

ГИДРОХИМИЯ

А. В. ТРОФИМОВ

**СООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ ХЛОРНОСТЬЮ \* И ПЛОТНОСТЬЮ ВОДЫ  
КАСПИЙСКОГО МОРЯ**

(Представлено академиком В. И. Вернадским 2 V 1939)

Для воды океанов и морей связь этих двух величин хорошо изучена. Выраженная в виде формул и таблиц (гидрографические таблицы Кнудсена), она широко используется в гидрологической практике для вычисления плотности морской воды по результатам титрования хлора в ней.

Каспийская вода значительно отличается по составу от океанской; поэтому пользоваться океанографическими таблицами для вычисления плотности воды Каспия по хлору непосредственно нельзя\*\*. Для этого обычно вычисляют сперва соленость каспийской воды с помощью эмпирически найденного «хлорного коэффициента» (по Лебединцеву  $K = 2.38$ ), а затем по таблицам Кнудсена находят плотность равносоленой океанской воды и приравнивают ее к искомой плотности. Этот способ вычисления не дает правильных абсолютных значений плотности воды Каспия, — они всегда получаются заметно преуменьшенными. Вследствие относительно высокого содержания в каспийской воде удельно тяжелых солей — сульфатов и солей магния — плотность ее всегда больше плотности океанской воды равной солености.

Но не только абсолютная, а и сравнительная точность таких вычислений тоже невелика, так как температурный коэффициент плотности у каспийской воды — вследствие относительного недостатка хлористого натрия — заметно меньше, чем у воды океанской.

В лаборатории химии моря Института морского рыбного хозяйства и океанографии (ВНИРО) в 1938 г. была проведена экспериментальная работа по нахождению соотношения между хлорностью и плотностью воды Каспия, которая дала возможность резко повысить точность вычисления плотности каспийской воды по хлорным числам. Работа эта была проведена примерно с той же степенью тщательности и точности, с какой были проведены основные работы по определению констант морской воды (5, 6, 7), т. е. допустимая абсолютная ошибка отдельных значений  $\sigma$  была не больше 0.01—0.02 и максимальная ошибка хлорных данных —  $1/3000$  от их величины.

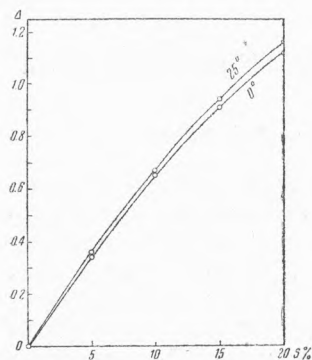
\* В этой статье применен термин «хлорность» наравне с обычно употребляемыми терминами «хлорное число» или «хлорный эквивалент». Термин «хлорность» (Chlorinity) широко применяется в американской литературе. Условная плотность воды всюду обозначается значком  $\sigma$ ;  $\sigma_t = \sigma_{t/4^\circ} = (D-1) \cdot 1000$ , где  $D$  — удельный вес воды.

\*\* Это само собой разумеется. Каспийское море не море, а озеро. Озерная вода всегда отлична от морской (В. Вернадский).

Для анализа было взято 15 проб поверхностной воды Каспийского моря; из них 4 взято в открытой части Южного Каспия, 8—в Северном Каспии в районе Волжского опреснения и 3—в мелководных заливах (в Мертвом Култукке и в Балаханском заливе). Взятными пробами был охвачен большой диапазон соленостей: хлорность их колебалась от 0.5 до 13‰ Cl.

Для общего контроля всего анализа и для увязки его с анализами Кнудсена-Зеренсена одновременно были проведены определения хлора и плотности в 3 пробах воды Гренландского моря. Эта увязка оказалась достаточно хорошей—значения  $\sigma$  гренландской воды, найденные и вычисленные по Кнудсену, разнились в среднем на 0.006.

Плотность воды определялась весовым пикнометрическим способом при двух температурах—при 0° и при 25°. Пикнометры—Кнудсена, стеклянные, объемом около 100 см<sup>3</sup>; диаметр капилляров их—0.8 мм. Отсчет



Превышение значений  $\sigma_t$  каспийской воды над океанской равной солености.

менисков в капиллярах делался с точностью до 0.1 мг. Полная стабильность менисков в снеговой ванне наблюдалась через 3 часа, в 25° ванне—через 1—2 часа. Колебание температуры этих ванн не превышало 0.01°. Взвешивание пикнометров—повторное с точностью до 0.1—0.2 мг. Все результаты приводились к вакууму. Для этого был использован метод параллельного взвешивания пикнометрической тары с точно определенным (приведенным к вакууму) весом. Объем пикнометров контролировался многократно по бидестиллированной воде. Среднее расхождение параллельных определений  $\sigma_0$  и  $\sigma_{25}$  было 0.005.

Хлор определялся весовым титрованием навесок воды по несколько измененному способу Фольгарда: осадок хлористого серебра отфильтровывался, фильтрат упаривался до малого объема и оттитровывался 0.01 N раствором роданида. В качестве добавочного индикатора избытка серебра при осаждении хлора применялся мышьяковокислый натр.

Основой для вычисления хлорных чисел служила нормальная вода Международной гидрографической лаборатории в Копенгагене. Средняя разница между параллельными определениями хлора 0.001‰.

Для нахождения эмпирической связи между хлорностью и плотностью каспийской воды полученные данные для  $\sigma_0$  и для Cl были обработаны по способу наименьших квадратов. Оказалось, что эта связь достаточно хорошо выражается уравнением 2-го порядка:

$$\sigma_0 = 0.036 + 2.090 \cdot Cl - 0.0063 \cdot Cl^2 \quad (1)$$

Значения  $\sigma_0$ , вычисленные по этой формуле для 14 проб каспийской воды, отклонялись от найденных значений в среднем на 0.006. Три из 14 вычисленных данных  $\sigma_0$  отклонялись от найденных более чем на 0.01. Таким образом несмотря на сравнительно большую неоднородность воды в Северном Каспии оказалось возможным найти формулу связи, общую для всего Каспия.

Для нормальной южнокаспийской воды, искусственно разбавленной бидестиллированной водой, формула (1) непригодна; связь между  $\sigma_0$  и Cl для этого случая выражается другой формулой (2):

$$\sigma_0 = -0.132 + 2.101 \cdot Cl - 0.0025 \cdot Cl^2 \quad (2)$$

Эта формула выражает предельный случай опреснения каспийской воды, не имеющий места в природе. Различие параметров уравнений (1) и (2) обязано главным образом осолоненности воды волжского стока.

Из данных определений плотности при 25° и при 0° была найдена такая связь между  $\sigma_0$  и  $\sigma_{25}$ :

$$\sigma_{25} = -2.808 + 0.933 \cdot \sigma_0 + 0.00013 \cdot \sigma_0^2. \quad (3)$$

Обе каспийские формулы значительно отличаются по своим параметрам от аналогичных формул, выведенных для океанской воды Кнудсеном. Плотность каспийской воды, вычисленная по нашим формулам, намного выше плотности океанской воды равной хлорности, вычисленной по формулам Кнудсена. В табл. 1 приведены соответствующие разницы ( $\Delta'_t$ ) плотностей обеих вод.

Таблица 1.

Превышение условных плотностей каспийской воды над плотностями океанской равной хлорности при 0° и 25°

| $(\Delta'_t = \sigma'_t \text{ Каспия} - \sigma_t \text{ океана})$ |             |                |                            |
|--|-------------|----------------|----------------------------|
| Cl <sup>0</sup> / <sub>100</sub>                                   | $\Delta'_0$ | $\Delta'_{25}$ | $\Delta'_0 - \Delta'_{25}$ |
| 1  | 0.72        | 0.69           | 0.03                       |
| 2  | 1.33        | 1.25           | 0.08                       |
| 3  | 1.92        | 1.82           | 0.10                       |
| 4  | 2.50        | 2.38           | 0.12                       |
| 5  | <b>3.08</b> | <b>2.94</b>    | <b>0.14</b>                |
| 6  | 3.64        | 3.47           | 0.17                       |
| 7  | 4.19        | 4.00           | 0.19                       |
| 8  | 4.74        | 4.52           | 0.22                       |
| 9  | 5.27        | 5.03           | 0.24                       |
| 10   | 5.79        | 5.53           | 0.26                       |

Таблица 2

Превышение  $\sigma$  воды Каспия над  $\sigma$  равносоленой воды океана при 0° и 25°

| $S^0/100$ | $\Delta_0$  | $\Delta_{25}$ | $\Delta_{25} - \Delta_0$ |
|-----------|-------------|---------------|--------------------------|
| 5         | 0.34        | 0.36          | 0.02                     |
| 6         | 0.41        | 0.43          | 0.02                     |
| 7         | 0.47        | 0.49          | 0.02                     |
| 8         | 0.53        | 0.55          | 0.02                     |
| 9         | <b>0.59</b> | <b>0.61</b>   | <b>0.02</b>              |
| 10        | <b>0.65</b> | <b>0.67</b>   | <b>0.02</b>              |
| 11        | 0.70        | 0.73          | 0.03                     |
| 12        | 0.75        | 0.78          | 0.03                     |
| 13        | 0.81        | 0.84          | 0.03                     |
| 14        | <b>0.86</b> | <b>0.89</b>   | <b>0.03</b>              |
| 15        | <b>0.91</b> | <b>0.94</b>   | <b>0.03</b>              |

В табл. 2 приведены аналогичные разницы удельных плотностей для равносоленых вод Каспия и океана. Эти данные замечательны тем, что они дают практическую возможность достаточно точного вычисления  $\sigma_t$  каспийской воды по хлорности ее и таблицам Кнудсена.

Из табл. 2 видно, что абсолютные величины «равносоленых превышений»  $\Delta$  мало зависят от температуры: разница между  $\Delta_0$  и  $\Delta_{25}$  равна всего 0.02—0.03 единицы  $\sigma$ . Можно полагать, что для всех температур, промежуточных между 0° и 25°, значения  $\Delta$  будут находиться между значениями  $\Delta_0$  и  $\Delta_{25}$ . Таким образом, интерполируя значения  $\Delta$  для любой температуры между 0° и 25° или даже вовсе игнорируя температуру, мы не сделаем ошибки, большей чем в 0.02 единицы. Отсюда можно рекомендовать такой способ вычисления плотности каспийской воды:

1) По хлорному числу вычислить соленость по формуле

$$S = 0.14 + 2.36 \cdot Cl^*.$$

2) По величине  $S$  из океанографических таблиц найти соответствующее значение  $\sigma_t$  океанской воды.

3) Прибавить к этому значению  $\sigma_t$  поправку  $\Delta$ , интерполированную на соответствующую соленость и  $t^\circ$  (по табл. 2); получаем условную плотность

\* Эта формула подобно формуле Бруевича составлена «логически» на основании знания хлорного коэффициента и среднегодовой солености волжской воды. В ней величине  $S$  придана та же условность, которая придана была Зёренсенем<sup>(5)</sup> величине  $S$  в таблицах Кнудсена [см. подробнее в (4)]. Данные табл. 2 получены также при применении этой формулой.

( $\sigma_t$ ) каспийской воды с абсолютной точностью до 0.02, достаточной для большинства гидрологических задач.

При нахождении поправки  $\Delta$  удобно пользоваться графиком, построенным по данным табл. 2.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт рыбного хозяйства и океанографии.

Поступило  
28 III 1939.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> А. А. Лебединцев, Труды Каспийской экспедиции (1913). <sup>2</sup> Инструкция для гидрохимических определений в море, изд. ВНИРО, сост. С. В. Бруевичем (1938). <sup>3</sup> Океанографические таблицы (1931). <sup>4</sup> А. Трофимов, Гидрология, и метеорология, № 7 (1939). <sup>5</sup> M. Knudsen, S. Sørensen u. C. Forch, Wissensch. Meeresuntersuch., Kiel., № 7 (1902). <sup>6</sup> Th. Thompson a. H. Wirth, Journ. du Conseil, 6, № 2 (1931). <sup>7</sup> W. Bein, Physik. und chemische Konstanten des Meerwassers-Veröffent. d. Instit. f. Meereskunde; Berlin, A, H. 28 (1935).