

О РАЗРАБОТКЕ РЕГИОНАЛЬНЫХ ШКАЛ ПРАКТИЧЕСКОЙ СОЛЕНОСТИ И УРАВНЕНИЙ СОСТОЯНИЯ МОРСКОЙ ВОДЫ

В.И.Забурдаев

Морской гидрофизический институт НАН
Украины
335000, г. Севастополь,
ул. Капитанская, 2

Введение. Известно, что шкала практической солености ШПС-1978 и уравнение состояния УС-1980 морской воды создано для исследований водных масс океанского происхождения в предположении постоянства солевого состава. Это позволило однозначно воспроизводить шкалу практической солености и связанную с ней шкалу относительной электропроводимости, повысить точность уравнения состояния в зависимости от изменчивости температуры и давления по сравнению с уравнением состояния Кнудсена, Серенсена, Форха и Экмана.

Однако ни ШПС-1978, ни УС-1980 не разрешили проблему косвенных измерений абсолютной солености и плотности морской воды, связанную с изменчивостью солевого состава (межионных соотношений). Если пространственно-временная вариация солевого состава океанских вод не приводит к погрешности косвенного измерения абсолютной солености с помощью ШПС-1978 более, чем $\Delta S_s \leq \pm 0,06$ (см., например, [1]), отличие солевого состава окраинных, средиземных или внутренних морей от океанского делает практически неприемлемым применение ШПС-1978 и УС-1980 в этих водах. Объединенная группа экспертов по океанографическим таблицам и стандартам (ОГОТС), создавая ШПС-1978 и УС-1980 для океанских вод, указала прямо [2], что разработкой региональных шкал практической солености и уравнений состояния должны занимать-

ся те государства, которые располагаются в береговой части акваторий с отличным от океанского солевым составом.

Россия, Украина, Азербайджан, Казахстан, Грузия как бывшие республики единого государства СССР занимались исследованием окраинных морей Северного Ледовитого и Тихого океанов, а также средиземных (Черного, Азовского, Балтийского) и внутренних (Каспийского, Аральского) морей. В основном эти исследования велись Государственным океанографическим институтом (ГОИН) Госкомгидромета со своими отделениями, Всесоюзным научно-исследовательским институтом рыбного хозяйства и океанографии (ВНИРО) Минрыбхоза СССР, Морским гидрофизическими институтом (МИ НАН Украины), институтом океанологии (ИО РАН), Институтом биологии южных морей (ИнБЮМ НАН Украины). В последние годы интенсивно ведутся работы по исследованию солевого состава и его динамики в окраинных, средиземных и внутренних морях, а также по оценке применимости ШПС-1978 и УС-1980 для этих бассейнов в ГОИН Роскомгидромета Друмевой Л.Б., Лучковым В.П., Скороходом А.И., Цыцариной А.Г. и другими.

Авторы достигли определенных успехов в изучении современного солевого состава этих водных бассейнов, определили границы диапазонов солености, в которых соблюдается относительное постоянство межионных соотношений, нашли уточненные связи между суммой ионов и хлорностью, оценили величины поправок или дали новое выражение, связывающее соленость с относительной электропроводимостью распределенных вод в диапазоне неустановившегося и установившегося солевого состава, сделали первые шаги к разработке региональных уравнений состояния.

Однако, учитывая определенные финансовые трудности в условиях дефицита необходимой прецизионной техники и реагентов, желательно было бы пред-

вариально оценить наиболее общие, необходимые и достаточные условия для достижения поставленных целей при возможных финансовых затратах. Это в первую очередь относится к таким проблемам, как характер и устойчивость взаимосвязи плотности метаморфизованных вод с минерализацией и соленостью, практические шкалы солености разных периодов и их взаимосвязь между собой и с абсолютной соленостью, допустимые пределы погрешности шкал и уравнений состояния, а также некоторые вопросы методики выполнения отдельных технологических операций при разработке и воспроизведении региональных практических шкал солености (РПС) и уравнений состояния (РУС). В настоящей работе сделана попытка априорной оценки некоторых требований к отдельным положениям при решении вышепоставленных проблем.

Соотношение солености и плотности морской воды. Установившееся в океанографии понятие "абсолютная (истинная) соленость" [3, 4] S_a связано с массовой долей всех растворенных в морской воде твердых веществ:

$$S_a = m_e / m, \quad (1)$$

где m_e - масса растворенных твердых веществ в массе m морской воды.

Именно абсолютная соленость S_a , наряду с температурой и давлением определяет термодинамическое состояние морской воды постоянного солевого состава. Плотность морской воды ρ зависит от массы m и объема V :

$$\rho = m / V. \quad (2)$$

Поскольку масса морской воды определяется массой чистой воды m_o и массой растворенных солей m_e , а объем определяется объемом чистой воды V_o и объемом солей V_e , получим:

$$\rho = (S_a \cdot m + m_o) / V = \quad (3)$$

$$= [S_a \cdot \rho \cdot V + \rho_o (V - S_a \cdot \rho \cdot V / \rho_o)] / V =$$

$$= S_a \cdot \rho + \rho_o (1 - S_a \cdot \rho / \rho_o),$$

где ρ_o , ρ_o - плотность чистой воды и растворенных солей соответственно.

Следовательно, плотность морской воды в конечном виде будет равна:

$$\rho = \rho_o / [1 - S_a \cdot (1 - \rho_o / \rho_o)]; \quad (4a)$$

$$\rho = \rho_o / [1 - S_a \cdot (1 - V'_o / V'_o)], \quad (4b)$$

где V'_o , V'_o - удельный объем чистой воды и растворенных солей соответственно.

Если рассматривать морскую воду не как бинарную систему вода-соль, а как многокомпонентную систему, тогда выражения (4a), (4b) примут вид:

$$\rho = \rho_o / [1 - \sum_{i=1}^m S_{a,i} \cdot (1 - \rho_{e,i} / \rho_{e,i})], \quad (5a)$$

$$\rho = \rho_o / [1 - \sum_{i=1}^m S_{a,i} \cdot (1 - V'_{e,i} / V'_o)], \quad (5b)$$

где $S_{a,i}$ - парциальная абсолютная соленость i -го солевого компонента, $V'_{e,i}$ - парциальный удельный объем того же компонента, m - общее число растворенных солевых компонентов.

Учитывая влияние температуры и давления на плотность (удельный объем) интегральной соли и отдельных солевых компонентов, выражения (4b) и (5b) будут иметь вид:

$$\rho = \rho_o / \{1 - \\ - S_a \cdot [1 - \frac{V'_{e,o} \cdot f_c(\Delta t) \cdot f_c(p)}{V'_o}]\}, \quad (6)$$

$$\rho = \rho_o / \{1 - \quad (7)$$

$$- \sum_{i=1}^m S_{a,i} \cdot [1 - \frac{V'_{e,o,i} \cdot f_{c,i}(\Delta t) \cdot f_{c,i}(p)}{V'_o}]\},$$

где $V'_{e,o}$, $V'_{e,o,i}$ - удельный объем интегральной соли и парциальный удельный объем i -го солевого компонента при температуре $t = t_o$, $P = 0$ соответственно;

$$\Delta t = t - t_0 ;$$

$f_c(\Delta t), f_c(P); f_{c,i}(\Delta t), f_{c,i}(P)$ - температурные зависимости и зависимости от давления удельного объема растворенной интегральной соли и парциального удельного объема i - того солевого компонента соответственно.

Как видно из выражений (6) и (7), абсолютная соленость дает однозначную связь с плотностью только при постоянстве солевого состава, т.е. при условии $S_{a,i} / S_a = \text{const}$, $V'_{c,i} / V'_c = \text{const}$. Следовательно, точное значение абсолютной солености при непостоянстве солевого состава не является гарантией точного вычисления плотности по уравнению состояния морской воды. Это связано, во-первых, с отличием парциальных удельных объемов $V'_{c,i,o}$ (или парциальных $\rho_{c,i,o}$ плотностей) солеобразующих компонентов друг от друга и от удельного объема $V'_{c,o}$ (или плотности $\rho_{c,o}$), во-вторых, с отличием $f_{c,i}(\Delta t)$ и $f_{c,i}(P)$ друг от друга и от $f_{c,i}(\Delta t)$ и $f_{c,i}(P)$ соответственно.

Если в одном из солевых компонентов происходит изменение парциальной абсолютной солености на величину $\Delta S_{a,i}$, то при вычислении плотности по бинарной модели морской воды возникает погрешность

$$\Delta\rho = \rho_o \cdot \Delta S_{a,i} \cdot Y(s, t, p) \cdot [1 - Z(s, t, p)], \quad (8)$$

$$\text{где } Y(s, t, p) = \frac{V'_{c,o} \cdot f_c(\Delta t) \cdot f_c(p)}{V'_c} ; \quad (9)$$

$$Z(s, t, p) = \frac{V'_{c,o,i} \cdot f_{c,i}(\Delta t) \cdot f_{c,i}(p)}{V'_{c,o} \cdot f_c(\Delta t) \cdot f_c(p)}. \quad (10)$$

В табл. 1 по данным работы [5] приведены полуэмпирические значения удельных объемов чистой воды V'_c и растворенной интегральной соли $V'_{c,o} \cdot f_c(\Delta t) = V'_c$, а также $Y(s, t, o)$, при температуре (5, 15, 25) °C при солености 30 и 35.

В табл. 2 в качестве примера приведены значения парциальных удельных объемов некоторых компонентов солевого состава морской воды $V'_{c,o,i} \cdot f_{c,i}(\Delta t) = V'_{c,i}$ (первая строка) и значения $Z(s, t, o)$ (вторая строка), $Y(s, t, o) \cdot [1 - Z(s, t, o)]$ (третья строка) для конкретных значений температуры и солености.

Как видно из табл. 1, парциальный удельный объем чистой воды в морской воде зависит как от температуры, так и от солености, правда в значительно меньшей мере: $\partial(V'_c)/\partial S \approx (0,0001+0,00002)$ дм³/(кг·‰).

Парциальный удельный объем интегральной соли также зависит и от температуры и от солености, причем:

$$\partial(V'_{c,i})/\partial t \approx (0,002+0,0013) \text{ дм}^3/(\text{кг}\cdot\text{К}),$$

$$\partial(V'_{c,i})/\partial S \approx (0,0007+0,0003) \text{ дм}^3/(\text{кг}\cdot\text{‰}).$$

Парциальные удельные объемы основных солеобразующих компонентов (см. табл. 2) значительно отличаются друг от друга и имеют различную температурную и соленостную зависимость (табл. 4). Значения парциальных удельных объемов компонентов отличаются от парциального объема интегральной соли и именно этот фактор является главной причиной методических ошибок вычисления плотности по уравнению состояния для бинарной модели морской воды в случае изменчивости межионных отношений (солевого состава). Зависящий от индивидуальных свойств солеобразующих компонентов параметр $Y(s, t, p) \cdot [1 - Z(s, t, p)]$ (см. выражение (8), табл. 2) изменяется в пределах от минус 0,12 до 0,27. Температурная и соленостная зависимость этого параметра лежит в пределах абсолютных значений $(-0,0003+0,001)\cdot\text{K}^{-1}$ и $\pm 0,002\ (\%)^{-1}$ соответственно, а относительные температурный α и соленостный β коэффициенты находятся в пределах $(0,004+0,017) \text{ K}^{-1}$ и $-$

$(0,01+0,02) (\%)^{-1}$ соответственно. Изменчивость этого параметра под воздействием давления до 200 бар не превосходит $0,05$ (бар) $^{-1}$ от его значения при атмосферном давлении, а относительный барический коэффициент γ не превышает $0,00025$ (бар) $^{-1}$.

Таким образом, основная доля погрешности вычисления плотности по уравнению состояния для бинарной модели морской воды в случае непостоянства солевого состава определяется величиной отклонения абсолютной парциальной солености $\Delta S_{\text{a},i}$ каких-либо солеобразующих компонентов от их номинальных значений в "стандартной" морской воде и отношением парциальных удельных объемов этих компонентов к парциальному удельному объему интегральной соли $V'_{\text{c},\text{o},i} / V'_{\text{c},\text{o}}$. Влияние температуры, солености и давления в диапазоне их изменений от 0 до 5°C , от 30 до 38 %, и от 0 до 200 бар может изменять погрешность вычисления плотности, но не более чем на $\pm(5+10)\%$ от ее значения при атмосферном давлении и при каких-либо начальных значениях температуры и солености.

Абсолютная соленость и практические шкалы солености.

В связи с невозможностью прямого измерения абсолютной солености как массовой доли всех растворенных твердых веществ в морской воде, на протяжении 20-го века было предложено несколько вариантов практических способов ее определения. С 1902 года по 1966 год наибольшее распространение получило и было принято как международный стандарт предложение Серенсена (1902 г.) определять соленость по массе сухого остатка, полученного путем выпаривания и последовательной сушки одного килограмма морской воды. При этом должны были строго соблюдаться определенные методические правила по предварительной обработке исходной воды и последующих превращениях элементов. Определение солености по

Серенсену таково: "Соленость морской воды (5%) есть суммарная масса в граммах всех твердых растворенных веществ, содержащихся в 1 кг морской воды, при условии, что все твердые вещества высушены до постоянной массы при 480°C , органические соединения сожжены, карбонаты переведены в окислы, бромиды, йодиды замещены эквивалентной массой хлоридов".

Кнудсен и Серенсен связали эту практическую соленость с хлорностью природных морских вод и дали аналитическое выражение для косвенного определения солености $S_{\text{c},\text{o}}$ по хлорности для вод океанского происхождения (включая воду из Балтийского моря):

$$S_{\text{c},\text{o}} = 0,03 + 1,805 \cdot Cl . \quad (11)$$

Лайман и Флеминг предложили определять соленость океанических вод как сумму главнейших ионов $\Sigma \%$, и также, как Кнудсен и Серенсен связали ее с хлорностью:

$$\Sigma \% = 0,073 + 1,811 \cdot Cl . \quad (12)$$

В случае непостоянства солевого состава формулы (11) и (12) не отслеживают в полной мере динамику солевых компонентов, и следовательно, возникают ошибки в определении солености.

Для повышения точности косвенного измерения солености необходимо было найти такой физический параметр, который в наибольшей степени отражает динамику межионных отношений. Таким параметром является электрическая проводимость морской воды, сильно зависящая от солености и позволяющая в конечном счете получить высокое разрешение косвенного измерения солености. В 1966 году были опубликованы Национальным океанографическим институтом Великобритании совместно с ЮНЕСКО созданные под руководством Р.Кокса новые международные океанологические таблицы, связывающие от-

носительную электропроводимость (ОЭП) R_{15} с соленостью S_k .

$$S_k = -0,08996 + 28,2972 \cdot R_{15} + \\ + 12,80832 \cdot R_{15}^2 - 10,67869 \cdot R_{15}^3 + \\ + 5,98624 \cdot R_{15}^4 - 1,32311 \cdot R_{15}^5. \quad (13)$$

При этом соленость проб натуральной океанской и морской воды или их смеси, вычислялась по измеряемой хлорности с помощью формулы

$$S_k = 1,80655 \cdot Cl. \quad (14)$$

Формула (13), следовательно, была получена для вод с разным солевым составом. Чтобы однозначно воспроизвести шкалу солености S_k или соответствующую ей шкалу относительной электропроводимости R_{15} , в разных участках этой шкалы потребовалась бы вода с разным солевым составом, чего чаще всего не удается сделать. Эта особенность не позволяет получить простое выражение для коррекции вычисленных значений плотности или ОЭП R_{15} для любой водной массы по отношению к стандарту [6].

В 1978 году группой экспертов по океанологическим таблицам и стандартам [7] была разработана практическая шкала солености-1978 (ШПС-1978), основанная на измерении относительной электропроводимости при 15°C (K_{15}) проб морской воды по отношению к эталонному раствору KCl с концентрацией 32,4356 г KCl на 1 кг раствора. Пробы морской воды были получены из нормальной воды серии Р-79 путем выпаривания или разбавления дистиллированной водой. Соленость проб вычислялась по коэффициентам выпаривания или разведения исходной стандартной воды с соленостью точно 35. Солевой состав всех приготовленных проб был постоянен по всей шкале солености. Связь практической солености с ОЭП K_{15} дана в следующей формуле:

$$S_{1978} = 0,008 - 0,1692 \cdot K_{15}^{1/2} + 25,3851 \cdot K_{15} + \\ + 14,0941 \cdot K_{15}^{3/2} - 7,0261 \cdot K_{15}^2 + \\ + 2,7081 \cdot K_{15}^{5/2} \quad (15)$$

Это позволило обеспечить однозначное воспроизведение ШПС-1978 и соответствующей ей шкалы ОЭП, так как они созданы на воде с постоянным солевым составом.

Все практические солености отличаются от абсолютной в силу двух главных причин. Во-первых, при создании шкалы солености использовался исходный материал, т.е. морская вода, "этикеточная" соленость которой уже отличалась от абсолютной. Так, Серенсен и Кнудсен использовали практическую соленость в виде сухого остатка, Лайман и Флеминг измеряли сумму не всех ионов, а только главнейших, Кокс для создания шкалы в области солености $S_r = 35 \pm 3$ фактически опирался на соленость по сухому остатку. При создании ШПС-1978 соленость проб при $K_{15} = 1$ точно соответствовала солености по сухому остатку. Именно эта особенность шкал Кокса и ШПС-1978 обеспечила преемственность новых шкал солености и практической солености по Серенсену и Кнудсену и сравнимость архивных данных с новыми величинами солености в океаническом диапазоне ее изменчивости.

Во-вторых, все практические шкалы солености либо полностью, либо частично не отслеживают изменчивости межионных отношений. В работах (например, [1,7]) проанализировано это явление и даны оценки ожидаемых дополнительных расхождений практической солености S_{c-k} , S_k и S_{1978} с абсолютной соленостью S_a . Не останавливаясь на выводах, рассмотрим только конечные результаты влияния изменчивости солевого состава на величину отличия практической солености от абсолютной.

Для шкалы Серенсена-Кнудсена ожидаемое отличие может быть вычислено по следующей формуле:

$$\Delta_s^{(C)} = S_{c-s} - S_a = \sum_{i=1}^m \delta(C_i) \cdot \left(\frac{K_\Sigma}{K_i} - 1 \right), \quad (16)$$

где $\delta(C_i)$ - изменение концентрации (парциальной солености) в i -том солеобразующем компоненте от среднеокеанического значения;

$K_\Sigma = 1,805$ - коэффициент связи интегральной солености с хлорностью в бинарной модели морской воды (см. выр. (11));

K_i - коэффициент связи парциальной солености i -того компонента с хлорностью;

$$K_i = M_i / (n \cdot a_{Cl}),$$

где M_i - молекулярная масса i -того компонента;

a_{Cl} - атомный вес хлора;

n - число атомов хлора в молекуле i -того компонента;

m - общее число компонентов, в которых нарушено среднеокеаническое межионное отношение.

В шкалах Кокса и ШПС-1978, основанных на измерении электропроводимости, при изменчивости межионных отношений возникнет дополнительное расхождение между практической и абсолютной соленостью, оценку которого можно произвести по формуле:

$$\Delta_s^{(R)} = S^{(R)} - S_a = \sum_{i=1}^m \delta(C_i) \cdot \left(\frac{\lambda_i^*}{\lambda_s^*} - 1 \right), \quad (17)$$

где $S^{(R)}$ - соленость по шкалам Кокса или ШПС-1978;

$\delta(C_i)$ - тоже, что в выражении (16);

$\lambda_s^* = \partial \chi / \partial S$ - дифференциальная эквивалентная электропроводимость в бинарной модели морской воды;

$\lambda_i^* = \partial \chi / \partial C_i$ - дифференциальная эквивалентная электропроводимость i -того солеобразующего компонента в многокомпонентной модели морской воды;

χ - удельная электропроводимость;

m - общее число компонентов, в которых нарушено среднеокеаническое межионное отношение.

Дифференциальные эквивалентные электропроводимости λ_i^* и λ_s^* зависят от солености, температуры и давления, поэтому выражение (17) примет следующий вид:

$$\Delta_s^{(R)} = \sum_{i=1}^m \delta(C_i) \cdot \left[\frac{(\lambda_i^*)_0 f_i(Ci) f_i(t) f_i(P)}{(\lambda_s^*)_0 f_s(S) f_s(t) f_s(P)} - 1 \right] \quad (18)$$

где $(\lambda_i^*)_0, (\lambda_s^*)_0$ - дифференциальные эквивалентные электропроводимости i -того компонента и интегральной соли при значениях $S = S_0$, $t = t_0$, $P = P_0$;

$f_i(Ci), f_i(t), f_i(P)$ - зависимости λ_i^* от концентрации i -го компонента, температуры и давления;

$f_s(S), f_s(t), f_s(P)$ - зависимости λ_s^* от интегральной солености, температуры и давления.

Проведенными в работах [1,7] исследованиями установлено, что в случае непостоянства солевого состава морской воды расхождения солености по шкале Кокса или ШПС-1978 с абсолютной соленостью в 1,5 раза и более меньше подобного расхождения шкал Серенсена-Кнудсена, Лаймана-Флеминга с абсолютной соленостью. Только при изменении ионного отношения стронция ($SrCl_2$) это расхождение будет больше в 1,8 раза при использовании шкал, основанных на измерении электропроводимости, по сравнению со шкалами, основанными на измерении хлорности. Однако, учитывая малую концентрацию стронция в морской воде, этим явлением можно пренебречь.

Как видно из выражения (18), абсолютное значение расхождения практических шкал солености, основанных на электропроводимости, с абсолютной соленостью в случае изменчивости солевого состава зависит в общем виде от величины отклонения концентрации i -того

компонентом от "среднего" значения $\delta(C_i)$ и от зависимости отношений $(\lambda_i^*)_0 / (\lambda_s^*)_0$,

$$f_i(C_i) / f_c(S), f_i(t) / f_c(t), f_i(P) / f_c(P).$$

Значения отношений $(\lambda_i^*)_0 / (\lambda_s^*)_0$, и $f_i(C_i) / f_c(S)$ приведены в табл. 5 и 6 соответственно. Значения отношения $f_i(t) / f_c(t)$ не выходят за пределы $1 \pm 0,03$ в диапазоне температуры $(0 + 25) ^\circ\text{C}$, а значения отношения $f_i(P) / f_c(P)$ лежат в пределах $0,99 + 1,10$ при изменении гидростатического давления в диапазоне от 0 до 10000 дбар при температуре $(-2 + 35) ^\circ\text{C}$ и солености $1,5 + 42$ [7].

В заключении данного раздела напрашиваются следующие выводы:

1. Практические шкалы солености, основанные на измерении электропроводимости, лучше отслеживают динамику изменчивости межионных отношений, чем шкалы, основанные на измерении концентрации одного главнейшего иона (хлора).

2. Отличие практической солености S_{c-k} , S_{1978} от абсолютной солености зависит от степени изменчивости солевого состава, индивидуальных свойств изменяющихся компонентов, а также от величины солености исследуемой воды. Зависимость от солености особенно заметна при $S = 1,5 + 12$, когда относительная погрешность из-за непостоянства солевого состава может увеличиваться в 1,6 раза по сравнению с погрешностью при $S = 35$.

3. Отличие практической солености S_{1978} от абсолютной практически не зависит от температуры и давления в диапазоне $S = 2 + 42$.

О региональных шкалах солености для Черного, Азовского, Каспийского, Аральского и Балтийского морей.

Что касается практических шкал солености названных бассейнов, то их создание и модернизация велись на протяжении всего 20-го века. Это было связано пер-

воначально с необходимостью повышения точности измерений, а затем с необходимостью отследить динамику изменчивости солевого состава, вызванной антропогенными и природными факторами особенно в поверхностных слоях и шельфовой зоне, подверженных сильному влиянию речного стока. Как правило, соленость определялась по сухому остатку (S_c), хотя в отдельных определениях [8] приводились данные солености по сумме главнейших ионов ($\Sigma \%$ Лаймана и Флеминга). Региональность шкал солености проявлялась главным образом в коэффициентах a , b и c формулы, связывающей хлорность с твердым (плотным) сухим остатком:

$$S_{c-k} = a + b \cdot Cl + c \cdot Cl^2 \quad (19)$$

В табл. 7 приведены значения этих коэффициентов, заимствованные из таблиц [9], действующих до 1984 года, и методики [10], рекомендованной к применению после 1984 г.

Ожидаемое среднее квадратическое отклонение солености, вычисленной по формуле (19) для отмеченных морей не превышает 0,03. Границы применимости новых формул, как оценивает Л.Б.Друмева [10], лежат в пределах хлорности от 0,5 г/кг до максимальных значений, свойственных конкретным морям.

Связав значение солености S_{c-k} с относительной электропроводимостью R_{20} , Л.Б.Друмева [10] дала региональные уравнения вычисления солености по R_{20} в следующем виде:

$$S_{c-k} = a_1 + a_2 \cdot R_{20} + a_3 \cdot R_{20}^2 + a_4 \cdot R_{20}^3 + a_5 \cdot R_{20}^4, \quad (20)$$

где $R_{20} = \frac{\chi(5,20,0)}{\chi(35,20,0)}$ - ОЭП исследуемой воды с соленостью S при температуре $t = 20 ^\circ\text{C}$ и атмосферном давлении ($P=0$);

$\chi(5,20,0)$ - удельная электропроводимость исследуемой воды с соленостью S при $t = 20^{\circ}\text{C}$, $P = 0$;

$\chi(35,20,0)$ - удельная электропроводимость нормальной воды с соленостью $S = 35$ при $t = 20^{\circ}\text{C}$, $P = 0$.

Значения коэффициентов a_i для разных морей приведены в табл. 8.

Применимость формулы (20) рекомендуется к водам с соленостью более 4 для всех морей. Среднее квадратическое отклонение солености, вычисленное по этой формуле, от действительного значения $S_{\text{с-к}}$ не превышает 0,03.

На рис. 1 показаны расхождения в значениях солености, вычисленных по формуле (20) от ШПС-1978 для одних и тех же значений R_{20} . Если большое расхождение региональной солености Каспийской и Аральской воды вполне понятно (из-за большого отличия солевого состава от океанской воды), то расхождения солености Черноморской воды (по сравнению с Азовской) весьма существенно и достигает $-0,17 \pm 0,02$ в диапазоне $S = 16 + 22,3$. Региональная шкала солености для глубинной Черноморской воды ($S \approx 22,33$, глубина 1800 + 2100 м) совпадает со шкалой ШПС-1978 в пределах точности, оговоренной Л.Б.Друмевой ($\pm 0,06$ при доверительной вероятности 0,95).

Об уточнении региональных шкал практической солености.
Прежде, чем рассматривать вопрос уточнения вышеприведенных региональных шкал солености, следует оценить допустимую погрешность этих шкал. Во-первых, нужно исходить из диапазона изменчивости солености в рассматриваемом регионе. Так, в Азовском море средняя по бассейну соленость может меняться на 3 % в течение года или за период в несколько лет. При этом меняются и межионные соотношения, причем по всей глубине из-за его мелководности. Изменение уровня Каспийского моря приводит к измене-

нию солености на 0,16 % за 30 лет [8]. Зарегулирование рек Аму-Дары и Сыр-Дары привело к катастрофическому уменьшению объема Аральского моря, в результате чего его соленость значительно возросла. В тоже время, глубинные воды среднего и южного Каспия, а особенно Черного моря, оказываются стабильными. Так на глубинах 1800 + 2100 м в Черном море изменчивость потенциальной температуры и солености по всей акватории не превышает $\pm 0,002^{\circ}\text{C}$ и $\pm 0,003$ [11]. Во-вторых, следует оценить метрологические возможности измерительной техники и химико-аналитических методик. В качестве измерительного (интерполирующего) параметра следует выбрать электрическую проводимость в связи с тем, что она лучше отслеживает непостоянство солевого состава. В настоящее время нет высокоточных эталонов удельной электропроводимости, поэтому следует принять международно-признанный параметр - относительную электропроводимость. За этalon единицы ОЭП, также как и в ШПС-1978, следует принять электропроводимость водного раствора хлористого калия с концентрацией 32,4356 г/кг при температуре $+15^{\circ}\text{C}$ (МТШ-1990). Это позволит использовать для калибровки солемеров стандартную нормальную воду с соленостью $S_{1978} \approx 35,0$ и широкодиапазонные солемеры, пригодные для работ и в океане, и в морях с меньшей соленостью.

Для создания региональных шкал солености могут быть использованы электросолемеры типа "Autosal" 8400B (Канада) или СОКОЛ МГИ-4201 (МГИ НАН Украины), позволяющие обеспечить измерения электропроводимости с погрешностью не более 0,002 (0,001 при терmostатировании помещения) и 0,003 в эквиваленте солености соответственно.

В качестве основного свойства морской воды для создания региональной шкалы практической солености вероят-

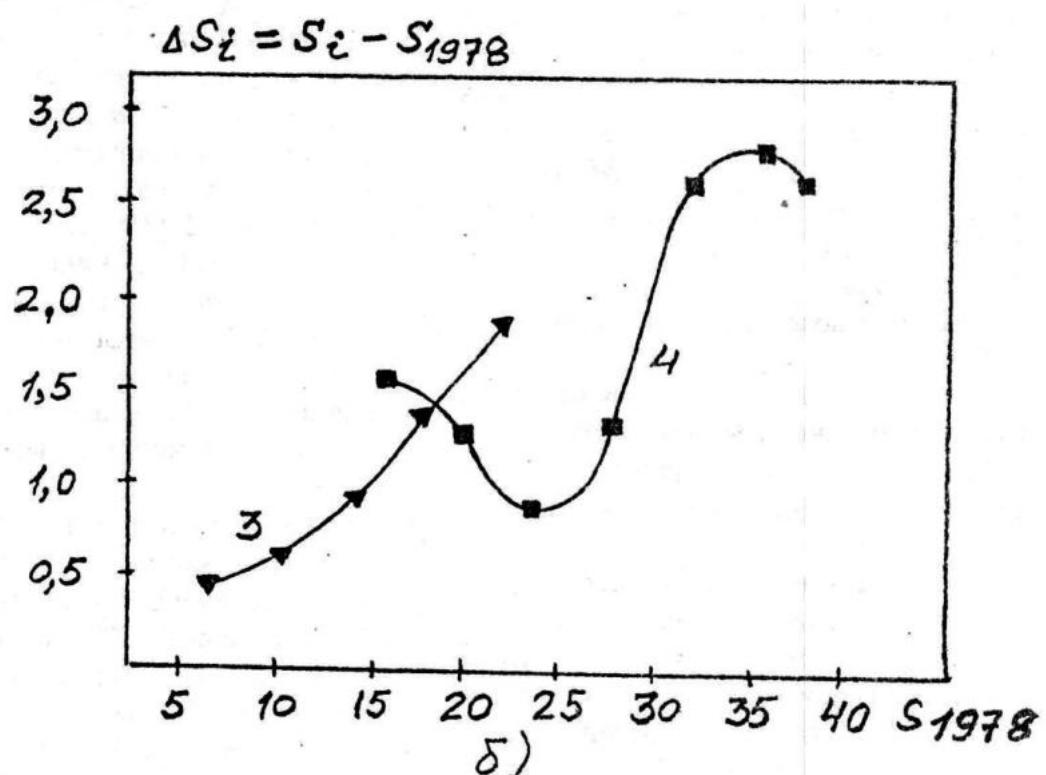
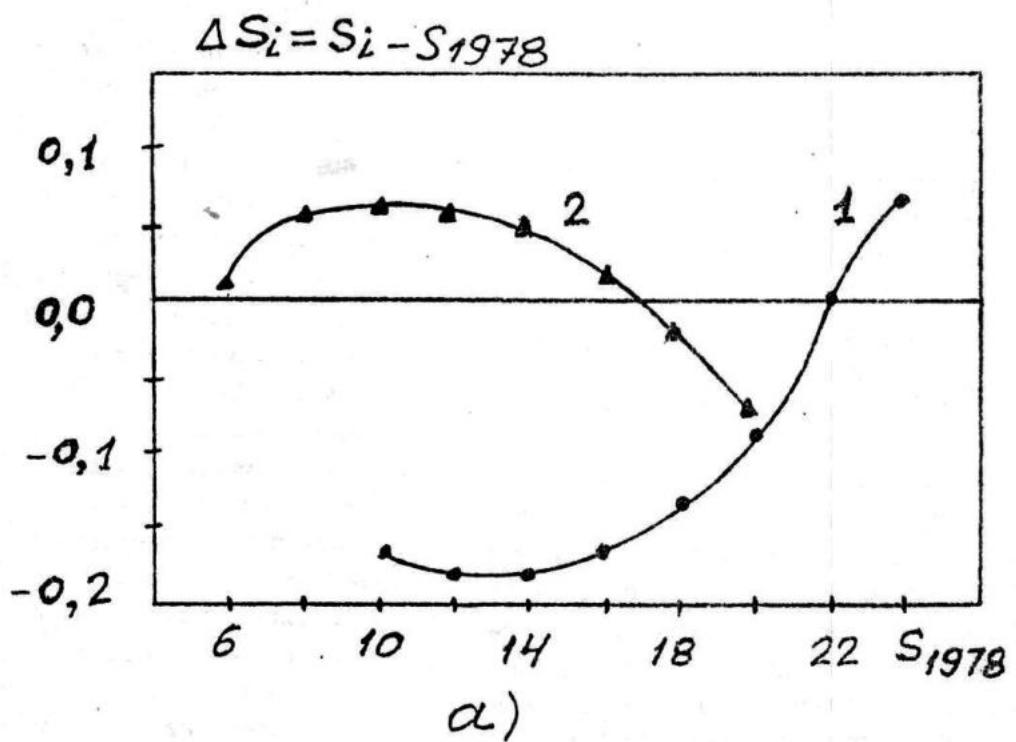


Рис. I. Отличие региональных шкал солености, основанных на измерении относительной электропроводимости, от ШПС -1978 : 1-Черное море, 2-Азовское море, 3-Каспийское море, 4-Аральское море.

нее всего следует взять массу твердого сухого остатка, т.е.

$S_{\text{св}}$. Это позволит связать архивные данные с данными в будущем, в пределах точности соблюдения регионального постоянства солевого состава. Для обеспечения воспроизводимости РШПС и соответствующей ей региональной шкалы ОЭП, необходимо создать региональный субстандарт электропроводимости - солености. Такая региональная нормальная вода (РНВ) должна быть аттестована по ОЭП относительно эталонного раствора KCl при $+15,0^{\circ}\text{C}$. В качестве исходной воды для приготовления РНВ должна использоваться вода из данного региона, взятая в месте, отличающимся наибольшим постоянством характерного для региона солевого состава. Для Каспийского и Черного морей это может быть глубинная вода с наибольшей соленостью, если улетучивание сероводорода не приведет к появлению нестабильности солевого состава или вариации массы сухого остатка. Учитывая исследования, проведенные в ГОИН Роскомгидромета [12, 13], что межионные соотношения в основном устанавливаются при минерализации более $2,5+4 \text{ г/кг}$, можно из региональной нормальной воды путем разведения дистиллированной водой приготовить пробы воды, соленость (масса твердого остатка) которых может быть вычислена по массе сухого остатка исходной воды по коэффициентам гравиметрического разведения или выпаривания (аналогично процедуре при создании ШПС-1978).

В конечном счете, точность создания региональной шкалы будет определяться точностью определения массы твердого сухого остатка. Если во времена Серенсена-Кнудсена эта величина определялась с погрешностью $\pm 0,01$ в эквиваленте солености, то современные возможности неизвестны и требуют дополнительного исследования. РНВ может быть аттестована одновременно с аттестацией по ОЭП и по другим па-

метрам, если это не приведет к значительному удорожанию ее.

Основной алгоритм вычисления солености РШПС должны быть аналогичным алгоритму ШПС-1978:

$$S_{\text{РШПС}} = \sum_{i=0}^m a_i \cdot R_i^{\frac{i}{2}} + \frac{t-15}{1+K(t-15)} \cdot \sum b_i \cdot R_i^{\frac{i}{2}}, \quad (21)$$

где $R_i = \frac{\chi(s, t, o)}{\chi(35, t, o)}$ - относительная электропроводимость воды с соленостью S , при температуре t , давлении $P = 0$;

a_i, b_i, K - коэффициенты, которые определяются при разработке РШПС.

Если отличие $S_{\text{РШПС}}$ от S_{1978} при одних и тех же R_i не превышают $\pm 0,03$ при $t = 15^{\circ}\text{C}$, то можно использовать b_i, K такими же, как в ШПС-1978. В противном случае b_i, K должны определяться заново.

При измерениях солености *in situ* с помощью СТД-систем значения R_i должны вычисляться по следующим формулам:

$$R_i = \frac{R}{f(t) \cdot f(P)}, \quad (22)$$

где $R = \frac{\chi(s, t, P)}{\chi(35, 15, o)}$;

$\chi(s, t, P), \chi(35, 15, o)$ - удельные электропроводимости воды с соленостью S , при температуре t и давлении P и нормальной воды с соленостью $S = 35$, при $t = 15^{\circ}\text{C}$ и $P = 0$ соответственно;

$f_{(t)} = \frac{\chi(35, t, 0)}{\chi(35, 15, o)}$ - температурная за-

висимость электропроводимости нормальной воды с соленостью $S = 35$ при атмосферном давлении;

$$f_{(t)} = T_{\text{ШПС-1978}} = 0,6766097 + 2,00564 \cdot 10^{-2} \cdot t + 1,104259 \cdot 10^{-4} \cdot t^2 - 6,9698 \cdot 10^{-7} \cdot t^3 + 1,0031 \cdot 10^{-9} \cdot t^4, \quad (t^{\circ}\text{C}, \text{МППШ-1968});$$

$f_{(P)} = \frac{\chi(s, t, P)}{\chi(s, t, o)}$ - зависимость удельной электропроводимости от давления.

Если $\Delta S = (S_{\text{РШС}} - S_{\text{ШС-1978}})_{t=15} \leq 0,03$, то можно принять $f(P) = (R_p)_{\text{ШС-1978}}$. При этом погрешность вычисления $S_{\text{РШС}}$ будет меньше 0,003. Если $\Delta S \geq 0,03$, то $f(P)$ должно быть разработано заново.

При разработке региональных шкал солености желательно установить не только связь между массой сухого остатка и относительной электропроводимостью при различных значениях солености, температуры и давления, но и связь электропроводимости с суммой ионов. Также желательно измерить парциальные эквивалентные и дифференциальные электропроводимости основных солевых компонентов воды упоминаемых морей в реальных диапазонах изменчивости солености, температуры и давления. Это восполнит недостающий справочный материал и позволит производить привязку региональных шкал практической солености к условиям, отличным от стандартного солевого состава.

Разработка региональных уравнений состояния (РУС) морской воды.

Как было показано выше, точное знание абсолютной солености без стехиометрических характеристик чистой воды и солеобразующих компонентов в случае непостоянства солевого состава еще не дает гарантии точного вычисления плотности или оценки возможных ошибок. В связи с этим при разработке РУС желательно измерить (или вычислить) парциальные удельные объемы чистой воды и главнейших солеобразующих компонентов для реальных вод Азовского, Черного, Каспийского и Аральского морей в диапазоне конкретной изменчивости солености, температуры и давления. Как было установлено ранее, парциальные плотности чистой воды и солеобразующих компонентов

зависят не только от температуры, давления, но и от солености. Это говорит о том, что уравнение состояния в виде простого аналитического выражения (4) создать нельзя. Только экспериментальные исследования взаимосвязи непосредственно измеренной плотности морской воды с конкретной региональной практической соленостью $S_{\text{РШС}}$ позволят создать уравнение для реального диапазона изменчивости температуры и давления. При этом необходимо максимально использовать опыт, полученный при создании международного уравнения состояния морской воды УС-1980. Однако необходимо будет учитывать возможное отличие изотопного состава воды Азовского, Черного, Каспийского и Аральского морей от среднеокеанической воды (SMOW), а также параметров термического расширения и барического сжатия.

Общую форму алгоритмов вычисления плотности следует заимствовать из УС-1980, упрощая ее в связи с достижимой точностью измерений всех параметров состояния воды. Учитывая высокую стабильность и однородность потенциальной температуры и солености в придонном слое Черного моря ($1800 + 2100$) м, а возможно и в Каспийском море, средняя квадратическая погрешность РУС для глубинных слоев Черного и Каспийского морей должна быть на уровне УС-1980. РУС для Азовского и Аральского морей, а также для распространенных прибрежных и поверхностных вод Черного и Каспийского морей должны иметь точность на уровне влияния изменчивости солевого состава, а также нерастворенных твердых взвесей. Предварительная оценка показывает, что средняя квадратическая погрешность РУС для бинарной модели отфильтрованной морской воды в этих условиях должна лежать в пределах $(1+2) \cdot 10^{-5}$ р.

При наличии большого количества минеральной или органической взвеси в воде, плотность мутной воды ρ^* может

быть вычислена по следующему уравнению состояния [14]:

$$\rho^* = (1 - C/\rho_a) \cdot \rho + C, \quad (23)$$

где С – концентрация взвеси в единице объема морской воды;

ρ_a – плотность взвешенного вещества;

ρ – плотность отфильтрованной морской воды.

Взвесь в воде присутствует всегда в мелководных морях, в шельфовой зоне глубоких морей, в эстуариях и может оказывать существенное влияние на горизонтальную и вертикальную циркуляцию в районах смешения вод. Так что в экспедиционных условиях необходимо учитывать влияние взвеси, предварительно ее оценив из специальных измерений, включая оптические.

Заключение. Даже беглый анализ состояния вопроса по созданию региональных шкал практической солености и уравнений состояния показывает, что одной организации в современных условиях СНГ и даже какому-либо одному государству не справиться с подобными задачами. Необходима кооперация в использовании современной техники, применении современных реагентов высокой чистоты, в освоении и производстве региональной нормальной воды, в экспедиционных средствах для отбора проб, в физико-химико-аналитических исследованиях, в обработке и анализе полученных результатов. Только так могут быть разработаны и региональные шкалы солености и уравнения состояния морской воды как своеобразные гидрофизические и экологические паспорта водных бассейнов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Забурдаев В.И. Методическая погрешность измерения солености морской воды по электропроводности в случае непостоянства солевого состава. – Мор. гидрофиз. исслед., 1975, № 2, с. 108-119.

2. UNESCO 1981. Tenth report of the joint panel on oceanographic tables and standards/ Paris, September, 1980. UNESCO tech. Pap. In Mar. Sci., № 36, p. 25.

3. Knudsen M., Forch C., Sorensen S.R.L. Bericht über die chemische und physikalische Untersuchung des Seewassers und die Aufstellung der neuen Hydrographischen Tabellen. Wissenschaftl. Meeresuntersuch., N.P. VI. 1902.

4. Lewis E.L., Perkin R.C. Salinity: its definition and calculation. – J. Geophys. Res. C., 1978, 83, № 1, p. 466-478.

5. Poisson A., Chanu A. Limnol. and Oceanogr., 1976, 21(6), p. 853-861.

6. Льюис Э.Л., Фофонов Н.П. К сведению океанологов. – Океанология, 1979, т. 19, № 3, с. 543-544.

7. Забурдаев В.И. Непостоянство солевого состава морской воды и достоверность косвенных измерений солености, плотности по электрической проводимости, температуре и давлению. – Мор. гидрофиз. журн., 1985, № 4, с. 50-56.

8. Пахомова А.С., Затучная Б.М. Гидрохимия Каспийского моря. – Л.: Гидрометеоиздат, 1966. с. 343.

9. Зубов Н.Н. Океанологические таблицы. – Л.: Гидрометеоиздат, 1957, с. 406.

10. Методические указания по химическому анализу распределенных вод морских устьевых областей рек и эпиконтинентальных морей. № 46. – М.: Московск. отд. Гидрометеоиздата, 1984, с. 6-14.

11. Hydroblock 91. Report of the CTD Intercalibration Workshop./Aubrey D.G., Oguz T., Deneire V.E., Ivanov V., McSherry T., Diacome V., Nikolaenko E./ WHOI-92-10. Technica report, p. 126.

12. Об изменчивости ионного состава вод Балтийского моря в диапазоне применимости отношений хлорность-соленость-плотность/Скороход А.И., Цыцарин А.Г.; Гос. океаногр. ин-т. – М.: 1995. – 9 с. Деп. В ВИНТИ 28.12.95, № 3497 – В 95.

13. Об ионном составе вод Белого моря и отношениях хлорность-соленость-плотность / Цыцарин А.Г., Скороход А.И.: - Гос. океаногр. ин-т. - М.: 1995. - 9с. Деп. в ВИНТИ 27.12.95., № 3491-В 95.

14. Самолюбов Б.И., Слуев М.В. Воздействие процессов переноса взвеси на устойчивость водного потока. - Метеорология и гидрология, 1999, № 6, с. 75-83.

Таблица 1

Парциальные удельные объемы чистой воды V'_w и растворенной интегральной соли V'_c в морской воде и значения $Y(s,t,o)$

Температура, °C	V'_w , дм ³ /кг		V'_c , дм ³ /кг		$Y(s,t,o)$	
	S=30	S=35	S=30	S=35	S=30	S=35
5	0,999365	0,999240	0,2473	0,2509	0,2475	0,2511
15	1,000309	1,000198	0,2676	0,2708	0,2707	0,2707
20	1,002418	1,002362	0,2810	0,2826	0,2803	0,2819

Таблица 2

Парциальный удельный объем растворенных солевых компонентов, дм³/кг (первая строка); значение $Z(s,t,o)$ (вторая строка) и значение $Y(s,t,o) \cdot [1-Z(s,t,o)]$ (третья строка)

Электролит	$S = 30$		$S = 35$	
	$t = 5^\circ\text{C}$	$t = 25^\circ\text{C}$	$t = 5^\circ\text{C}$	$t = 25^\circ\text{C}$
NaCl	0,284	0,321	0,287	0,324
	1,150	1,142	1,144	1,146
	-0,0371	-0,0398	-0,0362	-0,0416
KCl	0,365	0,391	0,366	0,393
	1,476	1,391	1,459	1,391
	-0,1178	-0,1096	-0,1152	-0,1122
Na_2SO_4	0,107	0,140	0,113	0,146
	0,433	0,498	0,450	0,517
	0,1403	0,1407	0,1381	0,1362
MgSO_4	0,0018	0,0086	0,007	0,020
	0,0073	0,031	0,028	0,071
	0,2458	0,2716	0,2441	0,2619
MgCl_2	0,188	0,199	0,191	0,206
	0,759	0,708	0,761	0,728
	0,0596	0,0818	0,0600	0,0767
CaCl_2	0,195	0,216	0,199	0,221
	0,7882	0,7687	0,7931	0,7820
	0,0524	0,0648	0,0519	0,0614

Таблица 3

**Изменение парциального удельного объема солеобразующих компонентов в морской воде при изменении температуры (атмосферное давление),
 $\partial(V_{ci})_{S,t} / \partial t$, дм³/(кг·К)**

Электролит	S = 30		S = 35		S = 38,4	
	t = 5°C	t = 25°C	t = 5°C	t = 25°C	t = 5°C	t = 25°C
NaCl	0,0022	0,0010	0,0022	0,0012	0,0024	0,0012
KCl	0,0016	0,0008	0,0017	0,0008	0,0017	0,0008
Na ₂ SO ₄	0,0022	0,0011	0,0023	0,0011	0,0024	0,0011
MgSO ₄	0,00034	0,00014	0,00062	0,00028	0,00090	0,00048
MgCl ₂	0,0014	0,0006	0,0014	0,00073	0,0015	0,00073
CaCl ₂	0,0013	0,00072	0,0013	0,00081	0,0013	0,00081

Таблица 4

**Сжимаемость парциального удельного объема солеобразующих компонентов в морской воде (S = 35, t = 25 °C, атмосферное давление)
 $[\partial(V_{ci})_{S,t} / \partial P] \cdot 10^5$, дм³/(кг · бар)**

NaCl	KCl	Na ₂ SO ₄	MgSO ₄	MgCl ₂	CaCl ₂	Интегральная морская соль
-6,4	-4,1	-7,7	-7,2	-7,3	-4,9	-(7,3+8,3)

Таблица 5

Значения отношения $(\lambda^*)_0 / (\lambda^*_s)_0$ в морской воде
при $S = 35$, $t_0 = 23^\circ\text{C}$, $P_0 = 0$

NaCl	KCl	MgCl ₂	MgSO ₄	CaCl ₂	K ₂ SO ₄
1,079	1,099	1,058	0,384	0,996	0,633

Таблица 6

Изменчивость отношения $f_i(C_i) / f_s(S)$ для разных солевых компонентов
в зависимости от солености S и концентрации C_i при $t = 18^\circ\text{C}$

	Соленость, S	1,5	3,0	6,0	11,7	29,2	35,0	40,9
	Концентра- ция C _i , г-экв/л	0,025	0,05	0,10	0,20	0,50	0,60	0,70
$\frac{f_{\text{NaCl}}(C)}{f_s(S)}$		1,02	1,01	0,98	0,97	1,0	1,0	1,01
$\frac{f_{\text{KCl}}(C)}{f_s(S)}$		0,96	0,97	0,94	0,95	0,99	1,0	1,01
$\frac{f_{\text{MgCl}_2}(C)}{f_s(S)}$		1,12	1,1	1,05	1,02	1,01	1,0	0,99
$\frac{f_{\text{MgSO}_4}(C)}{f_s(S)}$		1,62	1,52	1,2	1,2	1,02	1,0	1,0
$\frac{f_{\text{CaCl}_2}(C)}{f_s(S)}$		1,12	1,08	1,04	1,02	1,01	1,0	1,0
$\frac{f_{\text{K}_2\text{SO}_4}(C)}{f_s(S)}$		1,16	1,12	1,05	1,03	1,0	1,0	1,01

Таблица 7

Коэффициенты формулы (19) для расчета
солености $S_{\text{ск}}$ по хлорности

Моря	Литература [9]			Литература [10]		
	a	b	c	a	b	c
Балтийское	0,115	1,805	0	0,03	1,805	0
Черное	0,184	1,795	0	0,202	1,795	0,002
Азовское	0,21	1,794	0	0,272	1,881	0,014
Каспийское	0,14	2,36	0	0,311	2,176	0,023
Аральское	0,26	2,791	0	1,396	2,441	0,025

Таблица 8

Значения коэффициентов a_i в формуле (20)

Моря	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5
Балтийское	-0,170	29,488	7,415	0	0
Черное	-0,225	29,292	6,554	0,227	0,023
Азовское	-0,359	30,806	6,192	-2,391	-0,385
Каспийское	0,091	28,277	16,478	3,470	0,772
Аральское	11,742	-12,703	53,811	-4,851	10,164