/oo}) = 0,12 + 0,016 \times Cl(\text{o/oo}) - 0,0004 \times Cl(\text{o/oo})^2$$

(для периода до 1989 года)

$$HCO_3(\text{o/oo}) = 0,19 - 0,009 \times Cl(\text{o/oo}) + 0,0007 \times Cl(\text{o/oo})^2$$

(для периода 1989 - 1992 гг.)

Для определения плотности аральской воды в диапазоне солености 3,5 - 55,0 о/оо и температур 0,0 - 35,0 градусов Цельсия при нормальном атмосферном давлении использована схема ее расчета из работы Короши и Фабусса (1968):

$$\rho(S, t, 0) = \rho_w + S \times (b_1 + b_2 \times t + b_3 \times t^2) +$$

$$S^{3/2} \times (c_1 + c_2 \times t + c_3 \times t^2) + S^2 \times (d_1 + d_2 \times t + d_3 \times t^2)$$

где ρ_w - плотность чистой воды,

$$\begin{aligned} b_1 &= 0,838974 & b_2 &= -0,00195 & b_3 &= 0,0000181 \\ c_1 &= 0,0004169 & c_2 &= 0,0000197 & c_3 &= -0,000000529 \\ d_1 &= -0,0008672 & d_2 &= 0,00000613 & d_3 &= -0,0000000528 \end{aligned}$$

Связь относительной электропроводимости с температурой и соленостью аральской воды с достаточной степенью точности аппроксимируется выражением:

$$S(\text{o/oo}) = -0,06 + 35,57 \times K15 + 8,90 \times K15^2 - 1,826 \times K15^{5/2}$$

где K15 - отношение электропроводимости морской воды к электропроводимости раствора KCl точно определенной концентрации.

Для расчета солености по относительной электропроводимости Rt, измеренной in situ необходимо ввести поправку dS:

$$dS = \frac{t - 15,0}{1,0 + 0,0162 \times (t - 15,0)} \times (0,0056 + 0,0005 \times Rt - 0,0637 \times Rt^2 + 0,3797 \times Rt^{2/5} - 0,3154 \times Rt^2)$$

Из сравнения относительной электропроводимости океанской воды с аральской видно, что при низких соленостях они практически совпадают, но с ростом солености относительная электропроводимость аральских вод растет несколько медленнее.

В ЧЕТВЕРТОЙ ГЛАВЕ рассмотрены изменения солевого режима Аральского моря в результате антропогенной деятельности.

Процесс осаждения карбонатных солей из аральской воды в результате ее осолонения начался еще в 1960-х гг. По этой причине в солебалансе моря появился новый фактор расхода солей, имеющий ан-

тропогенное происхождение и ставший значительным в 1980-е гг, когда началось осаждение сульфата кальция.

Средняя соленость Аральского моря рассмотрена с точки зрения оценки поведения его солезапаса. Если солезапас постоянен, то приход - расход солей уравновешены, соленость вод моря есть функция его объема, подчиняющаяся закону бесконечного разбавления:

$$S = \frac{Szp}{U \times Ro}$$

где S - соленость воды (о/оо), Szp - солезапас моря, U - объем моря, Ro - плотность воды. Тогда при Szp = const, Sb = Si = S и Rob = Roi = Ro, где Sb и Rob - соленость и плотность воды по соотношениям Блинова; Si и Roi - соленость и плотность воды с учетом выпадения солей в осадок.

В последнее время происходит непрерывное уменьшение солевой массы Аральского моря за счет потери солей на осушающихся территориях (Sot), и при выпадении в осадок гипса (Soc). Потеря солей на осушках определена из следующего - в стационарный период солезапас Арала можно считать постоянным, тогда ряд солезапасов, вычисленных по конкретным съемкам не имеет тренда. Наличие тренда при расчете солезапасов по солености Блинова (Szб) свидетельствует о изъятии солей, т.е.:

$$Sot = Szp - Szб = Uot \times Ro \times S$$

$$Sб = \frac{Szp - Sot}{U \times Rob} = \frac{Szб}{Rob \times U} = \frac{Szp}{Rob \times (U - Uot)}$$

где Uot - объем воды, теряющийся при осушении, Sб - средняя соленость.

Потеря солей при выпадении гипса также определяется разницей солезапасов: постоянного (Szp) с учетом поправки Sot и определенного по истинной солености (Szi):

$$Soc = (Szp - Sot) - Szi = Szб - Szi$$

Истинная соленость воды с учетом этих потерь равна:

$$Si = \frac{Szб - Soc}{U \times Roi} = \frac{Szp - Soc}{Roi \times (U - Uot)} = \frac{Szi}{Roi \times (U - Uot)}$$

Полученные соотношения позволяют оценить интегральные потери солей в процессе осушения территории и их выпадения в осадок.

Анализ исследуемого ряда показал, что в период 1952 - 78 гг солевой запас Аральского моря можно считать постоянным, характеризующимся средним значением 11012 млн. тонн и СКО - 23 млн. тонн.

Для солезапасов Большого и Малого морей за тот же период соответствующие оценки равны: средние значения 10170 и 858 млн. т, СКО - 19,7 и 36 млн. т;

После 1978 года качество связи соленость - объем моря ухудшается, прослеживается тенденция уменьшения солезапаса всего моря, которая должна быть учтена. Кроме того, при разделении Аральского моря на два замкнутых водоема гидрологический режим их оказался различным.

Связь соленость - объем для двух частей моря в период после 1978 г выражена следующим образом:

$$\text{Большое море} - S = \frac{10170}{(U + 0,056 \times U) \times Ro}$$

$$\text{Малое море} - S \times Ro = \frac{845}{U} + 0,3 \times U - 13,9$$

где S и U - соответственно средние солености (о/оо) и объемы вод (куб. км.) Большого и Малого морей

Проверка выражения для Малого моря на независимых наблюдениях - экспедиционных съемках Малого моря в 1991 - 92 гг - показала хорошее совпадение расчета и реальности.

Соотношения для средней солености не всегда удобны для практики, удобнее сразу определять составляющие солевого баланса:

Большое море, объем 220 - 650 куб. км

$$S_{ot} = -5,0 - 40,8x(S_6 - 15,0)$$

$$(S_{ot}+S_{oc}) = -1,0 - 72,3x(S_и - 15,0)$$

$$S_{zpi} = 6702,0 + 10,34 \times V - 0,0077 \times V^2$$

Малое море, объем 20 - 60 куб. км

$$S_{ot} = -1,0 - 17,2x(S_6 - 15,0) + 0,460x(S_6 - 15,0)^2$$

$$(S_{ot}+S_{oc}) = -2,0 - 20,4x(S_и - 15,0) + 0,525x(S_и - 15,0)^2$$

$$S_{zpi} = 491,0 + 8,48 \times V - 0,0362 \times V^2$$

где $S_{zpi} = S_{zp} + S_{ot} + S_{oc}$.

Оценка изменений солезапасов показала, что при возрастании солености воды до 35 о/оо интегральные потери солей на осушках и при осадении их в море составили, соответственно, для Большого моря 820 и 600 млн. т, для Малого 170 и 30 млн. т.

Далее был выполнен анализ пространственно-временного распределения солености Аральского моря, для чего по каждой из экспедиционных съемок рассчитаны среднезвешенные солености для 22 характерных квадратов и их отклонения от средней солености всего моря. В результате анализа рядов этих отклонений за весь период и периоды 1960-69, 1970-79 и 1980-92 гг., была оценена временная изменчивость пространственного распределения солености.

В ЗАКЛЮЧЕНИИ изложены основные результаты работы и сформулированы следующие научные выводы:

1. Установлено, что для замкнутых и полузамкнутых водоемов, подвергавшихся интенсивному воздействию речного стока, для ионов Ca, HCO₃ и SO₄ неприменимы линейные уравнения смещения, и как следствие, гипотеза о квазипостоянстве солевого состава.

2. На основании параметризации процесса метаморфизации солевого состава определен диапазон локальной применимости гипотезы о квазипостоянстве солевого состава, равный для Аральского моря 3,5 - 55,0 г/кг суммы солей.

3. Предложен метод определения параметров уравнений состояния для замкнутых и полузамкнутых морей, основанный на синтезе теоретических и экспериментальных методов анализа физикохимических характеристик воды, с помощью которого получены сопоставимые с современными требованиями океанологии соотношения соленость/температура/относительная электропроводимость и плотность/соленость/температура для аральской воды с учетом метаморфизации солевого состава.

4. Установлены значимые уменьшения солезапасов Большого и Малого моря. Интегральные потери солей Аральского моря с 1978 по 1992 год составили, соответственно: за счет потери солей на осушающейся территории - 1,0 млрд. тонн, за счет выпадения в осадок непосредственно в море - 600 млн. тонн.

5. Численно описана связь соленость - объем вод Аральского моря и его частей, применимая для прогностических оценок средней солености.

6. В результате анализа отклонений средних соленостей характерных квадратов от средней солености моря получены представления о временной изменчивости пространственного распределения солености Аральского моря.

Результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Динамика выноса солей с поверхности льда Аральского моря за

1952-86 гг. Деп. ВИНТИ 14.10.87, N 7198-В87, 13 с. (в соавторстве с Цицариним А. Г.).

2. Изменение солевого режима Аральского моря в условиях антропогенного влияния. Деп. ВИНТИ 22.01.93, N 135-В93, 21 с. (в соавторстве с Цицариним А. Г.).

3. Система экспертного анализа ионных составов природных вод. Научное издание. XV Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. т.2, N 466, Минск, Наука и техника, 1993, 3 с. (в соавторстве с Цицариним А. Г.).

4. Изменение ионного состава как фактор антропогенной нагрузки на экосистему морских вод. Научное издание. XV Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. т.2, N 856, Минск, Наука и техника, 1993, с. 365 - 366 (в соавторстве с Цицариним А.Г.).

5. Исследование солёности и солевого состава вод Аральского моря. С-П: Гидрохимические материалы вып. 65, 1994, 18 с. (в соавторстве с Цицариним А.Г.).

6. Антропогенная метаморфизация солевого состава вод Аральского моря. Водные ресурсы, 1993, в печати, 7 с. (в соавторстве с Цицариним А.Г., Ли Хун).

7. Проблема Аральского моря на современном этапе. Докл. Международной конференции "Новые подходы к охране окружающей среды". Сессия ЕСО1 "Аральское море - Водопользование и ирригационная технология в бассейне Аральского моря". Ал-Ата, 1993, в печати, 15 с., (в соавторстве с А.Г.Цицариним).

8. Особенности формирования физикохимических барьеров в Азовском, Каспийском и Аральском морях. Тез. докл. Всероссийской конференции "Экосистемы морей в условиях антропогенного пресса". Иктиол. ком-ия, М., 1994, в печати, 2 с.(в соавторстве с А.Г.Цицариним).

9. Аральская проблема как пример антропогенного вмешательства в природные системы. Тез. докл. Всероссийской конференции "Экосистемы морей в условиях антропогенного пресса". Иктиол. ком-ия, М., 1994, в печати, 2 с.,(в соавторстве с А.Г.Цицариним).