

РАЗРАБОТКА ЭМПИРИКО-АНАЛИТИЧЕСКОЙ ФОРМУЛЫ ИСПАРЕНИЯ (КОНДЕНСАЦИИ) ВОДЫ ИЗ РАПЫ ВОСТОЧНОГО ЛЕЧЕБНОГО БАСЕЙНА САКСКОГО ОЗЕРА

А.Б. Ситников

*Институт геологических наук НАН Украины, Украина, E-mail: geoj@bigmir.net
Доктор геолого-минералогических наук, профессор, заведующий лабораторией техногенной гидрогеологии.*

Кратко охарактеризованы особенности состояния водных растворов высокой степени минерализации, в частности морских и озерных рап, типа Сакского озера. Изложен теоретический вывод расчетных формул испарения воды из бассейна лечебной рапы, образованной путем пополнения морской водой и физического испарения, основанных на метеоданных. Сложный характер передвижения влаги в приповерхностном слое предлагается учесть так называемой эмпирической константой, которую оценивают методами баланса солей и воды.

Ключевые слова: водные рассолы, озерная рапа, морская вода, плотность, молярность, химическое и физическое преобразования.

THE DEVELOPMENT OF EMPIRIC-ANALYTICAL FORMULA FOR WATER EVAPORATION (CONDENSATION) FROM BRINE OF THE EASTERN REMEDIAL BASIN OF SAKY LAKE

A.B. Sitnikov

*Institute of Geological Sciences of NAS of Ukraine, Kiev, Ukraine, E-mail: geoj@bigmir.net
Doctor of geological-mineralogical sciences, professor, chief of technogenic hydrogeology laboratory.*

The features for the conditions of aqueous solutions at the high mineralization, in particular, marine and lake brine in the sort of Saky Lake are summarized. The theoretical conclusion is present for the calculating formula of water evaporation from the basin of remedial brine formed by the refill of seawater and physical evaporation obtained from the meteorological data. The complicated character of moisture movement in the subsurface layer can be taken into account by the so called empirical constant, which is estimated by the methods of balance among salts and water.

Key words: aqueous salt brine, lake brine, seawater, density, molarity, chemical and physical transformation.

РОЗРОБКА ЕМПІРИКО-АНАЛІТИЧНОЇ ФОРМУЛИ ВИПАРОВУВАННЯ (КОНДЕНСАЦІЇ) ВОДИ З РОПИ СХІДНОГО ЛІКУВАЛЬНОГО БАСЕЙНУ САКСЬКОГО ОЗЕРА

А.Б. Ситніков

*Институт геологічних наук НАН України, Україна, Київ, E-mail: geoj@bigmir.net
Доктор геолого-мінералогічних наук, професор, завідувач лабораторії техногенної гідрогеології.*

Коротко охарактеризовано особливості стану водних розчинів високого ступеня мінералізації, зокрема морських і озерних роп, типу Сакського озера. Викладено теоретичне виведення розрахункових формул випаровування води з басейну лікувальної ропи, утвореної шляхом поповнення морською водою і фізичного випаровування, основаних на метеоданих. Складний характер пересування вологи у приповерхневому шарі пропонується враховувати так званою емпіричною константою, яку оцінюють методами балансу солей і води.

Ключові слова: водні розсоли, озерна ропа, морська вода, щільність, полярність, хімічне та фізичне перетворення.

Необходимость разработки такой эмпирико-аналитической формулы испарения (конденсации) вызвана тем, что для природно-техногенных целей Восточного бассейна Сакского озера появилось основание более достоверного прогнозирования получения лечебной рапы, т. е. обеспечение более эффективного управления гидрологическим режимом этого бассейна. В настоящее время Восточный водоем является местом образования пелоидов (грязи) и рапы, имеющих промышленное и лечебное назначение.

Этот водоем с регулируемым гидрологическим режимом и минерализацией от 96 до 250 кг/м³ за счет природного испарения. Для регулирования создана гидротехническая система, состоящая из каналов и насосных станций, позволяющая отводить излишки рапы в биологический пруд-поглотитель в осенне-зимний период и осуществлять закачку морской воды в летний период для повышения объема и минерализации. Пропускная способность насосов 864 м³/ч не может обеспечить быстрого наполнения водоема, потому подача морской воды осуществляется заблаговременно до периода интенсивного испарения [Чабан, 2014].

Важно, что в пределах Сакского озера проводятся многолетние режимные наблюдения и эксперименты (с 1926 г.) за состоянием поверхностных водоемов, грунтовыми водами. Непосредственно в акватории Восточного бассейна создан стационарный метеорологический пост [Чабан, 2014]. Кстати, природоохранным вопросам района Сакского озера уделялось большое внимание, особенно в последнее десятилетие. В этом отношении следует отметить диссертационную работу на соискание степени кандидата геологических наук В.В. Чабана «Техногенное воздействие на экологическое состояние водосбора и гидроминеральные ресурсы Сакского озера» (2014 г.), в которой научно обосновываются элементы эколого-геологического мониторинга на Сакском озере (поверхностные и подземные воды, метеонаблюдения, почвы) и зоны санитарной охраны 1- и 2-го порядков.

Таким образом, актуальность изучения Восточного лечебного бассейна связана не только с практической целесообразностью,

но также с накопленной параметрической информацией, пригодной после ее критического переосмысливания для достоверных количественных исследований сложных физико-химических процессов, происходящих при участии водных рассолов высокой степени минерализации, типа рапы. В этом отношении результаты исследований могут оказаться весьма полезными с точки зрения показательной применимости при промышленном и лечебном освоении многочисленных приморских озер-лиманов полуострова Крым и материковой Украины (Чокрак, Джарылган, Хаджибейский и Тилигульский лиманы, Сиваш и др.).

Прежде чем приступить к намечаемой разработке формулы расчета испарения с поверхности Восточного водоема Сакского озера, кратко ознакомим с некоторыми особенностями влагопереноса и влагообмена, свойственными сильно минерализованным водным рассолам кислот, оснований, солей в воде (электролитам), образование которых сопровождается взаимодействием молекул растворителя и растворенного вещества, а также изменением их объема.

Итак, вода разных морей и океанов существенно различается соленостью (концентрацией растворенных солей). Количество граммов солей, приходящих на 1 кг морской воды: Мировой океан – 35–36; Средиземное море – 37–39; Красное море – 41–60; Черное море: на поверхности в основной части – 17–20, на поверхности в северо-западной части – 8–13, у дна – 20–22,5; Каспийское море – 11–13; Азовское море – 9–10. Самое соленое из всех морей земного шара Мертвое море содержит до 300 г солей на 1 кг морской воды. Сильно осолоненным является залив Каспийского моря Кара-Богаз-Гол [Кондрашов, Стреналюк, 2004].

Однако, несмотря на разницу в солености, состав солей, растворенных в морской воде, исключительно постоянен и регулируется животными и растениями. Известно, что, когда образовался первичный океан и не было еще животных организмов, состав солей океана был иным.

Для морской воды свойственно отсутствие химического преобразования, т. е. при выпаривании и дальнейшем растворении

осадка водою химический состав растворенных веществ остается практически неизменным. Естественно, химический состав остается постоянным при изменении концентрации морской воды, в частности, вследствие испарения и льдообразования. Кстати, это не исключает загрязнения (потери лечебных свойств) при микропоступлении неблагоприятных неорганических и органических веществ.

Водные растворы характеризуются концентрациями растворенных веществ, растворителя (воды) и всего раствора. Существуют разные способы выражения концентрации растворенных веществ [Браун, Лемей, 1983] – массовая и мольная доли, молярные и моляльные концентрации и др. В наших исследованиях удобнее пользоваться так называемой плотностью вещества (массовое содержание веществ в единице объема раствора), а также мольным количеством вещества. Плотность собственно раствора $\rho_p = (\rho_{H_2O})_p + \sigma_k^{N-1}(\rho_k)_p$, где $(\rho_{H_2O})_p$ – плотность воды в растворе, кг/м³; $\sum_k^{N-1}(\rho_k)_p$ – суммарная плотность (N-1) растворенных веществ «к», за исключением плотности воды. Количество молей растворенных веществ в объеме раствора, так называемая молярная концентрация, отражающая индивидуальную характеристику растворенных веществ, равна $\sum_k^N \frac{(\rho_k)_p}{M_k}$, где M_k – молярная масса вещества «к», в том числе воды, кг/моль. Кстати, вещество «к» может рассматриваться как в виде чистого вещества либо отдельных ионов, растворенных солей-электролитов или неэлектролитов. В частности, вода H₂O – неэлектролит, состоящая из двух атомов водорода и одного атома кислорода. Поэтому для любого природного агрегатного состояния (жидкого, паробразного, льда) $M_{H_2O} = 18,015 \cdot 10^{-3}$ кг/моль. Из-за неопределенности полной диссоциации растворенных солей (особенно слабых электролитов) на ионы затруднительно предугадать достоверную молярность, которую можно получить с учетом ввода так называемых коэффициентов активности. Эти поправочные коэффициенты определяются опытным путем и ныне изучены лишь при небольшом видовом составе солей. Обратим внимание на большие эти актив-

ности (Na⁺ + K⁺) (0,73–0,975), OH⁻ (0,76–0,98), Ca²⁺ и Mg²⁺ (0,4–0,9) и минимальные для SO₄²⁻ (0,1–0,5).

В рапе Восточного бассейна по данным работы [Чабан, 2014] средняя суммарная минерализация солей составляет в июне и июле 2010 г. $|\sum_k^{N-1}(\rho_k)_p|_{cp}^{июнь} = 135,046$ кг/м³ при следующем составе солей (кг/м³): NaCl (106,01), MgCl₂ (11,60), MgSO₄ (13,50), CaSO₄ (3,43), Ca(HCO₃)₂ (0,235), CaCO₃ (0,63), а $|\sum_k^{N-1}(\rho_k)_p|_{cp}^{июль} = 153,035$ кг/м³ при NaCl (121,40), MgCl₂ (13,06), MgSO₄ (14,97), CaSO₄ (3,36), Ca(HCO₃)₂ (0,27).

Обращаю внимание, что указанные соли хорошие электролиты, для которых коэффициент активности обычно близок к 1. При этом допущении мы подсчитали $|\sum_k^{N-1} \frac{(\rho_k)_p}{M_k}|_{cp}^{июнь} = 4277,64$ моль/м³, $|\sum_k^{N-1} \frac{(\rho_k)_p}{M_k}|_{cp}^{июль} = 4868,84$ моль/м³. Известная нам для морской воды, искусственно пополняющей Восточный водоем, с минерализацией $\sum_k^{N-1}(\rho_k)_p = 18,1$ моль/м³ молярность $\sum_k^{N-1} \frac{(\rho_k)_p}{M_k} = 60687,1$ моль/м³. Для морской воды в северной части Черноморского побережья при минерализации 21,09 кг/м³ $\sum_k^{N-1} \frac{(\rho_k)_p}{M_k} = 60687,1$ моль/м³. При этом сравнение со стандартными значениями для морской воды указывает на сходство содержания солей в озерной рапе. Например, для рапы Восточного водоема NaCl составляет на 01.06 и 01.08 2010 г. соответственно 77,7% и 79,4% (стандарт 77,8%), а MgCl₂ на эти же даты – 9,0% и 10,2% (стандарт 10,9%); MgSO₄ – соответственно 10,4% и 11,9% (стандарт 4,7%); CaSO₄ – соответственно 2,7% и 3,0% (стандарт 3,6%). Хотя следующие по количеству соли (Ca(HCO₃)₂ (0,21% и 0,17%) и CaCO₃ (0,03% и 0,07%) не совпадают со стандартными K₂SO₄ (2,5%), K(HCO₃) (0,3%), MgBr (0,2%). Отмеченное показывает, что все же большинство солей подтверждает сходство рапы с морской водой, точнее, происхождение из нее. На это же указывает предлагаемая упрощенная формула расчета мольного количества растворенных веществ

$$\left| \sum_k^{N-1} \frac{(\rho_k)_p}{M_k} \right|_{cp} = \left| \sum_k^{N-1} (\rho_k)_p \right|_{cp} \cdot \frac{\sum_k^{N-1} \frac{(\rho_k)_p^0}{M_k}}{\sum_k^{N-1} (\rho_k)_p^0},$$

где 0 – базовое исходное значение для

морской воды, пополняющей исследуемый лечебный водоем. Так:

$$\text{для } \left| \sum_k^{N-1} (\rho_k)_{p|_{\text{ср}}} \right|_{\text{июнь}} = 135,046 \text{ кг/м}^3 \left| \sum_k^{N-1} \frac{(\rho_k)_p}{M_k} \right|_{\text{ср}} = \\ = \frac{135,046}{21,9 (18,1)} \cdot 668,78(606,87) = 4282,41 \text{ моль/м}^3,$$

$$\text{для } \left| \sum_k^{N-1} (\rho_k)_{p|_{\text{ср}}} \right|_{\text{июль}} = 153,035 \text{ кг/м}^3 \left| \sum_k^{N-1} \frac{(\rho_k)_p}{M_k} \right|_{\text{ср}} = \\ = \frac{135,046}{21,9 (18,1)} \cdot 668,78(606,87) = 4527,92 \text{ моль/м}^3.$$

Результаты этих расчетов близки ранее указанным для исследуемой рапы со средними значениями минерализации в июне и июле 2010 г.

В первом приближении плотность воды составляет $(\rho_{\text{H}_2\text{O}})_{p|_{T^\circ\text{C}}} = \rho_{\text{H}_2\text{O}|_{T^\circ\text{C}}} - \sum_k^{N-1} (\rho_k)_p$.

Значение $\rho_{\text{H}_2\text{O}|_{T^\circ\text{C}}}$ определяем из табл. 1 [Винников, Проскураков, 1988; Гороновский и др., 1987].

Таблица 1. Плотность дистиллированной воды [Винников, Проскураков, 1988; Гороновский и др., 1987]

T, °C	$\rho_{\text{H}_2\text{O}}$, кг/м ³								
-10	998,150	0	999,968	4	1000,000	8	999,876	20	998,234
-8	998,690	1	999,927	5	999,992	9	999,809	25	997,077
-6	999,120	2	999,968	6	999,968	10	999,728	30	995,678
-4	999,450	3	—	7	999,930	15	999,127	35	994,061
-2	999,720							40	992,250

Плотность соленой воды превышает плотность дистиллированной и зависит от состава растворенных солей и общей солености. Для классической морской воды (кроме закрытых морей – Каспийского, Аральского, Мертвого) составлены очень подробные «Океанологические таблицы» зависимости плотности от солености и температуры. Но пользоваться ими для соленых озер нельзя, главным образом, из-за превышения содержания иона CO_4^{2-} 5%-ной экви-

валентной доли. В исследуемой рапе его содержание около 7,8%.

Кстати, коэффициент сжимаемости $\beta_{\text{дав}} = -\frac{1}{\rho} \cdot \frac{d\rho}{d\rho} \approx -\frac{\Delta V}{V} \cdot \frac{1}{\Delta p} = 5 \cdot 10^{-10} \frac{1}{\text{Па}}$, в то же время коэффициент объемного расширения $\beta_T = \frac{dV}{V} \cdot \frac{1}{dT} = -\frac{1}{p} \cdot \frac{dp}{dT} \approx \frac{\Delta V}{V_1} \cdot \frac{1}{\Delta T} = (2,06 \div 3,83) \times 10^{-4} \frac{1}{^\circ\text{C}}$, $V_2 = V_1 (1 + \beta_T \cdot \Delta T)$. β_T см. в табл. 2 [Винников, Проскураков, 1988].

Таблица 2. Коэффициент объемного расширения [Винников, Проскураков, 1988]

T, °C	$\beta_T \cdot 10^4, \frac{1}{^\circ\text{C}}$						
-2	-1,05	4	0	15	1,51	30	3,04
0	-0,67	5	0,16	20	2,06	35	3,45
2	-0,33	10	0,88	25	2,57	40	3,83

Обращаю внимание, что растворы бывают насыщенными и перенасыщенными. Способность вещества растворяться до образования насыщенного раствора называется растворимостью, которая определяется, как количество безводного вещества

в граммах, которое необходимо растворить в 100 г раствора для получения насыщенного раствора, или количество молей растворенного вещества, которое содержится в 1 дм³ насыщенного раствора (моль/дм³). Растворимость зависит от температуры и

природы конкретного вещества. В бинарных системах согласно И.Т. Гороновскому с соавторами [Гороновский и др., 1987] NaCl имеет растворимость при 20 °C 26,4% вес. и 350 кг/м³; а MgCl₂ – 35,3% вес. и 470 кг/м³; MgSO₄ – 25,2% вес. и 320 кг/м³; CaSO₄ – 0,176% вес.; CaCO₃ – 0,006% вес. При испарении воды из многокомпонентных растворов соли выпадают в твердый осадок по-разному. Вначале CaCO₃ с плотностью 2,93 кг/м³, затем CaSO₄ (2,95 кг/м³), MgSO₄ (2,66 кг/м³), NaCl (2,165 кг/м³), MgCl₂ (2,32 кг/м³). Отмечу, что в настоящее время существует геохимическая программа PHREEQC Американской геологической службы (в частности, версия Tony Appelo), которая дает возможность оценить изменение состава водного раствора и выпадающих в осадок солей при испарении. Доктор Михаил Зильбербрандт, из Израиля, успешно опробовавший эту программу на примере прогноза выпадения солей при испарении воды Мертвого моря, любезно предложил нам помощь в освоении указанной программы.

В заключение краткой характеристики особенностей минерализованных водных растворов следует подчеркнуть, что условия образования лечебной рапы Восточного бассейна Сакского озера несомненно отличаются от условий формирования морской воды, в частности Черного моря. Прежде всего, это сказалось на некотором видоизменении солевого состава, особенно менее 3% массового содержания, а также угнетений микрофлоры вследствие техногенного преобразования, а также загрязнения и

осаждения некоторых солей, например гипса. Изоляция Восточного бассейна от моря привела этот водоем в положение гидрохимической неустойчивости, когда вместо циклов (более или менее правильных ежегодных возвращений к исходному состоянию) наблюдается неуклонная тенденция в сторону ежегодного повышения концентрации солей и к пересыханию участков. По отношению к грязевой залежи рапа озера является необходимым условием образования лечебных грязей. Кстати, скорость грязеобразования замедлилась с 1 мм/год до 0,5 мм/год, а в некоторые годы этот процесс даже полностью прекращается [Чабан, 2014]. Чрезвычайно важно, что исследуемая озерная рапа очень быстро восстанавливается до своей высокой летней концентрации даже после сильных дождей, разбавляющих рапу почти до минимальной весенней (90 кг/м³).

Теперь приступим к выводу эмпирико-аналитической формулы испарения (конденсации) воды из рапы исследуемого Восточного бассейна, основанную на метеорологических параметрах, точнее, среднесезонных данных по метеостанции «Саки», расположенной в центральной части бассейна (табл. 3), комбинируя их с расчетами испарения по балансовым уравнениям [Ситников, 2016].

Принципиально, вывод этой формулы испарения от традиционного для пресных водоемов отличается тем, что на уровне водной поверхности задается не упругость, соответствующая 100%-ной насыщенной парообразной влаги, а реальное давление,

Таблица 3. Среднесезонные данные по метеостанции «Саки» [Чабан, 2014]

Показатели	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
Сумма осадков, мм водян. сл./мес.	29	29	24	26	29	41	37	24	29	28	31	30
Температура воздуха, °C	0,8	-0,1	3,0	9,0	15,2	20,4	23,8	22,8	17,7	11,5	6,5	2,5
Относительная влажность воздуха, %	80	79	70	62	59	54	47	47	52	63	76	81
Количество дней с ветром > 15 м/с	1,7	2,0	2,7	2,0	1,2	0,6	0,6	0,4	0,5	1,0	1,9	3,3

в частности, свойственное относительной влажности воздуха у поверхности концентрированного раствора, согласно закону Рауля [Физический..., 1984; Ситников, 2010].

Итак, начнем с того, что в общем случае безинерционная массовая скорость парообразной влаги (диффузионная или конвективная) описывается следующей формулой [Ситников, Ситникова, 2014]:

$$\rho_n \cdot \vartheta_n = -k_n (\text{grad } p_n + g \cdot \rho_n),$$

где k_n – некий коэффициент, с; p – давление, Па; g – ускорение силы тяжести, равное $9,81 \text{ м/с}^2$; ρ_n – плотность парообразной влаги, кг/м^3 .

Придавая значения k_n , массовые скорости диффузии парообразной влаги при $\alpha = 1,75 \div 2,1$ можно оценить так [Физический..., 1984; Ситников, Ситникова, 2014]:

$$\rho_n \cdot \vartheta_n = \frac{D_n M_{\text{H}_2\text{O}}}{RT} \left(\frac{dp_n}{d\ell} + g \rho_n \right);$$

$$k_n = \frac{D_n M_{\text{H}_2\text{O}}}{RT}; D_n = (D_n)_0 \left(\frac{T}{273,15} \right)^\alpha,$$

где $(D_n)_0$ – коэффициент диффузии при абсолютной температуре $T = 273,15 \text{ К}$; D_n – коэффициент диффузии при абсолютной температуре (T) К; ρ_n – плотность парообразной влаги, подчиняющаяся закону идеального газа Клайперона-Менделеева; α – константа, б/р [Винников, Проскуряков, 1988; Горонковский и др., 1987; Физический ..., 1984; Ситников, 2010; Браун, Лемей, 1983]:

$$\rho_n = \frac{p_n \cdot RT}{M_{\text{H}_2\text{O}}},$$

где p_n – давление парообразной влаги, Па; R – универсальная газовая постоянная, равная $8,3144 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$.

Последнее уравнение в конечноразностной форме имеет несколько иной вид при $p_n = p_n^0 \cdot \varphi_n$ [Ситников, 2010; Ситников, Ситникова, 2014]:

$$\rho_{n\ell,T} \cdot \vartheta_n = \frac{-k_n}{(\ell - \ell_0)} (p_{n\ell,T} - p_{n\ell_0,T}) - k_n g \cdot \rho_{n\ell,T},$$

где p_n^0 – давление насыщенного пара при температуре T °С и стандартном атмосферном давлении $p_{\text{атм}} = 101325 \text{ Па}$; φ_n – относительная влажность воздуха, доли от 1; $\ell - \ell_0$ – слой воздуха над поверхностью водоема, м; ℓ_0 – отметка поверхности водоема, м.

Испарение сопровождается понижением температуры, скорость ϑ_n положительна и направлена вверх. Отрицательное ее значение указывает на движение парообразной влаги к поверхности водоема и характеризует конденсацию, сопровождающуюся некоторым повышением температуры среды. Собственно установившееся испарение или конденсация происходят при постоянстве температуры.

Отметим, что в природных условиях влагоперенос в воздухе вблизи межфазной границы, точнее, в $\ell - \ell_0$ слое усложняется из-за ветра, пространственной диффузии или турбулентности, незакономерного волнения поверхности водоема и других причин, не подчиняющихся строгому учету. Поэтому приходится отказаться от точного теоретического решения и обратиться к достаточно простым эмпирическим формулам, в частности основанным на законе Дальтона [Винников, Проскуряков, 1988; Ситников, 2010]:

$$(A + B \cdot \vartheta_{\text{вет}}) (p_n - p_n^0),$$

где A, B – эмпирические коэффициенты; $\vartheta_{\text{вет}}$ – скорость ветра.

Именно такой прием успешно использован авторами работы в зависимостях А.К. Константинова, А.Д. Браславского, В.Д. Зайцева и др. [Винников, Проскуряков, 1988] для оценки испарения с поверхности почв по результатам измерения упругости паров на определенной высоте. Все приведенные формулы, имеющие практическое значение, указывают на главенствующую роль ветра.

Однако применение этих формул оказалось неприемлемым для водоемов рассолов, тем более рапы. Чтобы обойти это недоразумение, предлагается приведенное ранее конечноразностное уравнение. Подчеркну, что $P_{n\ell_0,T}$, $P_{n\ell,T}$ – соответственно, давление непосредственно у поверхности рапы, эквивалентное давлению воды в рассоле с $(\rho_{\text{H}_2\text{O}})_p$ и давление парообразной влаги на высоте от поверхности водоема.

Для удобства изменим рекомендуемую конечноразностную формулу испарения (конденсации), представив в таком виде:

$$p_{п|_{\ell,T}} \cdot \vartheta_{п} = \frac{-k_{п}}{(\ell - \ell_0)} \left(p_{э|_{\ell,T}} - p_{э|_{\ell_0,T}} \right);$$

$$p_{э|_{\ell,T}} = p_{п|_{\ell,T}} + (\ell - \ell_0) \cdot g \cdot \rho_{п|_{\ell,T}}; p_{э|_{\ell_0,T}} = p_{п|_{\ell_0,T}} \cdot$$

Укажем, что $p_{п|_{\ell,T}} = p_{п|_{\ell,T}}^0 \cdot \varphi_{п|_{\ell,T}}$, где $\varphi_{п|_{\ell,T}}$ – реальная относительная влажность воздуха, доли от 1; $p_{п}^0$ – давление насыщенной влаги воздуха, сложно зависящей только от температуры, представленной в специальных таблицах, Па [Таблицы..., 1976; Гороновский и др., 1987].

Парообразная влага может быть оценена так [Физический..., 1984; Ситников, 2010]:

$$p_{п|_{\ell,T}} = p_{п|_{\ell,T}}^0 \frac{M_{H_2O}}{RT}.$$

Давление $p_{п|_{\ell_0,T}}$ можно оценивать по разному. Во-первых, $p_{п|_{\ell_0,T}} = p_{п|_{\ell_0,T}}^0 \cdot \varphi_{п|_{\ell_0,T}}$, где согласно закону Рауля

$$\varphi_{п|_{\ell_0,T}} = \chi_{H_2O} = \frac{(\rho_{H_2O})_p / M_{H_2O}}{\frac{(\rho_{H_2O})_p}{M_{H_2O}} + \left[\sum_k^{N-1} \frac{(\rho_k)_p}{M_k} \right]_{cp}}$$

при коэффициентах активности воды и растворенных веществ, равных 1.

Достаточно надежно для рапы:

$$\left[\sum_k^{N-1} \frac{(\rho_k)_p}{M_k} \right]_{cp} = \left[\sum_k^{N-1} (\rho_k)_p \right]_{cp} \cdot \frac{\left[\sum_k^{N-1} \frac{(\rho_k)_p}{M_k} \right]^0}{\left[\sum_k^{N-1} (\rho_k)_p \right]^0}.$$

Во-вторых, для оценки $p_{п|_{\ell_0,T}}^0$ можно

воспользоваться эмпирико-аналитической формулой Магнуса [Винников, Проскуряков, 1988], учитывающей роль изменяющейся температуры при испарении (конденсации) над пресным водоемом (согласно уравнению Клайперона-Клаузиуса):

Наконец, приступим к количественной оценке испарения, точнее, единичного расхода с 1 м² поверхности водоема, используя ранее рекомендуемые равенства.

Итак, для июня:

$$D_{п} = 0,205 \cdot 10^{-4} \cdot \left(\frac{293,55}{273,15} \right)^{2,072} = 0,240 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}; k_{п|_{\ell, 20,4^{\circ}\text{C}}} = \frac{0,240 \cdot 10^{-4} \cdot 18 \cdot 10^{-3}}{8,3144 \cdot 293,55} = 1,77 \cdot 10^{-10} \text{ с} = 0,4588 \cdot 10^{-3} \text{ мес.}; p_{п|_{\ell, 20,4^{\circ}\text{C}}}^0 = 2395,6 \text{ Па}; p_{п|_{\ell, 20,4^{\circ}\text{C}}} = 2395,6 \cdot 0,54 = 1293,62 \text{ Па}; \rho_{п|_{\ell, 20,4^{\circ}\text{C}}} = \frac{1293,62 \cdot 18 \cdot 10^{-3}}{8,3144 \cdot 293,55} = 9,54 \cdot 10^{-3}, \text{ кг/м}^3.$$

$$(\ell - \ell_0) \cdot 9,81 \cdot 9,54 \cdot 10^{-3} = (\ell - \ell_0) \cdot 93,59 \cdot 10^{-3} = (\ell - \ell_0) \cdot 0,09359 \text{ Па}.$$

$$p_{п|_{T}}^0 = p_{п|_{0^{\circ}\text{C}}}^0 \cdot 10^{\frac{7,63 \cdot T^{\circ}\text{C}}{241,9 + T^{\circ}\text{C}}},$$

где $p_{п|_{0^{\circ}\text{C}}}^0 = 610,7 \text{ Па}$.

При этом по рекомендациям работы [Винников, Проскуряков, 1988] давление насыщенного пара у поверхности соленого водоема учитывается введением множителя $n/(n + n_1)$, где n – число молей воды, n_1 – число молей солей, по существу равноценное χ_{H_2O} по Раулю [Винников, Проскуряков, 1988; Ситников, 2010]. Отсюда

$$p_{п|_{T}}^0 = p_{п|_{0^{\circ}\text{C}}}^0 \cdot 10^{\frac{7,63 \cdot T^{\circ}\text{C}}{241,9 + T^{\circ}\text{C}}},$$

Напомним, что кроме указанных равенств надо учесть влияние температуры и плотности воды, оценку $k_{п} = \frac{D_{п} M_{H_2O}}{RT}$, где $D_{п} =$

$$= (D_{п})_0 \left(\frac{T}{273,15} \right)^{\alpha}, \text{ а также } (\rho_{H_2O})_{п|_{T^{\circ}\text{C}}} = \rho_{H_2O}|_{п|_{T^{\circ}\text{C}}} - \left[\sum_k^{N-1} (\rho_k)_p \right]_{cp}.$$

Влияние температуры на плотность воды определяем из табл. 1, 2: ρ в июне – $\rho_{H_2O}|_{20,4^{\circ}\text{C}} = 998,12 \text{ кг/м}^3$, в июле – $\rho_{H_2O}|_{23,8^{\circ}\text{C}} = 997,24 \text{ кг/м}^3$, в августе при температуре $22,8^{\circ}\text{C}$ – $997,58 \text{ кг/м}^3$. Для расчета коэффициентов $k_{п}$ и $D_{п}$ за исходные принимаются $(D_{п})_0 = 0,205 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$ при соответствующих среднемесячных температурах и $\alpha = 2,072$ [Таблицы..., 1976; Гороновский и др., 1987]. Кстати, необходимые исходные данные, в частности среднемесячную относительную влажность воздуха, принимаем по табл. 3, а $R = 8,3144 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$, $\rho_{п}^0$ по [Таблицы..., 1976], среднемесячная плотность веществ и их молярное содержание указаны ранее.

Следовательно, $p_{\text{экв}|_{\ell, 20,4^{\circ}\text{C}}} = p_{\text{п}|_{\ell, 20,4^{\circ}\text{C}}} + (\ell - \ell_0) \cdot g \cdot \rho_{\text{п}|_{\ell, 20,4^{\circ}\text{C}}}$.

Отсюда $p_{\text{экв}|_{\ell, 20,4^{\circ}\text{C}}} = [1293,62 + (\ell - \ell_0) \cdot 0,09859]$ Па.

$[\sum_{\text{к}}^{N-1} (\rho_{\text{к}})_{\text{р}}]_{\text{ср}}^{\text{июнь}} = 135,046 \text{ кг/м}^3$; $(\rho_{\text{H}_2\text{O}})_{\text{р}} = 998,12 - 135,046 = 863,07 \text{ кг/м}^3$;

$[\sum_{\text{к}}^{N-1} \frac{(\rho_{\text{к}})_{\text{р}}}{M_{\text{к}}}]_{\text{ср}}^{\text{июнь}} = 4277,64 \text{ моль/кг}$;

$\varphi_{\text{п}|_{\ell_0, 20,4^{\circ}\text{C}}} = \chi_{\text{H}_2\text{O}|_{\ell_0, 20,4^{\circ}\text{C}}} = \frac{863,07/18 \cdot 10^3 \cdot 100}{863,07/18 \cdot 10^3 + 4277,64} = \frac{47948}{52225,7} = 91,809 \%$.

Отсюда, по варианту 1 $p_{\text{экв}|_{\ell_0, 20,4^{\circ}\text{C}}} = \frac{91,809}{100} \cdot 2395,6 = 2199,4$ Па.

По варианту 2, так как $p_{\text{п}|_{\ell_0, 20,4^{\circ}\text{C}}}^0 = 610,7 \cdot 10^{\frac{155,65}{262,3}} = 610,7 \cdot 10^{0,5934} = 2394,6$ Па, то

$p_{\text{экв}|_{\ell_0, 20,4^{\circ}\text{C}}} \cdot \chi_{\text{H}_2\text{O}|_{\ell_0, 20,4^{\circ}\text{C}}} = 2394,6 \cdot 0,91809 = 2198,46$ Па.

Для июля свойственно:

$D_{\text{п}} = 0,244 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$., $\kappa_{\text{п}|_{\ell, 23,8^{\circ}\text{C}}} = 1,78 \cdot 10^{-10} \text{ с} = 0,492 \cdot 10^{-3} \text{ мес}$; $p_{\text{п}|_{\ell, 20,4^{\circ}\text{C}}}^0 = 2947,2$ Па;

$\rho_{\text{п}|_{\ell, 23,8^{\circ}\text{C}}} = 10,0 \cdot 10^{-3} \text{ кг/м}^3$; $p_{\text{п}|_{\ell, 23,8^{\circ}\text{C}}} = 1385,2$ Па.

Следовательно, $p_{\text{экв}|_{\ell, 23,8^{\circ}\text{C}}} = [1385,2 + (\ell - \ell_0) \cdot 10 \cdot 0,0981]$ Па; $[\sum_{\text{к}}^{N-1} (\rho_{\text{к}})_{\text{р}}]_{\text{ср}}^{\text{июль}} =$

$153,035 \text{ кг/м}^3$; $(\rho_{\text{H}_2\text{O}})_{\text{р}} = 997,24 - 153,035 = 844,21 \text{ кг/м}^3$; $[\sum_{\text{к}}^{N-1} \frac{(\rho_{\text{к}})_{\text{р}}}{M_{\text{к}}}]_{\text{ср}}^{\text{июль}} = 4868,84 \text{ моль/кг}$;

$\varphi_{\text{п}|_{\ell_0, 23,8^{\circ}\text{C}}} = \chi_{\text{H}_2\text{O}|_{\ell_0, 23,8^{\circ}\text{C}}} = \frac{844,21/18 \cdot 10^{-3}}{844,21/18 \cdot 10^{-3} + 4868,84} = \frac{46900}{51769,40} = 0,90595$.

Отсюда по варианту 1 $p_{\text{экв}|_{\ell, 23,8^{\circ}\text{C}}} = 2670,02$ Па.

По варианту 2, при $p_{\text{п}|_{\ell_0, 23,8^{\circ}\text{C}}}^0 = 610,7 \cdot 10^{\frac{181,6}{265,7}} = 2946,5$ Па, $\chi_{\text{H}_2\text{O}|_{\ell_0, 23,8^{\circ}\text{C}}} = 0,90595$ (90,60%),

получим $p_{\text{экв}|_{\ell, 23,8^{\circ}\text{C}}} = 2669,38$ Па.

$\rho_{\text{п}} \cdot \vartheta_{\text{п}}^{\text{июнь}} = -\frac{0,4588 \cdot 10^{-3}}{\ell - \ell_0} [1293,62 + (\ell - \ell_0) \cdot 0,09359 - 2199,4] = \left(\frac{0,416}{\ell - \ell_0} + 0,000043\right) \text{ кг/м}^2 \cdot \text{мес}$.

или

$\rho_{\text{п}} \cdot \vartheta_{\text{п}}^{\text{июнь}} = -\frac{0,4588 \cdot 10^{-3}}{\ell - \ell_0} [1293,62 + (\ell - \ell_0) \cdot 0,09859 - 2198,46] = \left(\frac{0,414}{\ell - \ell_0} + 0,000045\right) \text{ кг/м}^2 \cdot \text{мес}$,

а за июль:

$\rho_{\text{п}} \cdot \vartheta_{\text{п}}^{\text{июль}} = -\frac{[1385,2 + (\ell - \ell_0) 0,0981 - 2946,5]}{\ell - \ell_0} \cdot 0,492 \cdot 10^{-3} = \left(\frac{0,758}{\ell - \ell_0} + 4,8 \cdot 10^{-5}\right) \text{ кг/м}^2 \cdot \text{мес}$.

или $\rho_{\text{п}} \cdot \vartheta_{\text{п}}^{\text{июль}} = -0,492 \frac{[1385,2 + (\ell - \ell_0) 0,0981 - 2669,18]}{\ell - \ell_0} = \frac{0,632}{\ell - \ell_0} + 4,8 \cdot 10^{-5} \text{ кг/м}^2 \cdot \text{мес}$.

Обратим внимание, что практически из-за малости вторым членом можно пренебречь. Тогда

$$\rho_{\text{п}} \cdot \vartheta_{\text{п}}^{\text{июнь}} = \frac{0,416}{\ell - \ell_0} \text{ или } \frac{0,414}{\ell - \ell_0} \text{ кг/м}^2 \cdot \text{мес.},$$

$$\text{а } \rho_{\text{п}} \cdot \vartheta_{\text{п}}^{\text{июль}} = \frac{0,758}{\ell - \ell_0} \text{ или } \frac{0,632}{\ell - \ell_0} \text{ кг/м}^2 \cdot \text{мес.}$$

Обратим внимание, что рассчитанные по сути эмпирическими балансовыми методами значения испарения отражают реальную обстановку в отличие от предлагаемых аналитических формул. Комбинируя их между собою и хотя бы условно оценив величину $(\ell - \ell_0)$ -го слоя, получим достаточно убедительные для прогнозов формулы не только испарения, но и конденсации. Однако потребуется учесть, что в аналитической формуле предусматривается плотность парообразной влаги, а балансовые методы требуют приведения к плотности жидкой воды, т. е. следует уменьшить аналитические решения в $\rho_{\text{H}_2\text{O}}|_{\text{T}^{\circ}\text{C}}$ раз. На это же указывают и размерности. Так, согласно [Ситников, 2016], испарение, равное $\rho_{\text{H}_2\text{O}}|_{\text{T}^{\circ}\text{C}} \frac{V_{\text{исп}}}{S_{\text{бас}}}$, где $V_{\text{исп}}$ – объем бассейна, м³; $S_{\text{бас}}$ – площадь водоема, м² и определенное по балансу воды и солей из Восточного водоема Сакского озера для рапы с $\rho_{\text{H}_2\text{O}}|_{\text{T}^{\circ}\text{C}}$, оказалось равным в июне 0,222 м водян. сл./мес., а в июле 0,166 м водян. сл./мес.

Список литературы / References

1. Браун Т. Химия – в центре наук / Браун Т., Лемей Г.Ю. – М.: Мир, 1983. – Ч. 1. – 447 с.; – Ч. 2. – 520 с.
Braun T., Lemey H. Yu., 1983. Chemistry – in the centre of sciences. Moscow: Mir Publishing House, part 1, 447 p., part 2, 520 p. (in Russian).
2. Винников С.Д. Гидрофизика/Винников С.Д., Проскуряков Б.В. – Л.: Гидрометеиздат, 1988. – 248 с.
Vinnikov S.D., Proskuriakov B.V., 1988. Hydrophysics. Leningrad: Hydrometeoizdat, 248 p. (in Russian).
3. Гороновский И.Т. Краткий справочник по химии / Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. – Киев: Наук. думка, 1987. – 829 с.
Horonovsky I.T., Nazarenko Y.P., Nekriach Ye.F., 1987. Quick Reference Handbook of Chemistry. Kiev: Naukova Dumka, 829 p. (in Russian).

$$\text{Отсюда } \frac{V_{\text{исп}}}{S_{\text{бас}}} = \frac{\rho_{\text{п}} \vartheta_{\text{п}}}{(\rho_{\text{H}_2\text{O}})_{\text{P}|_{\text{T}^{\circ}\text{C}}}}$$

Таким образом, с учетом жидкой воды для июня $\frac{\rho_{\text{п}} \cdot \vartheta_{\text{п}}^{\text{июнь}}}{998,2} = \frac{0,416}{998,2(\ell - \ell_0)} = 0,222$ м водян.

сл./мес.; значит, $\ell - \ell_0 = 0,0019$ м или $\frac{0,414}{998,2(\ell - \ell_0)} = 0,222$ водян. сл./мес., т. е. $\ell - \ell_0 = 0,0019$ м,

а для июля $\frac{\rho_{\text{п}} \cdot \vartheta_{\text{п}}^{\text{июль}}}{998,2} = \frac{0,758}{997,24(\ell - \ell_0)} = 0,166$ м водян. сл./мес.;

значит $\ell - \ell_0 = 0,0046$ м или $\frac{0,632}{997,24(\ell - \ell_0)} = 0,1658$ м водян. сл./мес., т. е. $\ell - \ell_0 = 0,0038$ м.

Следовательно, рекомендуемая упрощенная формула имеет вид:

$$V_{\text{исп}} = \frac{P_{\text{экв}}|_{\ell_0, \text{T}^{\circ}\text{C}} - P_{\text{экв}}|_{\ell, \text{T}^{\circ}\text{C}}}{A}$$

Указанные значения являются теми эмпирическими постоянными, которые сделают аналитические формулы достоверными. Пока они рассматриваются, как

$A = \frac{\sigma(\ell - \ell_0)}{4} = 0,0038$ м. Их надежность подтверждается достоверностью многочисленных балансовых расчетов. Поэтому актуальна обработка первичной информации с точки зрения оценки погрешностей исходных параметров.

4. Кондрашов А.П. Новейший справочник необходимых знаний / Кондрашов А.П. Стрелюк Ю.В. – М.: Рипол Классик, 2004. – 764 с.

5. Ситников А.Б. Вопросы миграции веществ в грунтах / Ситников А.Б. – Киев, 2010. – 625 с.

6. Ситников А.Б. Обоснование закономерностей фазового преобразования жидкой и парообразной влаги в системе «грунт–воздух–водоем» / А.Б. Ситников, В.А. Ситникова // Геол. журн. – 2014. – № 3 (348). – С. 104–113.

7. Ситников А.Б. Обоснование закономерностей фазового преобразования жидкой и парообразной влаги в системе «грунт–воздух–водоем» / А.Б. Ситников, В.А. Ситникова // Геол. журн. – 2014. – № 3 (348). – С. 104–113.

8. Ситников А.Б., Ситникова В.А., 2014. The substantiation for the regularities of phase transformation of and vaporous moisturein «soil-air-water

body» system. *Geologichnyy zhurnal*, № 3 (348), p. 104–113 (in Russian).

7. Ситников А.Б. Методика оценки испарения с поверхности рапы Восточного лечебного бассейна Сакского озера на основе баланса масс солей и объемов рассолов / А.Б. Ситников // Геол. журн. – 2016. – № 3 (356). – С. 104-112.

Sitnikov A.B. 2016. The estimation technique for evaporation from the surface of brine at the eastern remedial basin of Saky Lake using the balance of salt masses and salt brine volumes. *Geologichnyy zhurnal*, № 3 (356), p. 104-112 (in Russian).

8. Таблицы физических величин. Справочник / под ред. акад. И.К. Кикоина. – М.: Атомиздат, 1976. – 1008 с.

Tables of physical values. Handbook, 1976. (Ed. academician I.K. Kikoin). Moscow: Atomizdat, 1008 p. (in Russian).

9. Физический энциклопедический словарь / гл. ред. Прохоров А.М. – М.: Сов. энцикл., 1984. – 944 с.

Physical encyclopedic dictionary, 1984. (Editor-in-Chief A.M. Prochorov). Moscow: Sovetskaya Encyclopedia, 944 p. (in Russian).

10. Чабан В.В. Техногенное воздействие на эколого-геологическое состояние водосбора и гидроминеральные ресурсы Сакского озера: дис. ... канд. геол. наук. – Симферополь, 2014. – 231 с.

Chaban V.V., 2014. Technogenic impact on the ecological conditions of watershed and hydro-mineral resources for Saky Lake. Cand. geol. sci., diss. – Simferopol, 231 p. (in Russian).

Статья поступила
23.05.2016