

АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ НАБЛЮДЕНИЙ И МЕТОДЫ РАСЧЕТА ГИДРОФИЗИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ ОКЕАНА

УДК 551.465

DOI: 10.22449/0233-7584-2022-5-481-498

Влияние вариаций ионно-солевого состава вод на точность измерений солености

Н. Ю. Андрулионис , П. О. Завьялов, А. С. Ижицкий

Институт океанологии им. П. П. Шишова РАН, Москва, Россия
 *natalya@ocean.ru*

Поступила в редакцию 29.03.2022, одобрена после рецензирования 30.04.2022;
принята к публикации 25.06.2022.

Аннотация

Цель. Работа посвящена оценке влияния вариаций основного ионно-солевого состава на точность определения солености вод внутренних морей и морских акваторий. Главной целью исследования являлась оценка репрезентативности результатов стандартных в океанологической практике *CTD*-измерений солености для районов, в которых ионно-солевой состав морской воды имеет отличия от океанского.

Методы и результаты. Значения солености морских вод, отобранных в экспедициях 2014–2021 гг. в Черном море и Керченском проливе, а также в Карском и Каспийском морях, были получены четырьмя различными способами: 1) измерениями *CTD*-зондом на основе электропроводности (практическая соленость); 2) расчетом по уравнению состояния *TEOS-10* на основе измерений плотности с учетом региональной поправки для районов исследований (абсолютная соленость); 3) расчетом по хлорности с использованием эмпирических зависимостей для соответствующих водоемов; 4) прямым расчетом на основе суммы компонентов основного состава. Различия между суммой основных ионов и соленостью, полученной по электропроводности, составили для прибрежных зон Черного моря, в том числе Керченского пролива, в среднем около 3 %, для Карского моря они варьировались в пределах 0–3 % в зависимости от местоположения станций, а для Каспийского моря (в районе устья р. Урал) различия составили до 52 %.

Выводы. Различия в соотношениях главных ионов в химическом составе вод исследуемых акваторий и водоемов существенно влияют на точность определения солености стандартным океанографическим оборудованием. Предположительно, на вариации основного ионного состава, особенно в поверхностном слое в прибрежной части моря, в большой степени влияет материковый пресноводный сток. Неучет изменчивости ионного состава приводит к ошибкам во время измерений физических параметров при традиционных *CTD*-зондированиях.

Ключевые слова: определение солености, соленость, ионный состав, химический состав, компонентный состав, плотность морской воды, морская вода, потенциометрическое титрование, Черное море, Керченский пролив, Каспийское море, Карское море

Благодарности: исследования были выполнены при поддержке Российского научного фонда, грант 21-17-00191. Авторы выражают благодарность всем участникам экспедиций 2014–2021 гг., данные которых используются в работе.

Для цитирования: Андрулионис Н. Ю., Завьялов П. О., Ижицкий А. С. Влияние вариаций ионно-солевого состава вод на точность измерений солености // Морской гидрофизический журнал. 2022. Т. 38, № 5. С. 481–498. doi:10.22449/0233-7584-2022-5-481-498

© Андрулионис Н. Ю., Завьялов П. О., Ижицкий А. С., 2022

Effect of Variations in the Ion-Salt Water Composition on the Accuracy of Salinity Measurements

N. Yu. Andrulionis , P. O. Zavialov, A. S. Izhitskiy

P. P. Shirshov Institute of Oceanology, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

 *natalya@ocean.ru*

Abstract

Purpose. The work is aimed at assessing the effect of variations in the major ion-salt composition on the accuracy of determining water salinity in the inland seas and other seawater areas. The main goal of the study is to assess the representativeness of the results of the *CTD* salinity measurements (standard in oceanological practice) for the areas where the ion-salt seawater composition differs from that of the ocean.

Methods and Results. Salinity values of the seawater samples collected in the expeditions in the Black Sea and the Kerch Strait, and also in the Kara and Caspian seas in 2014–2021, were obtained in four different ways: 1) measurements with a *CTD*-probe based on electrical conductivity (practical salinity); 2) based on the measured density values, calculation by the *TEOS-10* equation of state with due regard for the regional correction for the areas under study (absolute salinity); 3) calculation by chlorine content using empirical dependencies for the corresponding water basins; 4) direct calculation based on a sum of components of the major ionic composition (similar to chemical determination in a laboratory).

Conclusions. Differences in the ratios of the main ions in the water chemical compositions of the water areas and basins under study significantly affect the accuracy of salinity determination by standard oceanographic equipment. The variations in the major ionic composition, especially in the surface layer of the sea coastal part, are assumed to be largely influenced by the continental freshwater runoff. The ionic composition variability, having been not taken into account, leads to the errors in the measurements of physical parameters at traditional *CTD*-probing.

Keywords: determination of salinity, salinity, ionic composition, chemical composition, component composition, density of seawater, seawater, potentiometric titration, Black Sea, Kerch Strait, Caspian Sea, Kara Sea

Acknowledgments: the research was supported by the Russian Science Foundation, grant No. 21-17-00191. The authors are grateful to all the participants of the expeditions in 2014–2021, the data obtained were used in the study.

For citation: Andrulionis, N.Yu., Zavialov, P.O. and Izhitskiy, A.S., 2022. Effect of Variations in the Ion-Salt Water Composition on the Accuracy of Salinity Measurements. *Physical Oceanography*, 29(5), pp. 463-479. doi:10.22449/1573-160X-2022-5-463-479

1. Введение

Попытки определения солености морской воды предпринимались с древних времен и приобрели более или менее количественные формы начиная уже с XVII в. ¹. Соленость определяется как масса растворенных в 1 кг морской воды минеральных веществ. Однако таких веществ множество, поэтому точно измерить их суммарное содержание в составе каждой пробы морской воды на практике трудно [1]. К началу XIX в. стало известно, что относительное содержание главных солевых составляющих морской воды в океане с довольно высокой (но, как впоследствии выяснилось, не абсолютной) точностью посто-

¹ Основы аналитической химии. В 2 кн. Кн. 1. Общие вопросы. Методы разделения : Учебник для ВУЗов / Под. ред. Ю. А. Золотова. М. : Высшая школа, 2002. 351 с.

янно (принцип постоянных пропорций, или закон Дитмара), поэтому достаточно определить содержание какого-либо одного элемента, чтобы вычислить полную соленость. Наиболее удобным для измерения параметром стала концентрация хлоридов, или хлорность [2]. Хлорность измеряли с помощью прямого титрования, а затем преобразовывали в соленость с помощью простой линейной функции ². В настоящее время используется усовершенствованное соотношение для океанической воды [3], а также применяются и его региональные варианты, например для вод Каспийского [4, 5] и Черного моря [6].

С начала 1980-х гг. измерения солености выполняются главным образом с помощью *CTD*- (*conductivity, temperature, depth*) зондов и основываются на электропроводности, точнее, на отношении электрической проводимости морской воды к проводимости специального эталонного образца ³ (*IAPSO Standard Seawater*), который отбирают с поверхности в определенном районе Атлантического океана [2]. Значения электропроводности морской воды при фиксированном ионно-солевом составе полностью определяются соленостью, температурой и давлением. Зависимость плотности от температуры, солености и давления определяется уравнением состояния *EOS-80* (*UC-80*).

В 2010 г. было принято новое международное термодинамическое уравнение состояния морской воды *TEOS-10* [7], связывающее плотность морской воды с ее температурой, абсолютной соленостью и давлением. Это уравнение при известной плотности может использоваться для высокоточного определения солености, при этом потребуется специальное денсиметрическое оборудование для независимого измерения плотности.

Наиболее надежные значения солености могут быть получены на основе прямых лабораторных химических определений концентраций основных ионных компонентов морской воды [8] как сумма основных ионов. Для некоторых соленых водоемов, таких как, например, Аральское море ⁴ [9–12], Каспийское море [13], и других акваторий этот способ является по существу единственно возможным для корректного определения значений солености. Но определение солености по сумме основных ионов – достаточно трудоемкий процесс, требующий к тому же лабораторных условий и оборудования.

Опираясь как на натурные *CTD*-зондирования, так и на лабораторные исследования ионно-солевого состава и плотности отобранных в экспедициях проб, авторы предлагаемой работы поставили перед собой задачу количественно проанализировать отклонения друг от друга значений солености, полученных всеми перечисленными выше способами. Главной целью исследования являлась оценка репрезентативности результатов стандартных в океанологической практике *CTD*-измерений солености для районов, в которых ионно-солевой состав морской воды имеет отличия от «канонического» океанского. При написании статьи использовались материалы диссертации ⁵.

² Алекин О. А., Ляхин Ю. И. Химия океана : Учебное пособие для вузов по специальности «Океанология». Л. : Гидрометеоздат, 1984. 343 с.

³ URL: <https://osil.com/salinity-measurement-standards/> (дата обращения: 09.09.2022).

⁴ Блинов Л. К. Гидрохимия Аральского моря. Л. : Гидрометеоздат, 1956. 232 с.

⁵ Андрулионис Н. Ю. Ионно-солевой состав вод морских акваторий и внутренних водоемов и его влияние на их гидрофизические характеристики : дисс. ... канд. геогр. наук. М., 2022. 140 с.

2. Материалы и методы

Образцы воды с поверхности Черного моря были получены в ходе прибрежных экспедиций в 2014–2021 гг. (рис. 1, табл. 1).

Образцы воды из Карского моря были получены в экспедиции НИС «Академик Мстислав Келдыш» (рейс № 73) в 2018 г. Пробы были отобраны с поверхности в пяти районах моря: к западу от п-ова Ямал на расстоянии около 160 км от берега, у о. Белый – около 60 км от берега, у о. Шокальского – около 120 км от берега, а также между п-овом Таймыр (60 км от берега) и о-вами Арктического института (70 км от берега) (рис. 2).

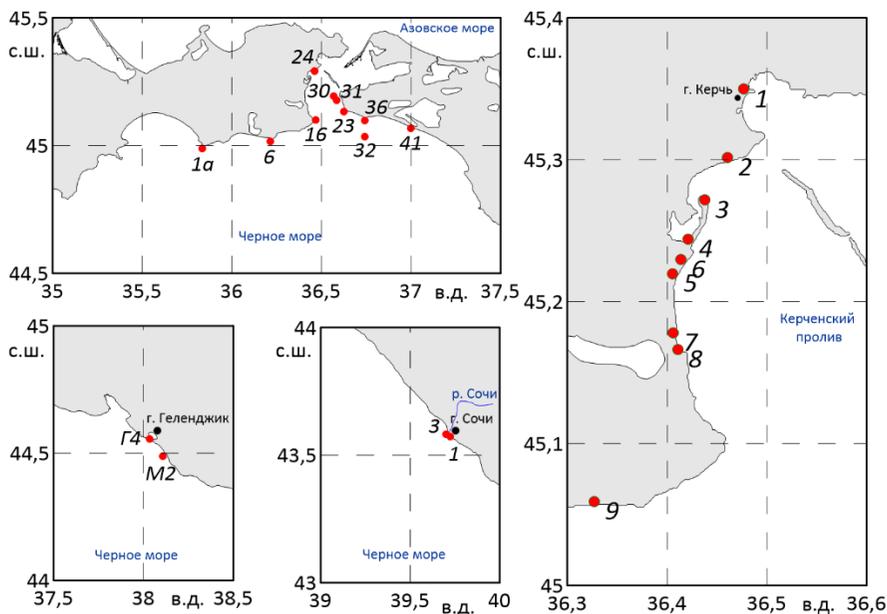


Рис. 1. Расположение станций отбора проб на Черном море (2014–2021 гг.)

Fig. 1. Location of sampling stations in the Black Sea (2014–2021)

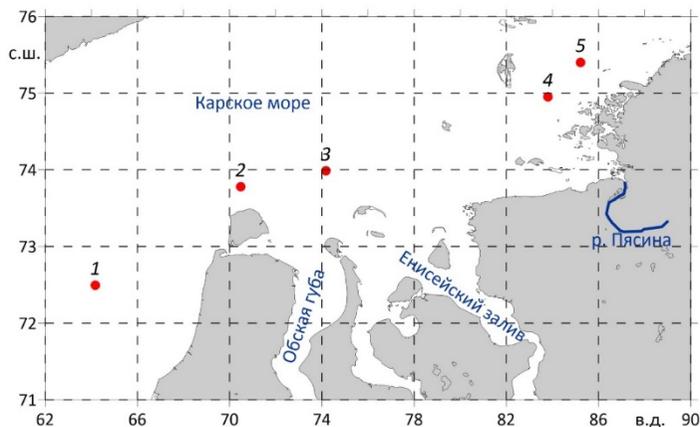


Рис. 2. Расположение станций отбора проб в Карском море (2018 г.)

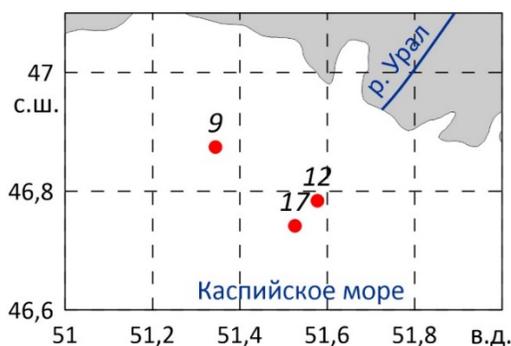
Fig. 2. Location of sampling stations in the Kara Sea (2018)

Т а б л и ц а 1
Table 1

Координаты местоположения, названия станций и даты отбора проб воды
Location coordinates, names of the stations and water sampling dates

Место отбора проб / Location of sampling	Дата отбора проб / Date of sampling	Номер станции / Station number	Координаты станций / Station coordinates		
			° с. ш. / ° N	° в. д. / ° E	
Карское море / Kara Sea	С 25 по 26 сен- тября 2018 г. / September 25–26, 2018	1	72,494444	64,170000	
		2	73,776667	70,476111	
		3	73,984722	74,174167	
		4	74,951111	83,805556	
		5	75,401111	85,222220	
Черное море от Феодо- сийского залива до Кер- ченского пролива / Black Sea, from the Feodosiya Bay to the Kerch Strait	01 мая 2019 г. / May 1, 2019	1a	44,987528	35,835806	
		6	45,012694	36,209528	
		24	45,291056	36,461444	
		31	45,183333	36,592972	
Керченский пролив / Kerch Strait	С 01 по 08 сен- тября 2019 г. / September 1–8, 2019	12	45,071708	36,461732	
		17	45,103928	36,482090	
		20	45,119100	36,555908	
		23	45,135783	36,623403	
		24	45,288658	36,457697	
		28	45,223365	36,535535	
		31	45,182142	36,589330	
		01 июля 2020 г. / July 1, 2020	6	45,016460	36,215190
	16		45,100560	36,468800	
	23		45,132810	36,623840	
	24		45,291690	36,460600	
	30		45,193770	36,567890	
	31		45,178270	36,583490	
	32		45,034790	36,740890	
	36		45,099130	36,741730	
	С 15 по 16 де- кабря 2021 г. / December 15–16, 2021	41	45,066560	36,998340	
		1	45,349800	36,476900	
		2	45,301800	36,460700	
		3	45,271700	36,437500	
		4	45,244200	36,421200	
		5	45,219800	36,405700	
		6	45,229700	36,413600	
		7	45,178100	36,405900	
	Черное море, устье р. Сочи / Black Sea, river Sochi estuary	27 мая 2014 г. / May 27, 2014	8	45,166400	36,410700
			9	45,059200	36,327143
	Черное море, устье р. Сочи / Black Sea, river Sochi estuary	27 мая 2014 г. / May 27, 2014	1	43,573000	39,722000
			3	43,583000	39,699000
	Черное море, Геленджик- ская бухта / Black Sea, the Gelendzhik Bay	01 октября 2020 г. / October 1, 2020	M2	44,498883	38,125930
G4			44,569766	38,033283	
Каспийское море, устье р. Урал / Caspian Sea, river Ural estuary	11–12 апреля 2016 г., 14–17 апреля 2017 г. / April 11–12, 2016, April 14–17, 2017	9	46,874490	51,344090	
		12	46,784050	51,577190	
		17	46,741570	51,525490	

Образцы воды с поверхности Каспийского моря в районе устья р. Урал (Жайык) были получены в ходе прибрежных экспедиций в 2016 и 2017 гг. (рис. 3).



Р и с. 3. Расположение станций отбора проб воды в Каспийском море (2016 и 2017 гг.)
Fig. 3. Location of water sampling stations in the Caspian Sea (2016 and 2017)

Образцы воды помещали в пластиковые бутылки объемом 1 или 1,5 л, которые предварительно ополаскивали водой из отбираемой пробы, герметично упаковывали и доставляли в лабораторию для последующего анализа. После определения общей щелочности и общего растворенного неорганического углерода согласно методике, описанной в источниках ⁶ [14], пробы фильтровали через мембранный фильтр *GF/F Whatman* 0,7 мкм для удаления минеральной и органической взвеси и помещали в стеклянные емкости объемом 100–250 мл. Для приготовления растворов реактивов и разбавления проб использовали деионизированную воду (электропроводность < 0,2 мкСм/см), которую получали с помощью лабораторного деионизатора. Реакцию среды растворов во время анализа контролировали с помощью комбинированного рН-электрода *Metrohm*. Массу анализируемой пробы измеряли взвешиванием на лабораторных аналитических весах *OHAUS* первого класса точности с погрешностью 0,001 г.

Измерения плотности воды исследуемых образцов проводили с помощью прецизионного плотномера *Anton Paar DMA 5000M*. Погрешность измерения плотности воды ⁷ составляла $\pm 10^{-5}$ г/см³. Плотность образцов измеряли при температуре от 1 до 29 °С при атмосферном давлении. Перед началом работ измерительную ячейку промывали этиловым спиртом в концентрации 95 % и деионизированной водой. Для каждой пробы проводили 3–4 измерения. За результат принимали среднее значение. Максимальные среднеквадратичные отклонения плотности образца составили для Черного моря 0,3 кг/м³, для Карского – 0,2 кг/м³, для Каспийского – 0,02 кг/м³.

Значения солёности определялись несколькими способами. Практическую солёность (*SP*) одновременно с отбором проб измеряли непосредственно в ходе

⁶ РД 52.10.743-2010. Общая щелочность морской воды. Методика измерений титриметрическим методом. Введ. 2011-07-01. М. : ФГУ ГОИН. 2010. 20 с. ; РД 52.10.243-92. Руководство по химическому анализу морских вод. СПб. : Гидрометеоздат, 1993. 264 с.

⁷ Руководство по эксплуатации DMA 4100 M, DMA 4500 M, DMA 5000 M. Грац, Австрия : Anton Paar GmbH, 2010. 135 стр.

экспедиций, используя CTD-зонды *CastAway* (*SonTek*, США), *Rinko* (*JFE Advantech*, Япония), *SBE 19plus* (*Sea-Bird*, США). Расчет солёности по уравнению *TEOS-10* на основе измерений плотности плотномером *Anton Paar DMA 5000M* производили с помощью программного обеспечения *MATLAB* с установленным пакетом *GSW Oceanographic Toolbox*⁸, который рекомендован разработчиками *TEOS-10*. Для определения солёности морской воды с использованием значений хлорности применялись уравнения, разработанные как для океанической воды [8], так и для вод Черного [6], Карского [3], Каспийского [4, 5] морей. Значение хлорности получили классическим способом титрования (метод Мора), а именно осаждением галогенов нитратом серебра⁹ [2]. Для определения солёности вод как суммы главных ионов (далее – *SS*) суммировали полученные концентрации компонентов основного состава. Для определения концентраций компонентов основного ионного состава вод исследуемых водоемов применялся автоматический потенциометрический титратор *Metrohm 905 Titrando* (Швейцария), который комплектуется индикаторными электродами. Более подробно характеристики прибора и методические особенности его применения изложены в нашей статье [10].

Для контроля точности измерений аналогичные определения концентраций основных ионов и плотности проводились также на образцах стандартной морской воды *IAPSO* с общей практической солёностью 34,993 ЕПС, специально предназначенных для калибровки приборов и верификации измерений солёности. Максимальное отклонение между определением солёности суммой ионов и абсолютной солёностью морской воды из работы [3] составило 0,08 г/кг.

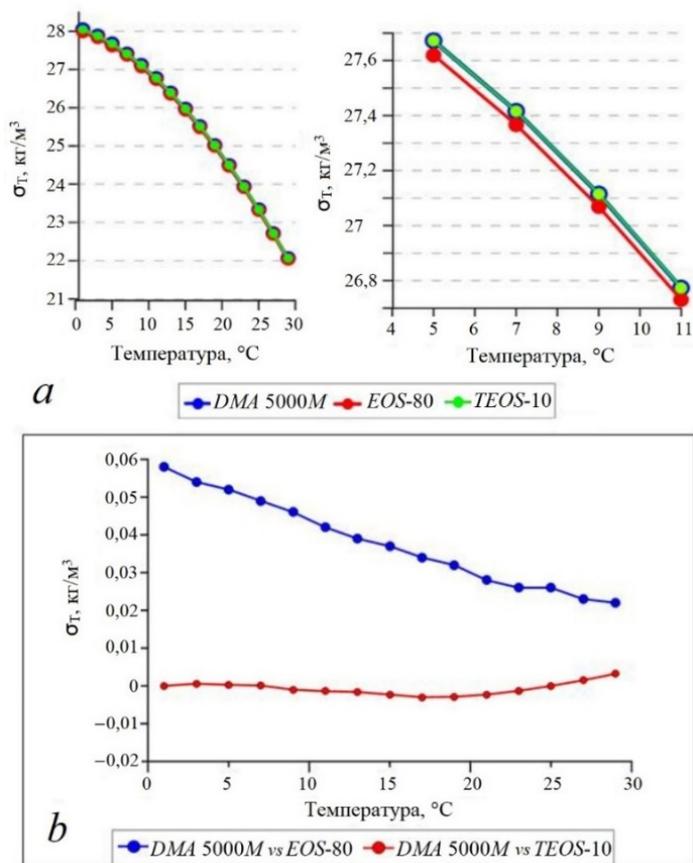
Концентрацию ионов натрия определяли как разницу между суммой анионов и катионов в моль-эквивалентах. Этот способ дает хорошие результаты в случае, если все остальные ионы определены с достаточно высокой точностью¹⁰ [8]. Для верификации точности данного метода в лаборатории Испытательного центра МГУ были выполнены контрольные определения концентрации ионов натрия способом атомно-эмиссионной спектроскопии в соответствии с ГОСТ Р 57165-2016. Максимальная разница между средним расчетным значением концентрации ионов натрия и осредненными данными измерений составила 0,2 г/кг для образца воды из Керченского пролива.

Плотность СМВ определяли в диапазоне температур от 1 до 29 °С и сравнивали полученные значения с рассчитанными по формулам *TEOS-10* и *EOS-80* для того, чтобы оценить невязку при определении плотности двумя способами и, следовательно, точность работы прибора (рис. 4). Отклонения значений плотности СМВ, рассчитанных по *EOS-80*, от значений, полученных с помощью плотномера, составили в среднем 0,2 %, а при расчете по *TEOS-10* – в среднем 0,003 % от значений, выданных плотномером. Это еще раз указывает на предпочтительность использования нового уравнения состояния *TEOS-10* для гидрофизических исследований в морской воде. Плотность (σ_t , кг/м³) на рис. 4 определяется по формуле $\sigma_t = \rho \cdot 1000 - 1000$, где ρ – плотность воды, г/см³.

⁸ URL: <https://www.teos-10.org/software.htm> (дата обращения: 08.09.2022).

⁹ Методы анализа рассолов и солей. Издание 3-е. М.; Л.: Химия, 1965. 399 с.

¹⁰ Резников А. А., Муликовская Е. П., Соколов И. Ю. Методы анализа природных вод. Изд. 3-е переработ. и доп. М.: Недра, 1970. 488 с.



Р и с. 4. Плотность СМВ, полученная тремя способами: прямым измерением с помощью плотнoмера (*DMA 5000M*), рассчитанная по солёности, определенной по электропроводности с помощью *EOS-80*, и рассчитанная по солёности с помощью *TEOS-10* (*a*); отклонения значений плотности СМВ, рассчитанных по *EOS-80* и *TEOS-10*, от значений, полученных с помощью плотнoмера (*DMA 5000M*) (*b*)

Fig. 4. SSW density obtained in three ways: direct measurement using a density meter (*DMA 5000M*), calculation by salinity determined from electrical conductivity using *EOS-80*, and calculation by salinity using *TEOS-10* (*a*); deviations of the SSW density values calculated by *EOS-80* and *TEOS-10*, from the those obtained using a density meter (*DMA 5000M*) (*b*)

3. Результаты

3.1. Карское море

Характер пространственных распределений солёности по акватории Карского моря в связи с распространением опресненных вод плуомов рек Обь, Енисей и других обсуждался во многих работах (например, работы [15–18]). Солёность исследованных образцов воды Карского моря находилась в пределах от 14 до 31 г/кг. Отклонения значений солёности, полученных по электропроводности при *CTD*-зондированиях, от значений, полученных как сумма основных ионов (ΔS), по хлорности (ΔS_{Cl}) и по уравнению *TEOS-10* на основе прямых лабораторных измерений плотности (ΔST) приведены в табл. 2.

Таблица 2
Table 2

Отклонения значений солености, полученных по электропроводности при CTD-зондированиях, от значений, полученных как сумма основных ионов (ΔS), по хлорности (ΔS_{Cl}) и по уравнению TEOS-10 на основе прямых лабораторных измерений плотности (ΔST), для образцов воды Карского моря
Deviations of the salinity values obtained by electrical conductivity during CTD-soundings, from the values resulted as a sum of the main ions (ΔS), by chlorine content (ΔS_{Cl}) and by the TEOS-10 equation based on direct laboratory density (ΔST) measurements for the water samples from the Kara Sea

Параметр / Parameter	Станция / Station				
	1	2	3	4	5
ΔS	3,0	1,4	2,2	0,0	0,8
ΔS_{Cl}	2,4	1,2	1,4	1,7	0,2
ΔST	1,0	0,6	0,2	1,5	1,1

Примечание: значения ΔS , ΔS_{Cl} и ΔST представлены в % от общей солености образца по массе.
 Note: the ΔS , ΔS_{Cl} and ΔST values are presented as a percentage of the sample total salinity (by weight).

Из табл. 2 видно, что отклонения значений солености, полученных по электропроводности, от значений, полученных другими способами, составляют для исследованных образцов от 0 до 3,0 %.

Соотношения основных ионов в исследованных образцах воды Карского моря отличались от «канонического» океанского ионного состава, т. е. аналогичных соотношений для СМВ (рис. 5).

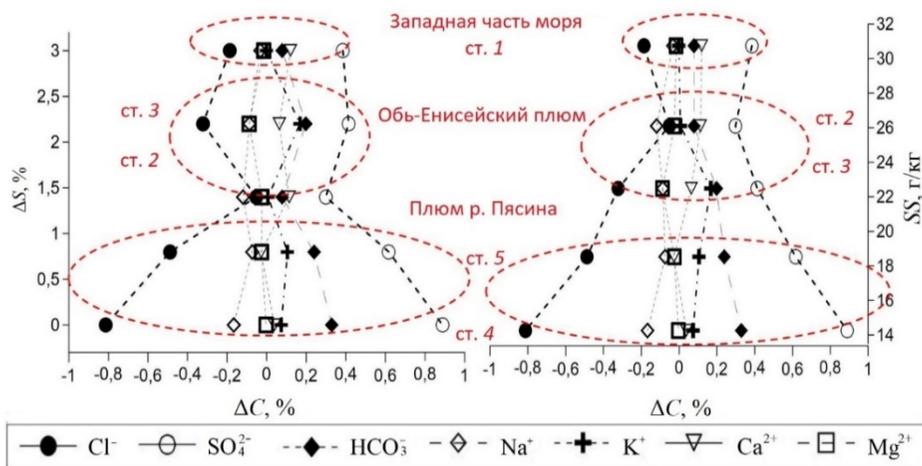


Рис. 5. Отклонения (в процентах по массе) содержания компонентов основного состава в исследуемых образцах от их содержания в СМВ и взаимосвязь этих отклонений с соленостью и ΔS , а также с местоположением станции отбора пробы

Fig. 5. Deviations (in percent by weight) of the content of major composition components in the studied samples from their content in SSW, and the relationship of these deviations with salinity and ΔS , as well as with the location of a sampling station

Наблюдается также взаимосвязь этих отклонений с местоположением станции отбора пробы. Хорошо видно, что, во-первых, отклонения состава от океанского (ΔC) наиболее ярко проявляются в водах низкой солёности, опреснённых материковым стоком, и, во-вторых, эти отклонения выражаются прежде всего в повышенном содержании сульфат-иона и пониженном содержании иона хлора.

По полученным нами данным, содержание ионов SO_4^{2-} (как и гидрокарбонатного иона HCO_3^-) во всех пробах из Карского моря было выше, чем в СМВ. В образцах со ст. 1–3 и 5 соотношение SO_4^{2-}/Cl^- (равное 0,14 для СМВ) составляло более 0,15, а на ст. 4 – более 0,16, то есть отличия от состава СМВ по этому показателю превышали 13 %.

Что касается относительных концентраций других основных ионов, то их отклонения от состава СМВ были менее значительными, хотя тоже определяемыми. Так, содержание Ca^{2+} в пробах со ст. 3–5 оказалось на 0,1–0,2 % выше, чем в СМВ, а в пробах со ст. 1 и 2 оно приблизительно соответствовало содержанию в СМВ. Содержание K^+ было выше в образцах со ст. 1–3 на 0,1 %, чем в СМВ, а на ст. 4 и 5 соответствовало СМВ. Содержание Na^+ во всех пробах было ниже в среднем на 0,1 %, чем в СМВ, а содержание Mg^{2+} почти не отличалось от его содержания в СМВ.

Таким образом, исследования показали, что измерения солёности с помощью *CTD*-зондирований в Карском море могут приводить к ошибкам до 3 % (несколько десятых ЕПС). Особенности основного ионно-солевого состава Карского моря выражаются прежде всего в содержании сульфат-ионов, повышенная концентрация которых (по отношению к ионам хлора) отмечается в районах влияния материкового стока. На геохимическом барьере река – море возникают обменные процессы, приводящие к трансформации стока растворённых элементов в сорбированном комплексе пресноводного терригенного материала, подробно описанные в работе [19]. Из этой работы известно, что при проникновении терригенных веществ в морскую среду происходит ионообменная трансформация стока растворённых веществ. Результаты экспериментальных данных показали, что фактическое поступление Ca^{2+} в океан с речным стоком возрастает на 8,3–8,7 % в процессе десорбции ионов с твёрдых веществ, а поступление Na^+ , K^+ и Mg^{2+} , наоборот, снижается на 14,0–14,6; 22,2–23,3 и 3,0–3,2 % от их выноса в составе водного речного стока. Оценки показали, что растворение 1 мг-экв Ca^{2+} из терригенного материала сопровождается поглощением из морской воды около 0,72, 0,13 и 0,15 мг-экв Na^+ , K^+ и Mg^{2+} . Ионообменные процессы влияют также на увеличение в стоке содержания растворённых форм микроэлементов, таких как Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Tl^+ , Ba^{2+} и NH_4^+ , и уменьшение содержания Pb^{2+} , Cs^+ .

3.2. Черное море и Керченский пролив

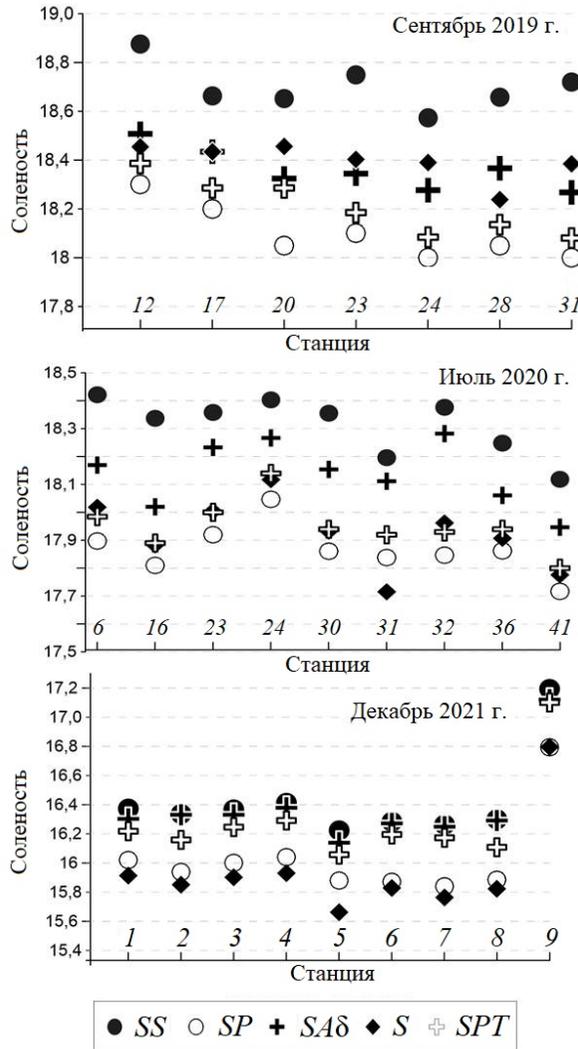
Поскольку доля пресноводного стока в водном балансе Черного моря значительно больше, чем в целом по океану, средняя солёность на поверхности Черного моря (17,85 ЕПС) почти вдвое ниже, чем солёность поверхностных вод Мирового океана. Практическая солёность, осреднённая по всему объёму Черного моря, составляет 21,96 ЕПС, в слое 0–300 м – 20,26 ЕПС, в слое глубже 2000 м – 22,26 ЕПС [18]. Отклонения значений солёности черноморской воды, определённые различными способами, от значений солёности, определённых с помощью *CTD*-зонда, представлены в табл. 3.

Таблица 3
Table 3

Отклонения значений солёности, полученных по электропроводности при CTD-зондированиях от значений, полученных как сумма основных ионов (ΔS), по хлорности (ΔS_{Cl}) и по уравнению TEOS-10 на основе прямых лабораторных измерений плотности (ΔST) для образцов воды Черного моря и Керченского пролива и по уравнению TEOS-10 equation based on direct laboratory density measurements (ΔST) for the water samples from the Black Sea and the Kerch Strait

Параметр / Parameter	Номер станции / Station number														Среднее значение / Mean value	Среднеквадратичное отклонение / RMS deviation															
	1	1a	2	3	4	5	6	7	8	9	12	16	17	20			23	24	28	30	31	32	36	41	M2	G4					
<i>Керченский пролив, май 2019 / 1. Kerch Strait, May, 2019</i>																															
ΔS	-	3,02	-	-	-	3,02	-	-	-	-	3,05	-	-	-	-	3,02	-	-	-	2,69	-	-	-	-	-	2,98	0,20				
ΔS_{Cl}	-	0,17	-	-	-	0,17	-	-	-	-	0,84	-	-	-	-	0,17	-	-	-	0,20	-	-	-	-	-	0,20	0,22				
ΔST	-	1,12	-	-	-	1,12	-	-	-	-	1,14	-	-	-	-	1,12	-	-	-	1,55	-	-	-	-	-	1,48	0,70				
<i>Керченский пролив, сентябрь 2019 / 2. Kerch Strait, September, 2019</i>																															
ΔS	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,48	3,23	3,46	3,09	3,25	-	-	-	-	-	-	3,20	0,38			
ΔS_{Cl}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,27	2,21	1,64	2,12	1,03	-	-	-	-	-	-	1,60	0,52			
ΔST	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,29	1,52	1,35	1,53	1,76	-	-	-	-	-	-	1,44	0,18			
<i>Керченский пролив, июль 2020 / 3. Kerch Strait, July, 2020</i>																															
ΔS	-	-	-	-	-	2,85	-	-	-	-	-	2,87	-	-	-	2,39	1,94	-	-	2,70	1,97	2,88	2,12	2,22	-	-	2,44	0,37			
ΔS_{Cl}	-	-	-	-	-	0,67	-	-	-	-	-	0,41	-	-	-	0,47	0,39	-	-	0,40	-0,69	0,65	0,25	0,33	-	-	0,32	0,38			
ΔST	-	-	-	-	-	1,48	-	-	-	-	-	1,14	-	-	-	1,70	1,20	-	-	1,60	1,50	2,37	1,09	1,27	-	-	1,48	0,37			
<i>Керченский пролив, декабрь 2021 / 4. Kerch Strait, December, 2021</i>																															
ΔS	2,10	-	2,70	2,20	2,30	2,50	2,40	2,60	2,40	2,47	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,47	0,18		
ΔS_{Cl}	0,80	-	-0,33	0,98	0,43	1,30	0,68	0,58	0,41	-0,01	0,54	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,54	0,47		
ΔST	1,61	-	3,26	1,67	2,31	1,70	2,07	2,41	2,48	1,90	2,16	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,16	0,50		
<i>Устье р. Сухи, май 2014 / 5. Estuary of river Sochi, May, 2014</i>																															
ΔS	2,49	-	-	-	-	4,50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3,50	1,01		
ΔS_{Cl}	1,39	-	-	-	-	1,43	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,41	0,02		
ΔST	3,13	-	-	-	-	1,23	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,18	0,95		
<i>Геленджикская бухта, сентябрь 2020 / Gelendzhik Bay, September, 2020</i>																															
ΔS	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3,57	3,00	3,29	0,29
ΔS_{Cl}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3,31	3,11	3,21	0,10
ΔST	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,69	1,40	1,54	0,14

Примечание: значения ΔS , ΔS_{Cl} и ΔST представлены в % от общей солёности образца по массе.
Note: the ΔS , ΔS_{Cl} and ΔST values are presented as a percentage of the sample total salinity (by weight).



Р и с. 6. Значения солености образцов воды из Керченского пролива (2019–2021 гг.), полученные различными способами: как сумма главных ионов (*SS*), путем пересчета электропроводности (*SP*), по уравнению *TEOS-10* (*SA* – абсолютная соленость, учитывающая региональную поправку (*SAδ*) к *SP*, и *SPT* – практическая соленость образца, рассчитанная по плотности [7]), по хлорности с помощью соотношения из работы [6] (*S*)

F i g. 6. Salinity values of the water samples from the Kerch Strait (2019–2021) obtained in different ways: summing of principal ions (*SS*), recalculating the electrical conductivity (*SP*), using the *TEOS-10* equation (*SA* is the absolute salinity which takes into account the regional correction (*SAδ*) to *SP*, and *SPT* is the practical salinity of a sample calculated by density [7]) and by chlorine content using the ratio (*S*) from [6]

Значения солености образцов воды из Керченского пролива, полученные различными способами в 2019–2021 гг., представлены на рис. 6.

Аналогичные исследования были выполнены для образцов воды, отобранных вблизи устья р. Сочи в мае 2014 г., во время перехода из Феодосийского

залива в Керченский пролив в мае 2019 г., а также из Геленджикской бухты в октябре 2020 г.

Наиболее высокие значения отклонений по всем районам отмечены для ΔS , то есть разницы между данными *CTD*-зондирований и суммой ионов (до 3,5 %, или 0,6 г/кг, вблизи устья р. Сочи в период весеннего половодья). Наименьшие значения ΔS (2,44 %, или 0,5 г/кг) соответствуют июльским измерениям в Керченском проливе. Расчеты солёности по хлорности и по уравнению *TEOS-10* на основе измерений плотности дают несколько лучшее совпадение с *CTD*-измерениями, однако и для них отмечаются существенные невязки (до 2 % и более). В целом определение *SAб* по уравнению *TEOS-10* показало результаты, наиболее близкие к *SS*, – особенно хорошо это видно на примере образцов из Керченского пролива.

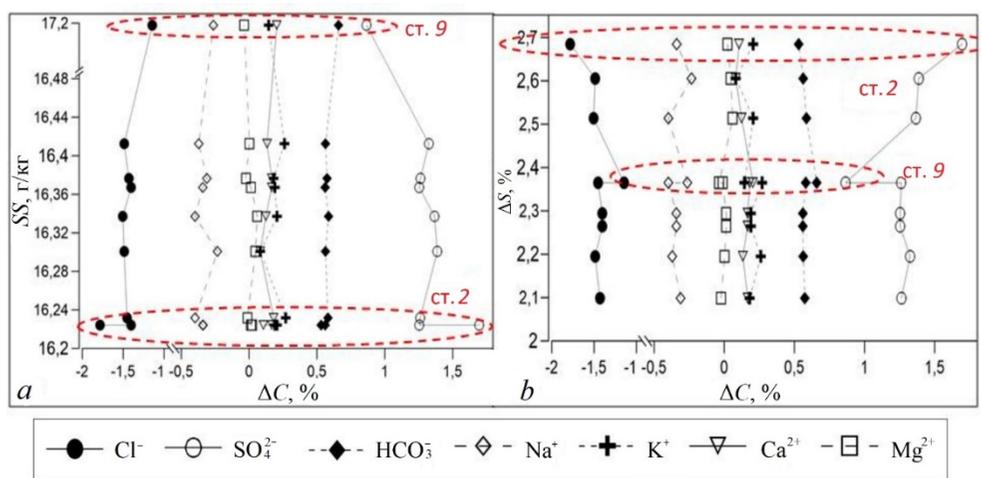


Рис. 7. Отклонения содержания главных ионов в составах исследуемых образцов вод Керченского пролива в декабре 2021 г. от их содержания в СМВ и взаимосвязь этих отклонений с *SS* (а) и ΔS (б)

Fig. 7. Deviations in the content of major ions in the compositions of the studied water samples taken in the Kerch Strait (December, 2021) from their content in SSW, and the relationship of these deviations with *SS* (а) and ΔS (б)

На рис. 7 представлены графики содержания компонентов основного состава в образцах вод Керченского пролива различной солёности, отобранных в декабре 2021 г., и связанных с этим отклонений ΔS . Видно, что максимальные отклонения ионно-солевого состава от океанского отмечены на ст. 2, воды в районе которой были в наибольшей степени среди всех станций опреснены водами Азовского моря. На этой же станции были максимальными и ошибки *CTD*-измерений солёности ΔS (по отношению к значениям солёности, рассчитанным по сумме солей), достигавшие здесь 2,7 %. Наоборот, на ст. 9 в воде, характеризовавшейся наиболее высокой солёностью и, следовательно, наименьшей долей пресноводного стока, отличия ионного состава от состава СМВ были наименьшими. Как и для проанализированных проб Карского моря, отличия ионно-солевого состава от океанского в районах влияния материкового стока проявляются и в Керченском проливе прежде всего в увеличении

сульфатно-хлоридного соотношения, а также (в меньшей степени) в пониженном содержании Na^+ и повышенном K^+ и HCO_3^- . Процессы трансформации стока растворенных элементов под влиянием обменных процессов в сорбированном комплексе пресноводного терригенного материала на геохимическом барьере река – море описаны в работе [19].

3.3. Каспийское море

Каспийское море представляет собой не связанный с Мировым океаном внутренний водоем, поэтому соотношения основных ионов в его водах наиболее сильно отличаются от их соотношений в СМВ. К тому же ионный состав вод моря неодинаков в разных его районах из-за сильного влияния речного стока [13]. В связи с этим корректное измерение солёности в Каспийском море представляет значительные сложности.

На рис. 8 представлены отклонения основных компонентов ионно-солевого состава воды Каспийского моря на приустьевом взморье р. Урал (Жайык) от состава СМВ вместе с соответствующими значениями солёности, рассчитанными как сумма ионов, а на рис. 9 – значения солёности образцов воды из района устьевого взморья р. Урал Каспийского моря, полученные различными способами, в том числе рассчитанные по ранее опубликованным специальным региональным формулам для определения солёности вод Каспийского моря по хлорности (S) [4] и по плотности ($S\rho$) [5]. Последняя формула имеет вид

$$(\rho - \rho_0) / S = 0,924 \pm 0,00015,$$

где ρ – плотность образца Каспийской воды; ρ_0 – плотность дистиллированной воды.

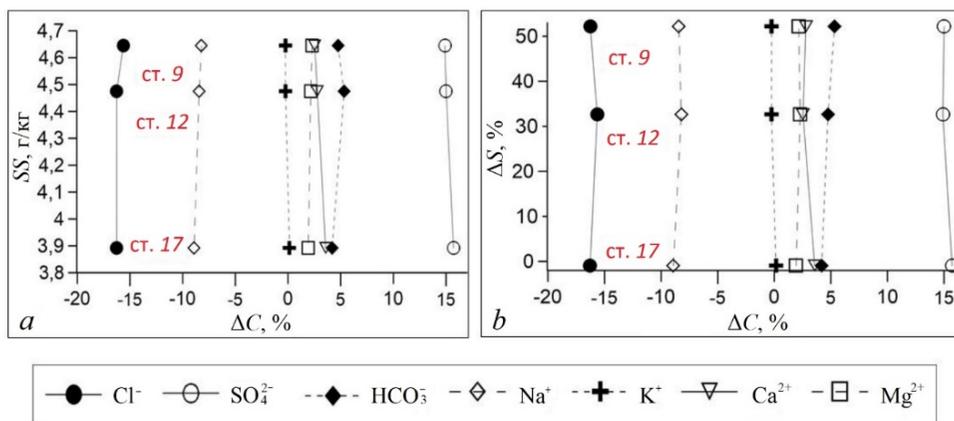


Рис. 8. Отклонения содержания ионов основного состава в исследованных образцах вод Каспийского моря с различной солёностью от их содержания в СМВ в 2016 г. и взаимосвязь этих отклонений с SS (a) и ΔS (b)

Fig. 8. Deviations in the content of main ions in the composition of the studied water samples taken in the Caspian Sea with different salinity from their content in SSW in 2016, and the relationship of these deviations with SS (a) and ΔS (b)

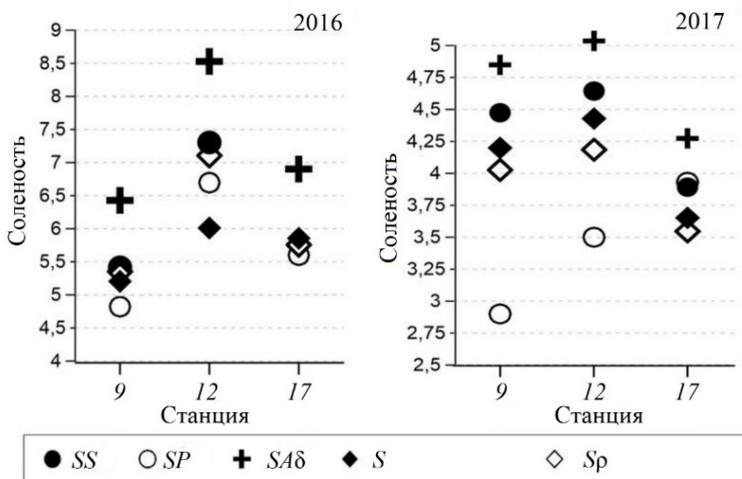


Рис. 9. Соленость образцов воды из района устьевое взморья р. Урал Каспийского моря (2016–2017 гг.), полученная различными способами
Fig. 9. Salinity of the water samples from the estuary region of the river Ural in the Caspian Sea (2016–2017) obtained by different methods

Необходимо отметить, что относительное содержание хлор-ионов в исследованных образцах каспийских вод в среднем на 15 % ниже, а сульфат-ионов – на столько же выше, чем в СМВ. К существенным химическим особенностям этих вод следует также отнести пониженное (по отношению к СМВ) на 4 % содержание Na^+ и повышенное других катионов. Содержание ионов кальция превышало содержание их в СМВ в среднем на 2 %.

Результаты исследования основного солевого состава указали также на его существенную межгодовую изменчивость. Так, содержание ионов натрия в образцах 2016 г. было меньше, чем в СМВ, на 3 %, а в образцах 2017 г. – на 8 %. Содержание ионов калия было меньше, чем в СМВ, в среднем на 0,2 % в 2016 г. и на 0,1 % в 2017 г. А содержание ионов магния было, наоборот, больше на 0,1 % в 2016 и на 2 % в 2017 г., чем в СМВ.

В работе [4] сообщалось об отклонении, равном около 1,4 г/кг (13 %), значений солености, рассчитанных по электропроводности, от значений, рассчитанных по плотности, в южной части Каспийского моря при общей солености воды 10–12 г/кг. Аналогичные отклонения в Северном Каспии для приустьевое взморья р. Урал составили от 0,2 до 1,1 г/кг (3–27 %) (рис. 9). В табл. 4 представлены отклонения значений солености, полученных по электропроводности, от значений, полученных другими способами, для вод исследуемых образцов.

Как видно из табл. 4 и рис. 9, для вод Каспийского моря значения практической солености, определенные посредством стандартных *CTD*-зондирований, почти во всех случаях оказываются сильно заниженными по отношению к результатам независимых определений другими методами. Если за «эталонное» значение принять сумму солей, то это занижение достигает 1,6 г/кг, или 52 % (!), при практической солености образца около 2,9 ЕПС.

Т а б л и ц а 4
T a b l e 4

Отклонения значений солености, полученных по электропроводности при CTD-зондированиях, от значений, полученных как сумма основных ионов (ΔS), по хлорности (ΔS_{Cl}), по уравнению TEOS-10 на основе прямых лабораторных измерений плотности (ΔST) и по плотности с помощью регионального соотношения (ΔSp) [5] для образцов воды Каспийского моря
Deviations of the salinity values obtained by electrical conductivity during CTD-soundings from the values resulted as a sum of the main ions (ΔS), by chlorine content (ΔS_{Cl}) and by the TEOS-10 equation based on direct laboratory density (ΔST) measurements and by density by means of the regional ratio (ΔSp) [5] for the water samples from the Caspian Sea

Параметр / Parameter	Номер станции / Station number			Среднее / Mean value	Среднеквадратичное- отклонение / RMS deviation
	9	12	17		
<i>Апрель 2016 / April, 2016</i>					
ΔS	12,20	9,10	3,60	8,33	2,05
ΔS_{Cl}	7,30	11,40	4,30	7,67	1,68
ΔST	24,91	21,48	18,78	21,7	1,45
ΔSp	9,85	5,81	2,61	6,09	1,71
<i>Май 2017 / May, 2017</i>					
ΔS	52,20	32,70	-1,00	27,97	12,69
ΔS_{Cl}	30,00	20,90	-7,70	31,36	13,49
ΔST	64,93	43,91	8,73	39,19	13,39
ΔSp	26,95	16,33	-10,78	25,26	12,39

П р и м е ч а н и е: значения ΔS , ΔS_{Cl} , ΔST и ΔSp представлены в % от общей солености образца по массе.

N o t e: the ΔS , ΔS_{Cl} and ΔST values are presented as a percentage of the sample total salinity (by weight).

4. Обсуждения

В ионно-солевом составе морских вод всех рассмотренных акваторий четко фиксируются отличия от океанского. Они выражаются прежде всего в смещении сульфатно-хлоридного соотношения в сторону его увеличения, то есть в повышении относительного содержания сульфат-ионов (на 0,4–0,8 % для Карского моря, 1,0–1,8 % для Черного моря и Керченского пролива, 14–16 % для Каспийского моря) и аналогичном понижении относительного содержания хлор-ионов. В этих районах отмечается также снижение относительного содержания ионов натрия (0,1–0,2 % для Карского моря, 0,1–0,5 % для Черного моря и Керченского пролива, 1–5 % для Каспийского моря) вследствие роста содержания других катионов, а также гидрокарбонат-ионов. Эти отклонения находятся в обратном отношении с соленостью, то есть проявляются тем ярче, чем большая доля в образце принадлежит пресноводному материковому стоку.

Отклонения ионно-солевого состава от состава СМВ приводят к тому, что значения солености по результатам CTD-зондирования систематически занижаются. Для исследованных образцов это занижение составило до 3 % (или

порядка 1 г/кг) в Карском море, до 3,5 % (или около 0,6 г/кг) в Черном море и до 52 % (или около 1,6 г/кг) в Каспийском море. Для Черного и Каспийского морей ошибки в значениях солёности по *CTD*-данным в целом тем больше, чем больше отклонения ионного состава (выраженного, например, в сульфатно-хлоридном соотношении) от состава СМВ, как это и следовало ожидать. Однако для проб из Карского моря подобную закономерность установить не удалось. Таким образом, выполненные исследования показали, что связанные с вариациями ионно-солевого состава ошибки определений солёности в акваториях, подверженных влиянию материкового стока, существенны и их необходимо учитывать в океанологической практике.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pawlowicz R.* Key Physical variables in the ocean: temperature, salinity, and density // *Nature Education Knowledge*. 2013. Vol. 4, iss. 4. 13.
2. *Culkin F., Smed J.* The history of standard seawater // *Oceanologica Acta*. 1979. Vol. 2, no. 3. P. 355–364. URL: <https://archimer.ifremer.fr/doc/00122/23351/21178.pdf> (date of access: 08.09.2022).
3. The composition of standard seawater and the definition of the reference-composition salinity scale / F. J. Millero [et al.] // *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*. 2008. Vol. 55, iss. 1. P. 50–72. doi:10.1016/j.dsr.2007.10.001
4. *Millero F. J., Chetirkin P. V.* The density of Caspian Sea waters // *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers*. 1980. Vol. 27, iss. 3–4. P. 265–271. [https://doi.org/10.1016/0198-0149\(80\)90017-5](https://doi.org/10.1016/0198-0149(80)90017-5)
5. The Equation of state for Caspian Sea waters / F. J. Millero [et al.] // *Aquatic Geochemistry*. 2008. Vol. 14, iss. 4. P. 289–299. doi:10.1007/s10498-008-9037-0
6. *Kremling K.* Relation between chlorinity and conductometric salinity in Black Sea water // *The Black Sea – geology, chemistry, and biology*. Tulsa : The American Association of Petroleum Geologists, 1974. P. 151–154. <https://doi.org/10.1306/M20377C44>
7. *Millero F. J.* History of the equation of state of seawater // *Oceanography*. 2010. Vol. 23, no. 3. P. 18–33. <https://doi.org/10.5670/oceanog.2010.21>
8. *Millero F. J.* *Chemical Oceanography*. 4th Edition. Boca Raton : CRC Press, 2013. 591 p. <https://doi.org/10.1201/b14753>
9. *Амиргалиев Н. А.* Арало-Сырдарьинский бассейн: гидрохимия, проблемы водной токсикологии. Алматы : Бастау, 2007. 224 с.
10. *Андрулионис Н. Ю., Завьялов П. О.* Лабораторные исследования основного компонентного состава гипергалинных озёр // *Морской гидрофизический журнал*. 2019. Т. 35, № 1. С. 16–36. doi:10.22449/0233-7584-2019-1-16-36
11. *Андрулионис Н. Ю., Завьялов П. О., Ижцикий А. С.* Современная эволюция солевого состава остаточных бассейнов Аральского моря // *Океанология*. 2022. Т. 62, № 1. С. 41–58. doi:10.1134/S000143702201002711
12. *Андрулионис Н. Ю., Завьялов П. О., Ижцикий А. С.* Современная эволюция солевого состава вод западного бассейна Большого Аральского моря // *Океанология*. 2021. Т. 61, № 6. С. 925–935. doi:10.31857/S0030157421060034
13. Гидрометеорология и гидрохимия морей СССР. Том II : Белое море. Вып. 2 : Гидрохимические условия и океанологические основы формирования биологической продуктивности. Л. : Гидрометеониздат, 1991. 193 с.
14. *Хоружий Д. С., Овсяный Е. И., Коновалов С. К.* Сопоставление результатов определения карбонатной системы и общей щёлочности морской воды по данным различных аналитических методов // *Морской гидрофизический журнал*. 2011. № 3. С. 33–47.

15. Поверхностный опресненный слой в Карском море / А. Г. Зацепин [и др.] // *Океанология*. 2010. Т. 50, № 5. С. 698–708.
16. Structure of the buoyant plume formed by Ob and Yenisei river discharge in the southern part of the Kara Sea during summer and autumn / A. A. Osadchiev [et al.] // *Journal of Geophysical Research: Oceans*. 2017. Vol. 122, iss. 7. P. 5916–5935. <https://doi.org/10.1002/2016JC012603>
17. Bottom sediments reveal inter-annual variability of interaction between the Ob and Yenisei plumes in the Kara Sea / A. A. Osadchiev [et al.] // *Scientific Reports*. 2019. Vol. 9. 18642. doi:10.1038/s41598-019-55242-3
18. Structure of the freshened surface layer in the Kara Sea during ice-free periods / A. A. Osadchiev [et al.] // *Journal of Geophysical Research: Oceans*. 2021. Vol. 126, iss. 1. e2020JC016486. doi:10.1029/2020JC016486
19. *Savenko A. V., Savenko V. S.* Adsorbed chemical elements of river runoff of solids and their role in the transformation of dissolved matter runoff into the ocean // *Minerals*. 2022. Vol. 12, iss. 4. 445. doi:10.3390/min12040445

Об авторах:

Андрулионис Наталья Юрьевна, младший научный сотрудник, Лаборатория взаимодействия океана с водами суши и антропогенных процессов, Институт океанологии им. П. П. Ширшова РАН (117997, Российская Федерация, Москва, Нахимовский проспект, д. 36), **ORCID ID:** 0000-0001-9141-1945, **Web of Science ResearcherID:** AGP-4038-2022, **Scopus Author ID:** 57209575290, natalya@ocean.ru

Завьялов Петр Олегович, руководитель Лаборатории взаимодействия океана с водами суши и антропогенных процессов, заместитель директора, Институт океанологии им. П. П. Ширшова РАН (117997, Российская Федерация, Москва, Нахимовский проспект, д. 36), доктор географических наук, член-корр. РАН), **ORCID ID:** 0000-0002-3712-8302, **Scopus Author ID:** 6603611237, **ResearcherID:** E-7026-2014, peter@ocean.ru

Ижицкий Александр Сергеевич, старший научный сотрудник, Лаборатория взаимодействия океана с водами суши и антропогенных процессов, Институт океанологии им. П. П. Ширшова РАН (117997, Российская Федерация, Москва, Нахимовский проспект, д. 36), **ORCID ID:** 0000-0001-6156-6460, **Web of Science ResearcherID:** E-6914-2014, **Scopus Author ID:** 55941565100, izh@ocean.ru