

АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ НАБЛЮДЕНИЙ И МЕТОДЫ РАСЧЕТА ГИДРОФИЗИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ ОКЕАНА

Научная статья

УДК 551.46.5

EDN: OBMVIY

Ошибки при расчете плотности по данным CTD-зонда в субкислородном слое Черного моря

Н. Ю. Андрулионис , О. И. Подымов

Институт океанологии имени П. П. Ширшова РАН, Москва, Россия,
 natalya@ocean.ru

Поступила в редакцию 28.07.2023; одобрена после рецензирования 12.02.2024;
принята к публикации 15.03.2024.

Аннотация

Цель. Целью данной работы является исследование плотности воды субкислородного слоя Черного моря двумя способами, оценка ошибок при расчете плотности стандартным способом по данным гидрофизического оборудования, сопоставление полученных результатов с другими характеристиками вод моря и анализ причин этих ошибок.

Методы и результаты. Исследование вод субкислородного слоя Черного моря провели в мае 2021 г. и октябре 2022 г. Плотность воды измеряли прецизионным лабораторным плотномером и рассчитывали по данным CTD-зонда с помощью уравнения состояния EOS-80. При отборе проб измерили значение мутности с помощью турбидиметра. В лаборатории определили концентрации главных ионов основного ионно-солевого состава исследуемых образцов способом потенциметрического титрования и оценили отличие основного ионно-солевого состава образцов от ионно-солевого состава стандартной морской воды IAPSO. Эта оценка показала, что содержание SO_4^{2-} и HCO_3^- в среднем было выше на 0,2 и 0,6 % соответственно, K^+ и Ca^{2+} – выше на 0,2 %, а Cl^- и Na^+ – ниже в среднем на 0,4 и 0,3 % соответственно, чем в стандартной морской воде. Содержание Mg^{2+} в составе вод было близко к его содержанию в стандартной морской воде. Установили, что вертикальное распределение главных ионов в диапазоне условной плотности (σ_t) 15,9–16,2 kg/m^3 не линейно, особенно в отношении хлоридов и сульфатов.

Выводы. В результате определения плотности вод субкислородного слоя Черного моря двумя способами и сравнения полученных значений, было установлено, что ошибки при расчете плотности по данным CTD-зонда составляют 0,05–0,2 kg/m^3 и обусловлены вариациями ионно-солевого состава и присутствием большой концентрации взвеси. Градиент плотности при измерении ее плотномером приблизительно в два раза больше, чем по данным CTD-зонда.

Ключевые слова: Черное море, субкислородный слой, плотность воды, соленость воды, измерение плотности, CTD-зондирование, гидрохимические характеристики воды, ионный состав

Благодарности: исследования были выполнены при поддержке Минобрнауки РФ Соглашение № 07-15-2021-941. Авторы благодарят старшего научного сотрудника АО «Акустический институт имени академика Н. Н. Андреева», главного специалиста ИО РАН В. А. Соловьева за помощь в исследовательской работе и подготовке статьи.

Для цитирования: Андрулионис Н. Ю., Подымов О. И. Ошибки при расчете плотности по данным CTD-зонда в субкислородном слое Черного моря // Морской гидрофизический журнал. 2024. Т. 40, № 3. С. 371–385. EDN OBMVIY.

© Андрулионис Н. Ю., Подымов О. И., 2024

Errors in Calculating Density Using the CTD probe data in Suboxic Layer of the Black Sea

N. Yu. Andrulionis , O. I. Podymov

P. P. Shirshov Institute of Oceanology, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia
 *natalya@ocean.ru*

Abstract

Purpose. The purpose of this work is to study the density of water in two ways in the suboxic layer of the Black Sea, to assess errors in calculating density using a standard method based on hydrophysical equipment data, to compare the results obtained with other characteristics of sea waters and to analyze the causes of these errors.

Methods and Results. The waters of the Black Sea suboxic layer were studied in May 2021 and October 2022. Water density was measured with a high-precision laboratory density meter and calculated from the CTD probe data using electrical conductivity by the EOS-80 equation of state. The turbidity values were measured by a turbidimeter while sampling. The concentrations of major ions of the major ion-salt composition in the studied samples were determined by a potentiometric titration, and their difference from the standard sea water IAPSO was assessed in the laboratory. The assessing procedure showed that, as compared to the standard sea water, the contents of SO_4^{2-} and HCO_3^- were higher on average by 0.2 and 0.6%, respectively, both K^+ and Ca^{2+} – by 0.2% , and the contents of Cl^- and Na^+ were lower on average by 0.4 and 0.3%, respectively. The content of Mg^{2+} was close to its content in standard sea water. It was found that within the range of conditional density (σ_t) 15.9–16.2 kg/m^3 , the vertical distribution of major ions was not linear, especially in relation to chlorides and sulfates.

Conclusions. As a result of determining the density of the waters of the suboxic layer of the Black Sea in two ways and comparing the obtained values, it was found that the errors in calculating the density according to the CTD probe data amount to 0.05–0.2 kg/m^3 and are due to variations in the ion-salt composition and the presence of a large suspension concentrations. The density gradient measured by a density meter is approximately twice as large as that measured by a CTD probe.

Keywords: Black Sea, suboxic layer, water density, water salinity, density measurement, CTD sounding, hydrochemical characteristics of water, ionic composition

Acknowledgments: The research was carried out with the support of Ministry of Education and Science of Russian Federation, Agreement No. 07-15-2021-941. The authors are grateful to Senior Researcher of Andreyev Acoustics Institute and Chief Specialist of IO RAS V. A. Soloviev for his assistance in studies and preparation of the paper.

For citation: Andrulionis, N.Yu. and Podymov, O.I., 2024. Errors in Calculating Density Using the CTD probe data in Suboxic Layer of the Black Sea. *Physical Oceanography*, 31(3), pp. 336-349.

Введение

С конца XX в. измерения солености выполняются главным образом с помощью CTD- (*conductivity, temperature, depth*) зондов и основываются на отношении электрической проводимости морской воды к проводимости специального эталонного образца морской воды (*IAPSO Standard Seawater*) (далее СМВ) [1]. Взаимосвязь плотности, температуры, солености и давления определяется уравнением состояния EOS-80 (УС-80), а соленость рассчитывается по электропроводности. Точный расчет солености по электропроводности возможен при постоянстве относительного ионно-солевого состава (ОИС) морской воды, а нарушение этого постоянства приводит к ошибкам. ОИС претер-

певают некоторые изменения, приводящие к изменению зависимости электропроводность – соленость – плотность, которая в настоящее время наиболее точно определена только для СМВ, полученной из определенного района Северной Атлантики. Исследования показывают, что СМВ может иметь химические аномалии [2], а электропроводность ее может несколько отличаться от партии к партии [3]. Изменение зависимости электропроводность – соленость – плотность является источником ошибок при определении термодинамических свойств морской воды с использованием уравнения состояния *EOS-80*, поскольку электропроводность напрямую зависит от ионных составляющих морской воды и в большей степени от главных ионов [2–4]. Наибольшие отличия относительного ОИС от состава СМВ наблюдаются в глубинных водах океана из-за растворения карбонатов, силикатов и окисления растительных остатков и др. [5, 6], в водах с высокими значениями концентрации растворенного органического углерода и общей щелочности. Наиболее выражены ионные вариации в таких частях Мирового океана, как эстуарии, водоемы с аноксичной зоной, а также в термальных источниках, в испарительных бассейнах и др. [4, 5, 7].

В отличие от большинства морей, Черное море имеет явно выраженную двухслойную структуру водной толщи с кислородным и анаэробным слоями. В верхнем слое моря располагаются воды с пониженной соленостью, в нижнем слое – с повышенной. На термохалинные свойства верхнего слоя влияет речной сток и взаимодействие с атмосферой в различных временных масштабах, а свойства нижнего слоя зависят от влияния мраморноморских (средиземноморских) вод, поступающих с нижебосфорским течением, а также процессов вертикального обмена [8, 9].

Между верхним и нижним основными слоями находится слой вод основного пикноклина (градиента плотности), который отличается соленостью и плотностью от выше- и нижележащих слоев. Он является границей вертикального конвективного перемешивания и поддерживает вертикальное разделение кислородных, субкислородных и бескислородных вод Черного моря [10]. От глубины залегания и характеристик основного пикноклина зависит вертикальное распределение кислорода и сероводорода, которое определяет существование окисленных и восстановленных форм различных элементов: углерода, азота, серы, марганца, железа и других. Вертикальное распределение кислорода в Черном море достаточно сильно связано с плотностной стратификацией [10, 11]. Основной пикноклин из-за высоких градиентов плотности существенно ограничивает интенсивность вертикального турбулентного обмена, а значит и потока кислорода в более глубокие слои вод, и является причиной существования холодного промежуточного слоя (ХПС), определяя его свойства.

Глубже ХПС находится оксиклин, в котором происходит снижение концентрации кислорода. Нижней границе оксиклина соответствует резкое изменение вертикального градиента концентрации кислорода, а плотность σ_t в этом слое равна 15,2–16,0 [12].

Ниже оксиклина расположен субкислородный слой, который впервые был описан в работе [13] и исследованию которого посвящено много научных работ. Субкислородный слой, или зона, начинается при $\sigma_t = 15,6\text{--}15,9 \text{ кг/м}^3$, и его появление объясняется особенностями формирования вертикального и горизонтального потоков O_2 , вертикальных потоков взвешенного органического вещества и H_2S . В этой зоне происходит сложная цепь окислительно-восстановительных превращений с помощью бактерий в процессе хемосинтеза, в основном с участием соединений марганца, а также удаление азота (денитрификация и анаммокс) в процессе сульфатредукции [14, 15]. Здесь же расположен слой с повышенным значением мутности, основным компонентом минеральной составляющей взвеси является нерастворимый оксид марганца (MnO_2) [16, 17].

Многочисленные исследования сложной гидрохимической структуры Черного моря свидетельствуют о существенных отличиях ОИС его вод от ОИС вод Мирового океана и стандартной морской воды *IAPSO*, что приводит к ошибкам при расчете по уравнению *EOS-80* [16–19]. Этот вывод справедлив также при использовании уравнения *TEOS-10* (*thermodynamic equation of state*), если в него не внесены соответствующие поправки, учитывающие гидрохимические аномалии макрокомпонентного состава относительно состава *СМВ*, как это рекомендовано, например, в работе [20]. Сложные биогеохимические процессы, приводящие к метаморфизации ионного состава вод в субкислородном слое, могут способствовать существенному занижению здесь значений электропроводности, а значит, солёности и плотности.

Предыдущие исследования субкислородного слоя Черного моря позволяют предположить, что плотность в этом слое резко повышается – имеет скачок. Тогда присутствие здесь часто встречающегося слоя повышенной мутности может объясняться наличием наибольшего градиента плотности, что предполагалось ранее [5, 20], который препятствует скорому оседанию и рассеянию взвешенных частиц в толще воды. Данное исследование расширяет представление о степени влияния биогеохимических процессов в условиях, отличных от океанических, на физические свойства морских вод и точность их определения. Ионные вариации в составе глубинной воды влияют на соотношение электропроводность – плотность, при этом даже небольшие изменения плотности могут повлиять на глобальную циркуляцию вод Мирового океана вдоль поверхностей с постоянной плотностью.

Цели данной работы – исследование плотности воды субкислородного слоя Черного моря двумя способами для выявления ошибок при определении плотности по данным *CTD*-зонда с помощью уравнения состояния *EOS-80*, а также сопоставление полученных результатов с другими характеристиками вод моря и анализ причин этих ошибок. Для достижения этих целей были поставлены следующие задачи: исследовать ОИС каждого образца, сравнить его с составом *СМВ* и оценить обнаруженные отличия; рассчитать значения солёности по сумме главных ионов, сравнить их со значениями, определенными по данным *CTD*-зонда, и рассчитать отклонения. Полученные значения плотности и солёности сопоставили с профилем мутности и основным химическим составом воды исследуемых образцов.

Материалы и методы

Отбор проб воды и измерения осуществлялись на Геленджикском полигоне ИО РАН в субкислородном слое Черного моря в районе континентального склона с максимальной глубиной 1300 м с борта МНИС «Ашамба» 26 мая 2021 г. и 13 октября 2022 г. Всего было взято 12 проб – по 6 в каждый год. Координаты станций: в 2021 г. – 44,51667° с. ш., 37,90967° в. д., в 2022 г. – 44,51775° с. ш., 37,90723° в. д. Пробы отбирали по изопикнам, которые в момент отбора располагались на соответствующих глубинах (табл. 1).

Т а б л и ц а 1
T a b l e 1

Изопикны и глубины, зафиксированные CTD-зондом в момент отбора проб Isopycnals and depths recorded by CTD probe at the time of sampling

Глубина, м / Depth, m	σ_t , кг/м ³ / σ_t , kg/m ³	Глубина, м / Depth, m	σ_t , кг/м ³ / σ_t , kg/m ³
2021		2022	
142,2	15,86	140,6	15,92
148,1	15,98	148,1	15,99
151,3	16,04	152,6	16,05
155,1	16,09	157,3	16,11
159,4	16,15	161,4	16,16

Отбор проб проводился шестью 4-литровыми пластиковыми батометрами Нискина, установленными на розетке, оборудованной CTD-зондом *SBE 19plus*. Образцы воды из батометра помещали в герметичные емкости объемом 1 л и доставляли в лабораторию для последующего анализа. Для приготовления растворов реактивов и разбавления проб использовалась деионизированная вода (электропроводность менее 0,2 мкСм/см). Масса анализируемой пробы измерялась взвешиванием на лабораторных аналитических весах OHAUS первого класса точности с погрешностью 0,001 г.

Определение плотности. Во время отбора проб проводили измерения электропроводности морской воды с помощью CTD-зонда *SeaBird 19plus*. Плотность по данным CTD-зонда рассчитывается с помощью уравнения состояния *EOS-80*, разработанного для океанических вод с определенным ионно-солевым составом. Влияние вариаций ионно-солевого состава на точность определения солености в морской воде исследовалось в работах [2, 20], а в водоемах с существенно отличным от океанического составом – в работе [21].

Плотность воды исследуемых образцов в лаборатории измерялась с помощью прецизионного плотномера *Anton Paar DMA 5000M* (Австрия) (*DMA*) при температуре *in situ* и атмосферном давлении. Аналогичный прибор этого производителя использовался при разработке нового термодинамического уравнения состояния морской воды *TEOS-10* [22, 23]. Предварительно пробы фильтровались через мембранный фильтр *GF/F Whatman* с размером пор 0,7 мкм для удаления минеральной и органической взвесей и помещались в стеклянные

емкости объемом 250–300 мл. Калибровку прибора проводили согласно инструкции. Погрешность¹ измерения плотности воды $\pm 10^{-5}$ г/см³. Среднеквадратичные отклонения при измерении плотности не превышали $0,02 \cdot 10^{-3}$ г/см³.

Для оценки точности работы плотномера провели исследование на образце СМВ фирмы *Osil P162* (партия 162). О современных исследованиях солености различных партий СМВ и оценки точности их калибровки, в том числе образца *P162*, говорится в работе [3]. Результаты последних исследований, демонстрирующие высокую точность плотномера *Anton Paar* серии *DMA*, приводятся в [24]. Значения плотности СМВ, полученные на плотномере, сравнивали со значениями, рассчитанными по *EOS-80* и по *TEOS-10*. Значения плотномера отличались от рассчитанных по *EOS-80* и по *TEOS-10* в среднем на 0,003 кг/м³, что находится в пределах погрешности измерений. Этот результат соответствует выводу из работы [24, с. 4] о том, что «результаты для воды *IAPSO* согласуются с *TEOS-10* в пределах существующей неопределенности измерений».

Данные плотности в работе сравнивались в единицах условной плотности σ_t (кг/м³) для единообразия с литературными источниками. Стоит отметить, что на исследуемых глубинах отклонения σ_t от потенциальной плотности σ_θ не превышают тысячных долей, а температура *in situ* отличается от потенциальной температуры на сотые доли градуса, эти значения находятся в интервале погрешности применяемых измерительных средств.

Определение мутности. При отборе проб измеряли значения мутности в *NTU* (нефелометрическая единица мутности) с помощью турбидиметра (мутномера) *Seapoint*.

Определение ионно-солевого состава. Концентрации компонентов основного солевого состава исследуемых образцов (Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) определялись в соответствии с методиками, подобранными для анализа гипергалинных вод [21], но с учетом минерализации черноморской воды. Растворы реактивов приготавливались более низкой концентрации по сравнению с концентрациями растворов реактивов для анализа гипергалинных вод. Например, для определения общего растворенного неорганического углерода (T_{CO_2}) [25], который рассчитывали в граммах на килограмм как HCO_3^- , брали 0,05 М раствор HCl , сульфаты титровались 0,01 М и 0,05 М раствором BaCl_2 , а хлориды – 0,05 М раствором нитрата серебра. Для определения содержания кальция и магния использовался раствор ЭДТА (динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты, трилон-Б) концентрацией 0,05 М. Количество образца для анализов корректировалось по необходимости. Концентрации Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , Ca^{2+} и Mg^{2+} определяли способом потенциометрического титрования, K^+ – гравиметрически. Концентрацию Na^+ определили как разницу между суммой анионов и катионов в молях эквивалентов. Этот способ дает хорошие результаты при условии, что все остальные ионы определены

¹ Руководство по эксплуатации DMA 4100 M, DMA 4500 M, DMA 5000 M. Версия программного обеспечения: V1.70. Copyright. Anton Paar GmbH. Грац, Австрия, 2010. 135 с.
376 МОРСКОЙ ГИДРОФИЗИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ том 40 № 3 2024

с достаточно высокой точностью ² [6, 26, 27]. Аналогичные исследования состава были проведены на образце (СМВ) с практической соленостью 34,993, который был проанализирован в лаборатории ИО РАН и имел хорошую сходимость с составом, опубликованным в [27]. Отклонения суммы ионов в СМВ из [27] от суммы ионов, полученной в лаборатории ИО РАН, составили 0,3 г/кг. Для образцов воды из Черного моря с соленостью 21 это эквивалентно 0,06 г/кг.

Исследование концентрации главных ионов позволило определить общую минерализацию образцов воды, а также рассчитать важную гидрохимическую характеристику водоема – сульфат-хлорное отношение ($\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$).

В работе приводятся значения относительного вклада главных ионов в общую минерализацию каждого исследуемого образца воды субкислородного слоя Черного моря. Полученные значения сравниваются с аналогичными для СМВ. В табл. 2 представлены среднеквадратичные отклонения (англ. *standart deviation*, сокр. *sd*) при измерении концентрации главных ионов в воде Черного моря, выраженные в процентах от средних массовых значений.

Т а б л и ц а 2
Table 2

Значение *sd* (%) при определении массовых концентраций главных ионов
Value of *sd* (%) when determining the mass concentrations of major ions

$\sigma_t, \text{кг/м}^3 / \sigma_t, \text{kg/m}^3$	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^+
<i>Май 2021 г. / May 2021</i>						
15,86	0,2	0,8	0,8	2,1	0,5	2,1
15,98	0,2	0,3	2,3	1,8	0,4	2,2
16,04	0,1	2,1	0,9	2,0	0,3	2,3
16,09	0,1	0,6	0,4	0,7	0,2	2,1
16,15	0,4	0,7	0,2	0,4	0,4	3,3
16,20	0,2	0,8	0,2	1,4	0,7	2,3
<i>Октябрь 2022 г. / October 2022</i>						
15,92	0,5	2,9	0,5	0,5	0,3	1,8
15,99	0,3	1,9	0,2	0,9	0,3	2,1
16,05	0,2	1,2	0,5	1,4	0,2	2,0
16,11	0,1	1,3	0,4	0,5	0,3	1,9
16,16	0,6	0,6	0,0	0,7	0,2	2,1
16,21	0,1	2,5	0,8	0,4	0,3	2,2

² Руководство по химическому анализу морских вод : РД 52.10.243-92. Введ. 1993-07-01. СПб. : Гидрометеоздат, 1993. С. 27. URL: http://oceanography.ru/images/stories/lmz/docs/rd_52_10_243-92.pdf (дата обращения: 14.01.2019).

Среднеквадратичные отклонения при расчете натрия не превышали 0,5 %. В целом погрешность определения концентраций главных ионов составляла сотые доли грамма.

Определение солёности. Расчет солёности проводился двумя способами: практическая солёность (*SP*) была рассчитана по данным *CTD*-зонда и шкалы практической солёности и по сумме главных ионов (*SS*) ОИС. Точность расчета солёности зависит от погрешности оборудования и методов и составляет, согласно [6], при расчете с использованием электропроводности $\pm 0,1 \cdot 10^{-2}$ мкСм/см, суммы главных ионов – $0,1 \cdot 10^{-1}$ г/кг.

Результаты

Результаты исследования образцов воды субкислородного слоя Черного моря, полученных в мае 2021 г. и в октябре 2022 г., представлены на рис. 1.

Значение практической солёности (*SP*) в 2021 г. по данным *CTD*-зонда было ниже, чем по сумме компонентов ОИС (*SS*), в среднем на 2 %, а в 2022 г. – в среднем на 1,5 %. Эта разница обусловлена соотношением из [28] для океанской воды:

$$SA = \frac{35,16504 \cdot SP}{35}, \quad (1)$$

где *SA* – абсолютная солёность; *SP* – практическая солёность; 35,16504 – значение справочной солёности (*SR*). *SA* и *SR* выше, чем *SP*, примерно на 0,47 %, так как *SP* учитывает не содержание карбонатов, а только продукты их разложения – оксиды металлов [28]. Это первая причина отклонений при расчете солёности по данным *CTD*-зонда.

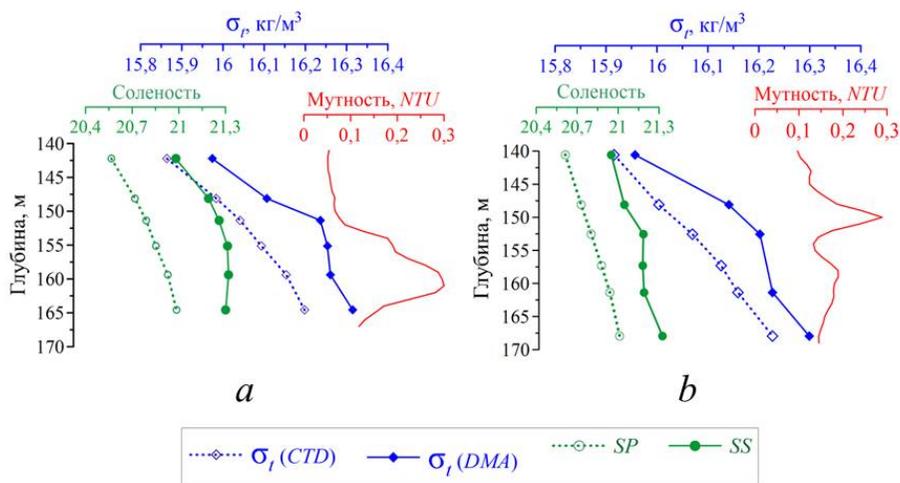


Рис. 1. Гидрофизические характеристики образцов воды субкислородного слоя Черного моря: *a* – в мае 2021 г.; *b* – в октябре 2022 г. Зеленые линии обозначают результаты расчетов солёности, синие – плотности σ_r . Красная линия – профиль мутности. Сплошные линии обозначают плотность, измеренную на плотнотмере, и солёность, определенную по сумме главных ионов (*SS*); пунктирные линии – плотность и солёность, рассчитанные по данным *CTD*-зонда (*SP*)

Fig. 1. Hydrophysical characteristics of water samples from the Black Sea suboxygenated layer: *a* – in May 2021, *b* – in October 2022. Green lines denote the results of calculating salinity, and blue ones – density σ_r . Red line is the turbidity profile. Solid lines denote density measured by a density meter, and salinity determined by a sum of major ions (*SS*); dotted lines indicate density and salinity calculated using the *CTD* probe data

На рис. 1 видно, что значения плотности, рассчитанные по данным *CTD*-зонда, были ниже, чем измеренные на плотномере, на $0,11\text{--}0,19\text{ кг/м}^3$ в 2021 г. и на $0,05\text{--}0,15\text{ кг/м}^3$ в 2022 г. Это свидетельствует о том, что плотность в нижней части основного пикноклина в действительности имеет более высокие значения, чем значения, рассчитанные по электропроводности. В 2021 г. градиент плотности в субкислородной зоне по данным *CTD*-зонда составил $0,02\text{ кг/м}^3$ на 1 м, а по данным плотномера – $0,04\text{ кг/м}^3$ на 1 м, а в 2022 г. – $0,01\text{ кг/м}^3$ на 1 м и $0,02\text{ кг/м}^3$ на 1 м соответственно. В среднем фактический градиент плотности в этом слое был в два раза больше, чем по данным *CTD*-зонда.

На рис. 1 видно, что более выраженный градиент плотности в субкислородной зоне и верхней части сероводородной зоны сопровождается пиком на профиле мутности, расположенным в области этих градиентов. Пик мутности указывает на наличие слоя повышенной концентрации взвеси в данной области. Скопление взвеси (органической и минеральной) в области пикноклина может также свидетельствовать о присутствии значительного градиента плотности. Присутствие большого количества взвешенного органического вещества в водах Черного моря отмечалось в более ранних работах ³ [29]. Согласно литературным источникам, этот слой повышенной концентрации взвеси регулярно наблюдается в субкислородной зоне. Его образованию предшествуют множественные процессы метаморфизации воды, а основным компонентом минеральной составляющей взвеси является нерастворимый оксид марганца (MnO_2), который образуется в результате окисления Mn(II) [17, 30].

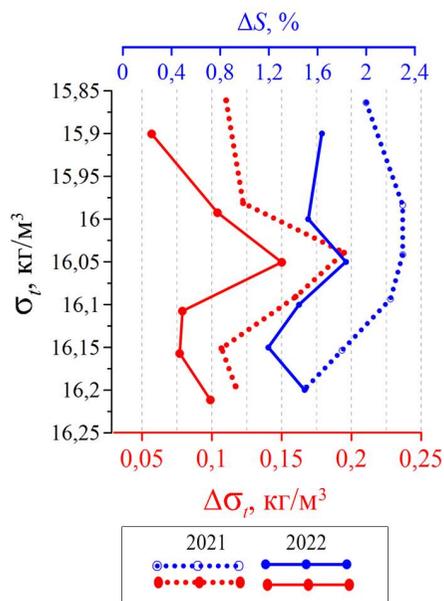
При попадании взвешенных частиц, как правило, не обладающих электропроводностью, в измерительную ячейку *CTD*-зонда происходит занижение значений электропроводности вследствие вытеснения части ионов морской воды, которые являются носителями электрического заряда. Погрешность при определении электропроводности приводит к ошибкам при расчете плотности и солёности. Это вторая причина различающихся значений при определении гидрофизических параметров двумя способами. Для определения степени влияния взвеси и вариаций ионно-солевого состава на точность измерения плотности *CTD*-зондом желательнее исследовать воды субкислородного слоя Черного моря с использованием прецизионного лабораторного солемера *AutoSal*.

Отклонение полученного при измерении плотномером значения плотности от значения, рассчитанного с использованием электропроводности, представляет собой ошибку определения плотности ($\Delta\sigma_t$), а отклонение значения практической солёности от суммы главных ионов – ошибку определения солёности (ΔS). Взаимосвязь $\Delta\sigma_t$ и ΔS с плотностью (глубиной) в водной толще в диапазоне значений σ_t $15,9\text{--}16,2$ представлена на рис. 2. Значение $\Delta\sigma_t$ в 2021 г. находилось в пределах $0,05\text{--}0,19\text{ кг/м}^3$, а ΔS – в пределах $0,32\text{--}0,47$.

На рис. 2 особенно выделяется слой с максимальными отклонениями $\Delta\sigma_t$ и ΔS в 2021 г. при $\sigma_t = 16,04\text{ кг/м}^3$ (на глубине 151,3 м) и в 2022 г. при $\sigma_t = 16,05\text{ кг/м}^3$ (на глубине 152,6 м), то есть при почти одинаковых условиях. Этому слою соответствует пик мутности, который представлен на рис. 1. Этот слой в Черном море представляет собой верхнюю границу сероводородной

³ Скопинцев Б. А. Формирование современного химического состава вод Черного моря. Л. : Гидрометеоиздат, 1975. 336 с.

зоны и нижнюю – субкислородной [12, 14]. Рисунок 2 является подробной версией рис. 1 и позволяет увидеть, что пикноклин имеет ярко выраженные градиенты плотности и солёности, а его ядро располагается при $\sigma_t \sim 16,05 \text{ кг/м}^3$, но при этом его глубина может варьироваться, так как основному черноморскому пикноклину свойственны короткопериодные колебания [9].

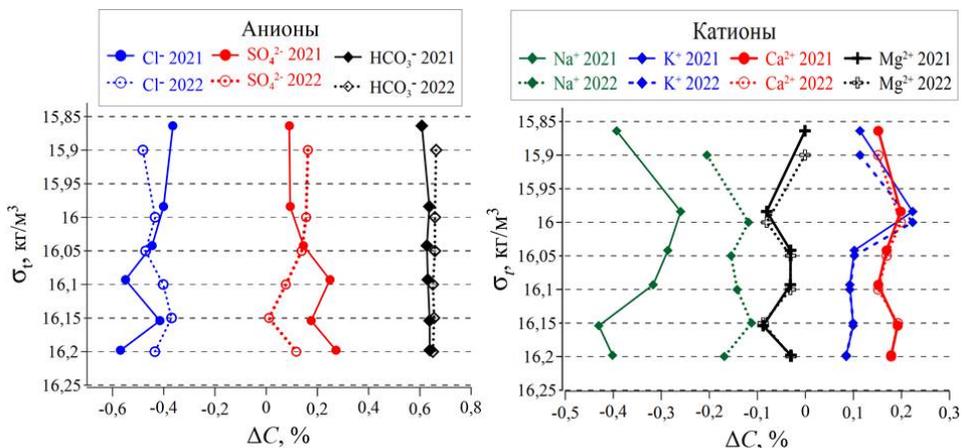


Р и с. 2. Взаимосвязь $\Delta\sigma_t$ и ΔS с плотностью по результатам лабораторных исследований и расчетов по данным CTD-зонда в 2021 и 2022 гг.

F i g. 2. Relationship between $\Delta\sigma_t$ and ΔS , and density based on the results of laboratory studies and calculations using the CTD probe data in 2021 and 2022

Третья причина ошибок при расчете солёности по *EOS-80* и в меньшей степени *TEOS-10* обусловлена гидрохимическими аномалиями вод Черного моря относительно СМВ. На рис. 3 представлены эти аномалии в виде отклонений относительного содержания главных ионов (ΔC) в исследуемых образцах черноморской воды от их содержания в СМВ и взаимосвязь ΔC с плотностью. Содержание ионов в составе СМВ на графике соответствует нулю. Отрицательные значения по оси x означают, что содержание ионов меньше, чем в СМВ, а положительные – больше. На рисунке видно, что распределение ΔC по глубине происходит неравномерно. Относительное содержание Cl^- и SO_4^{2-} испытывает заметные колебания у нижней границы субкислородного слоя, где начинается сероводородная зона и интенсифицируются сульфатредукция и другие биогеохимические процессы, вызывающие метаморфизацию вод. На рис. 3 видно, что наибольшее значение ΔC соответствует содержанию хлоридов и гидрокарбонатов, ионов натрия и кальция и показывает степень отличия черноморских вод от океанических. В целом содержание хлоридов в исследованных образцах было меньше в среднем на 0,4 %, чем в СМВ, а сульфатов –

близко к содержанию в СМВ (отклонения составили в среднем 0,14 % – в пределах погрешности определения). Относительное содержание HCO_3^- в исследуемых образцах было стабильно выше, чем в СМВ, на ~ 0,6 %, а содержание Na^+ – меньше, чем в СМВ, на ~ 0,4 % в 2021 г. и на ~ 0,2 % в 2022 г.



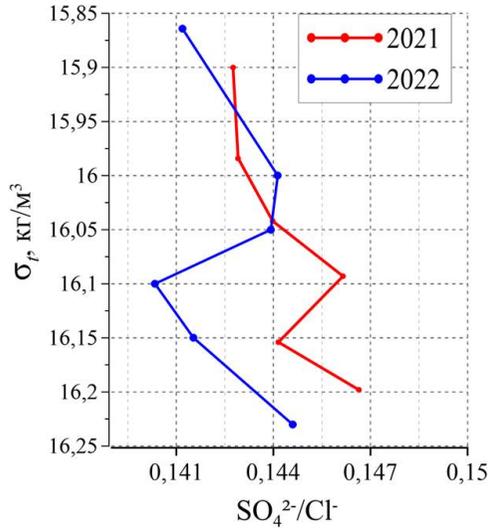
Р и с. 3. Отклонение (ΔC) относительного содержания главных ионов в черноморской воде от их содержания в СМВ и их распределение по плотности (глубине) в субкислородном слое Черного моря

Fig. 3. Deviation (ΔC) of the relative content of major ions in the Black Sea water from their content in SSW, and their distribution by density (depth) in the suboxic layer of the Black Sea

Относительное содержание ионов Mg^{2+} в воде Черного моря было очень близко их содержанию в СМВ, а K^+ и Ca^{2+} было больше на ~ 0,2 %, чем в СМВ. На профилях относительного содержания ионов, а особенно катионов, наблюдается хорошая корреляция между 2021 и 2022 гг.

Сульфат-хлорное соотношение, являясь важной характеристикой водоема, отражает постоянство или изменчивость его ионного состава. На рис. 4 представлено распределение $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ в субкислородном слое Черного моря на примере исследованных образцов.

На рис. 4 видно, что распределение $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ не однородно в исследуемом диапазоне σ_t . Сульфат-хлорное соотношение, монотонно убывающее до глубины 1200 м [15], в субкислородном слое скачкообразно меняет значения на 1–2 %. Корреляция этих изменений как в 2021 г., так и в 2022 г. свидетельствует о закономерности этого явления. В работе [15] также отмечается нарушение линейности распределения концентрации SO_4^{2-} по отношению к хлорности в верхней части анаэробной зоны – в области появления сероводорода и до глубины – ~ 200 м. Область дефицита сульфатов относительно хлорности совпадает со слоем увеличения массы бактериопланктона, в котором ускоряются процессы фиксации CO_2 и сульфатредукции. Убыль сульфатов в данном слое, где часто присутствует локальный максимум взвешенного органического вещества, является следствием их восстановления в процессе сульфатредукции.



Р и с. 4. Распределение $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ по плотности (глубине) в 2021 и 2022 гг.
F i g. 4. Distribution of $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ by density (depth) in 2021 and 2022

Вариации ионного состава морской воды являются факторами, вызывающими ошибки в расчетах плотности и солёности по электропроводности в море и в их лабораторных определениях. Гидрохимические аномалии ОИС влияют главным образом на электропроводность и точность ее определения, а соответственно, и на все последующие связанные с ней расчеты. Ранние исследования показывают, что электропроводность растворов, в том числе и морской воды, зависит от природы ионов (неодинаковая удельная электропроводность различных ионов), их концентрации и вариаций, а также вязкости и температуры воды ^{4,5} [28–31]. Повышенные концентрации некоторых ионов, в особенности сульфатов, кальция и магния, поступающих в море в процессе распада органических остатков, в результате ионно-обменных реакций, происходящих на геохимических барьерах при поступлении терригенной взвеси с материковым стоком, а также других процессов [7, 20], способствуют занижению значений солёности и плотности, рассчитанных по электропроводности [3, 22, 27]. Гидрохимические аномалии ионного состава черноморской воды являются причиной отклонений значений плотности и солёности, полученных по данным *CTD*-зонда от значений, рассчитанных по электропроводности. Эти отклонения особенно заметны в поверхностном [21, 31] и субкислородном слоях Черного моря.

⁴ Мушкамбаров Н. Н. Физическая и коллоидная химия : учебник для ВУЗов (с задачами и решениями). 3-е изд., дополненное. М. : ООО «Медицинское информационное агентство», 2008. 295 с.

⁵ Сваровская Н. А., Колесников И. М., Винокуров В. А. Электрохимия растворов электролитов. Часть I. Электропроводность : учебное пособие. М. : Издательский центр РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, 2017. 66 с.

Выводы

На основании натуральных измерений *CTD*-зондом и мутномером, проведенных в Черном море, лабораторных определений плотности, солёности и ОИС и сопоставления полученных результатов было установлено, что *CTD*-зондирование занижает значения плотности и солёности в субкислородном слое. Занижения плотности составили в 2021 г. 0.11–0.19 кг/м³, в 2022 г. – 0.05–0.15 кг/м³, а занижение значения солёности – до 2 %. Градиент плотности, полученной по данным плотномера, был приблизительно в два раза больше, чем рассчитанной по данным *CTD*-зонда по уравнению *EOS-80*.

Первая причина ошибок при определении плотности по *EOS-80* с использованием *SP* обусловлена расчетом практической солёности, при котором учитывается не содержание карбонатов, а только продукты их разложения – оксиды металлов. Это приводит к тому, что *SP* примерно на 0,47 % меньше абсолютной солёности.

В результате исследования и сравнения ОИС вод субкислородного слоя Черного моря и СМВ были определены гидрохимические аномалии черноморской воды. Их оценка показала, что содержание в образцах Черного моря SO_4^{2-} и HCO_3^- в среднем больше на 0,2 и 0,6 % соответственно, K^+ и Ca^{2+} больше на 0,2 %, содержание Cl^- и Na^+ в среднем меньше на 0,4 и 0,3 % соответственно, чем в СМВ, а содержание Mg^{2+} близко к его содержанию в СМВ.

Обнаружено, что нелинейное распределение главных ионов (ионные вариации) в химическом составе вод субкислородного слоя сильнее всего выражено в скачкообразном изменении $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ на 1–2 %. Ионные вариации, а особенно изменение $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$, являются второй причиной ошибок при определении солёности и плотности по электропроводности, то есть по данным *CTD*-зонда.

При сопоставлении полученных двумя способами результатов определения значений плотности исследуемых образцов с профилем мутности было обнаружено, что слой повышенной концентрации взвеси (пик мутности) находился в диапазоне максимальных значений $\Delta\sigma_t$ (в слое ~ 160 м при σ_t , равной 16,04–16,05 кг/м³). Из этого следует, что повышенная концентрация взвеси занижает значения электропроводности, а следовательно, и значений солёности и плотности, вычисленных при расчетах с ее использованием, и является третьей причиной ошибок при определении плотности и солёности по данным *CTD*-зонда.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Culkin F., Smed J.* The history of Standard Seawater // *Oceanologica Acta*. 1979. Vol. 2, no. 3. P. 355–364.
2. *Pawlowicz R.* Key Physical Variables in the Ocean: Temperature, Salinity, and Density // *Nature Education Knowledge*, 2013. Vol. 4, iss. 4. 13.
3. An Expanded Batch-to-Batch Correction for IAPSO Standard Seawater / H. Uchida [et al.] // *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*. 2020. Vol. 37, iss. 8. P. 1507–1520. <https://doi.org/10.1175/JTECH-D-19-0184.1>
4. *Pawlowicz R., Wright D. G. and Millero F. J.* The effects of biogeochemical processes on oceanic conductivity/salinity/density relationships and the characterization of real seawater // *Ocean Science*. 2011. Vol. 7, iss. 3. P. 363–387. <https://doi.org/10.5194/os-7-363-2011>

5. *Brewer P. G., Bradshaw A.* The effect of the non-ideal composition of sea water on salinity and density // *Journal of Marine Research*. 1975. Vol. 33, no. 2. P. 157–175.
6. *Millero F. J.* *Chemical Oceanography*. 4th Edition. Boca Raton : CRC Press, 2013. 591 p. <https://doi.org/10.1201/b14753>
7. *Савенко А. В., Савенко В. С., Покровский О. С.* Сорбционно-десорбционная трансформация стока растворенных микроэлементов на геохимическом барьере река-море (по данным лабораторного экспериментального моделирования) // *Водные ресурсы*. 2021. Т. 48, № 2. С. 207–212. EDN FYQRVF. <https://doi.org/10.31857/S0321059621020152>
8. *Иванов В. А., Белокопытов В. Н.* *Океанография Черного моря*. Севастополь, 2011. 212 с. EDN XPERZR.
9. *Hiscock W. T., Millero F. J.* Alkalinity of the anoxic waters in the Western Black Sea // *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*. 2006. Vol. 53, iss. 17–19. P. 1787–1801. <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2006.05.020>
10. *Виноградов М. Е., Налбандов Ю. Р.* Влияние изменений плотности воды на распределение физических, химических и биологических характеристик экосистемы пелагиали Черного моря // *Океанология*. 1990. Т. 30, № 5. С. 769–777.
11. О природе короткопериодных колебаний основного черноморского пикноклина, субмезомасштабных вихрях и реакции морской среды на катастрофический ливень 2012 г. / А. Г. Зацепин [и др.] // *Известия РАН. Физика атмосферы и океана*. 2013. Т. 49, № 6. С. 717–732. EDN RFWNHF. <https://doi.org/10.7868/S0002351513060151>
12. *Коновалов С. К., Видничук А. В., Орехова Н. А.* Пространственно-временные характеристики гидрохимической структуры вод глубоководной части Черного моря // *Система Черного моря*. М. : Научный мир, 2018. С. 106–119. <https://doi.org/10.29006/978-5-91522-473-4.2018>
13. Unexpected changes in the oxic/anoxic interface in the Black Sea / J. W. Murray [et al.] // *Nature*. 1989. Vol. 338. P. 411–413. <https://doi.org/10.1038/338411a0>
14. Concurrent activity of anammox and denitrifying bacteria in the Black Sea / J. B. Kirkpatrick [et al.] // *Frontiers in Microbiology*. 2012. Vol. 3. 256. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2012.00256>
15. Вентиляция анаэробной зоны Черного моря по данным изотопного состава серы сульфата / А. В. Дубинин [и др.] // *Доклады Академии наук*. 2017. Т. 475, № 4. С. 428–434. EDN ZBEWPR. <https://doi.org/10.7868/S0869565217220157>
16. Верхняя граница сероводорода и природа нефелоидного редокс-слоя в водах кавказского склона Черного моря / И. И. Волков [и др.] // *Геохимия*. 1997. № 6. С. 618–629.
17. Surface and mid-water sources of organic carbon by photoautotrophic and chemoautotrophic production in the Black Sea / A. Yilmaz [et al.] // *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*. 2006. Vol. 53, iss. 17–19. P. 1988–2004. <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2006.03.015>
18. *Kremling K.* Relation between chlorinity and conductometric salinity in Black Sea water // *The Black Sea – geology, chemistry, and biology* / E. T. Degens, D. A. Ross. Tulsa, USA : American Association of Petroleum Geologists, 1974. P. 151–154.
19. *Гидрометеорология и гидрохимия морей СССР*. Т. IV : Черное море. Выпуск 2 : гидрохимические условия и океанологические основы формирования биологической продуктивности / под ред. А. И. Симонова, А. И. Рябинина, Д. Е. Гершановича ; отв. ред. Ф. С. Терзиев. СПб. : Гидрометеиздат, 1992. 219 с.
20. *Pawlowicz R.* A model for predicting changes in the electrical conductivity, practical salinity, and absolute salinity of seawater due to variations in relative chemical composition // *Ocean Science*. 2010. Vol. 6, iss. 1. P. 361–378. <https://doi.org/10.5194/os-6-361-2010>
21. *Андрюлионис Н. Ю., Завьялов П. О.* Лабораторные исследования основного компонентного состава гипергалинных озер // *Морской гидрофизический журнал*. 2019. Т. 35, № 1. С. 16–36. EDN PXDBFT. <https://doi.org/10.22449/0233-7584-2019-1-16-36>
22. *Millero F. J.* History of the Equation of State of Seawater // *Oceanography*. 2010. Vol. 23, iss. 3. P. 18–33. <https://doi.org/10.5670/oceanog.2010.21>

23. *Millero, F. J., Huang F.* The density of seawater as a function of salinity (5 to 70 g kg⁻¹) and temperature (273.15 to 363.15 K) // *Ocean Science*. 2009. Vol. 5, iss. 2. P. 91–100. <https://doi.org/10.5194/os-5-91-2009>
24. *Kayukawa Y., Uchida H.* Absolute density measurements for standard sea-water by hydrostatic weighing of silicon sinker // *Measurement: Sensors*. 2021. Vol. 18. 100200. <https://doi.org/10.1016/j.measen.2021.100200>
25. *Хоружий Д. С., Овсяный Е. И., Коновалов С. К.* Сопоставление результатов определения карбонатной системы и общей щелочности морской воды по данным различных аналитических методов // *Морской гидрофизический журнал*. 2011. № 3. С. 33–47. EDN TOESBD.
26. *Kremling K.* Determination of the major constituents // *Methods of Seawater Analysis* / Eds. K. Grasshoff, K. Kremling, M. Ehrhardt. Weinheim : WILEY-VCH, 1999. Chapter 11. P. 229–251. <https://doi.org/10.1002/9783527613984.ch11>
27. 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. <https://doi.org/10.1016/j.dsr.2007.10.001>
28. An algorithm for estimating absolute salinity in the global ocean / T. J. McDougall [et al.] // *Ocean Science*. 2012. Vol. 8, iss. 6. P. 1123–1134. <https://doi.org/10.5194/os-8-1123-2012>
29. *Sauerheber R., Heinz B.* Temperature Effects on Conductivity of Seawater and Physiologic Saline, Mechanism and Significance // *Chemical Sciences Journal*. 2015. Vol. 6, iss. 4. 1000109. doi:10.4172/2150-3494.1000109
30. *Стунжас П. А., Якушев Е. В.* О тонкой гидрохимической структуре редокс-зоны в Черном море по результатам измерений открытым датчиком кислорода и по батометрическим данным // *Океанология*. 2006. Т. 46, № 5. С. 672–684. EDN HVXSXTL.
31. *Андрюлионис Н. Ю., Завьялов И. Б., Рождественский С. А.* Основной ионный состав вод Керченского пролива и прилегающих акваторий // *Морской гидрофизический журнал*. 2024. Т. 40, № 1. С. 87–107. EDN HEHNBE.

Об авторах:

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

Подымов Олег Игоревич, старший научный сотрудник, Лаборатория гидрофизики и моделирования, ЮО Институт океанологии им. П. П. Ширшова РАН (Российская Федерация, 353467, г. Геленджик Краснодарского края, ул. Просторная, 1г), кандидат физико-математических наук, **ORCID ID:** 0000-0002-6591-9160, **Web of Science Researcher ID:** C-7182-2014, **Scopus Author ID:** 10639563400, huravela@yahoo.com