

**МЕТОДЫ И СРЕДСТВА
ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОЛЕННОСТИ
ШЕЛЬФОВЫХ ЗОН
ОКЕАНОВ И МОРЕЙ**

А.Н. Греков, Н.А. Греков, Е.Н. Сычев

Институт природно-технических систем
г. Севастополь, ул. Ленина, 28
E-mail: ngrekov@nm.ru

Рассмотрены методы и средства определения солёности. Показано, что общепринятые методы определения солёности через показатели хлорности или электропроводности при нарушениях постоянства солевого состава становятся ненадежными. Предложена редукция задачи определения солёности к задаче измерения скорости звука в воде. Приводится сравнение разработанного ИСЗ-1 с зарубежными аналогами.

Введение. Постоянно растущая интенсивность хозяйственной деятельности человека в шельфовых зонах океанов и морей нарушает динамическое равновесие природных процессов и неизбежно ведет к масштабным и, как правило, неблагоприятным трансформациям окружающей среды. В результате работы промышленных предприятий, транспорта и т.д. в Мировом океане и, особенно, в его шельфовых зонах накапливаются опасные загрязнители, такие как тяжелые металлы (ртуть, свинец и кадмий и др.), нефтепродукты, органические соединения и т.п. В результате накопления загрязнений могут происходить значительные нарушения постоянства солевого состава морской воды. Такие нарушения, если они не учитываются, могут привести к неправильной трактовке данных измерений солёности относительно косвенными методами.

Постоянство солевого состава морской воды было постулировано в виде достаточно условного, как стало ясно позднее, закона Дитмара (1884 г.) по результатам знаменитой экспедиции «Челленджера» в конце 19-го века. На основе этого закона М. Кнудсеном еще в 1902 г.

была получена формула для определения солёности по концентрации хлора

$$S \text{ ‰} = 0,030 + 1,805 \text{ Cl ‰},$$

где Cl – хлорность воды. В 1967 г. формула Кнудсена была уточнена и заменена новой «международной» формулой

$$S \text{ ‰} = 1,80655 \text{ Cl ‰}.$$

Благодаря такой формуле, весьма сложная задача по определению солёности морской воды может быть редуцирована к достаточно простой задаче по определению хлорности воды. В общем виде эту прямую зависимость с учетом поправок на температуру и гидростатическое давление можно записать так $S = S_{Cl}(T, Cl, P)$.

Из «последней» международной формулы следует, что для определения солёности морской воды достаточно всего лишь установить (измерить) ее хлорность. Но и эта формула не может считаться окончательной и всеобъемлющей, поскольку многие моря, частично или полностью отделенные от Мирового океана, и, вследствие этого, сильно распресненные или, наоборот, осолоненные (Аральское, Каспийское, Азовское, Черное, Балтийское) имеют иной солевой состав и соответственно несколько другие соотношения между солёностью и хлорностью (см. табл. 1). Поэтому для отдельных морей существуют региональные уравнения для пересчета хлорности в солёность [1, 2].

Т а б л и ц а 1

Зависимость солёности от хлорности воды

Море (озеро)	$S = f(Cl)$, S и Cl в ‰
Черное	$S = 1,1856 + 1,7950 \text{ Cl}$
Балтийское	$S = 0,115 + 1,805 \text{ Cl}$
Азовское	$S = 0,21 + 1,794 \text{ Cl}$
Каспийское	$S = 0,140 + 2,360 \text{ Cl}$
Аральское	$S = 0,264 + 2,791 \text{ Cl}$

Таким образом, удобная практически замена измерений солёности измерениями хлорности не может быть признана успешной редукцией задачи по определению солёности морской воды.

Основная часть. Указанная проблема редукиции до сих пор находится в стадии исследования и выбора подходящего однозначно связанного с соленостью измеримого показателя, и ее решение весьма затруднено тем, что структура солености морской воды имеет весьма сложный характер, а сама соленость не может быть определена простым выпариванием.

В частности в настоящее время считается, что для морской воды «соленость» – это общий вес в граммах всех твердых веществ, растворенных в 1000 граммах воды, при условии, что фтор, бром, йод замещены эквивалентным количеством хлора, все карбонаты превращены в окислы и все органические вещества сожжены (при 480°C). При этом количественные характеристики солености определяются лабораторным методом полного химического анализа, который является слишком трудоемким и не поддается автоматизации.

Как известно в океанографии для учета солености морской воды широко используется «практическая соленость» (S_p) морской воды (Шкала ПС-1978). Практическая соленость является безразмерной относительной величиной и определяется косвенным путем через измерения отношения проводимостей ($C(S_p, T, P)/C(35, T, 0)$) морской воды и раствора KCl стандартного состава. Этот метод позволил увеличить точность и автоматизировать процесс измерения относительной электропроводности. Вплоть до настоящего времени практическая соленость морской воды является величиной, которая накапливается в национальных и международных базах данных.

Однако следует отметить, что метрологическая прослеживаемость к эталонам SI результатов измерений относительной электропроводности, по которым рассчитывается практическая соленость, до сих пор не достигнута, что приводит к риску увеличенной неопределенности при сравнении результатов наблюдений, особенно за длительные

периоды времени. Это объясняется следующими причинами:

– во-первых, в процессе измерений электропроводности используются искусственно созданные растворы определенной чистоты с соответствующим значением отношения проводимости, а оценка качества этих двух моментов находится вне рамок системы единиц SI, т.к. они не являются предметом регулярных международных сличений, и приемлемая точность их воспроизведения различными лабораториями не может быть гарантирована [3];

– во-вторых, значительные нарушения постоянства солевого состава, которые возникают непредсказуемо, могут привести к существенным искажениям результатов измерений.

Отдельным недостатком практической солености является то, что она определяется лишь в ограниченном диапазоне $2 < S_p < 42$. При превышении верхнего предела солености ($S_p > 42$) должна быть использована технология разбавления пробы морской воды. Такая технология серьезно усложняет процесс измерения и не может проводиться *in situ*. Кроме того, правильность нахождения солености морской воды указанным методом может быть подвергнута серьезному сомнению из-за наличия существенных аномалий солености вследствие нарушений постоянства солевого состава морской воды в закрытых морях и шельфовых зонах по причинам природного и антропогенного характера.

Для улучшения ситуации к 2010 г. была разработана и принята уравнение состояния морской воды «TEOS-10» [3], которое может быть использовано для расчета различных термодинамических свойств (функций) морской воды в широком диапазоне независимых параметров.

В системе термодинамических функций на основе уравнения TEOS-10 наряду с температурой (T) и гидростатическим давлением (P) в качестве третьего независимого параметра вместо безразмерной относительной солености вводится новый показатель солености –

«абсолютная соленость» – S_A . Согласно TEOS-10 «абсолютная соленость» – это массовая доля материалов растворенных в морской воде, она является размерной величиной, измеряется в «г/кг» и согласуется с системой измерений SI.

Предпочтительность размерной абсолютной солености по сравнению с практической заключается в том, что термодинамические свойства водных солевых растворов различного типа, в том числе и морской воды, зависят от массы растворенных солей. Благодаря этому уравнение TEOS-10, созданное под абсолютную соленость, может быть распространено также и на такие водные солевые растворы, для которых нарушается закон о постоянстве солевого состава. Диапазон возможных значений абсолютной солености, S_A в уравнениях TEOS-10 составляет от 0 до 120 г/кг что является более чем достаточным для практического применения не только к морской воде, но и к сильно загрязненным водам, и рассолам.

Связь между абсолютной соленостью и практической соленостью морской воды устанавливается следующим соотношением

$$S_A = (35,16504/35)S_P + \delta S_A(x,y,P), \text{ г/кг.}$$

Здесь $\delta S_A(x,y,P)$, г/кг – «аномалия абсолютной солености», которая должна учитывать нарушения постоянства солевого состава морской воды. Таким образом к проблемам связанным с нахождением надежных значений практической солености морской воды добавляется проблема районирования нарушений постоянства солевого состава морской воды и оценки соответствующих значений аномалии абсолютной солености ($\delta S_A(x,y,P)$) с привязкой по географическим координатам (x,y) и глубине (давлению, P) в глобальном масштабе. Для определения аномалий абсолютной солености δS_A разработчиками TEOS-10 в лабораторных условиях был выполнен анализ образцов морской воды взятых в разных точках Мирового океана, при

этом шельфовые зоны не учитывались. Следует отметить, что ни количество взятых образцов (811), ни схема их взятия не могут считаться информативными в степени достаточной для построения глобальной карты (атласа) аномалий абсолютной солености мирового океана и тем более его шельфовых зон и закрытых водоемов даже без учета временной изменчивости полей аномалии абсолютной солености.

Итак, можно констатировать, что вопрос прямого измерения массы растворенных веществ или абсолютной солености *in situ* автоматизированными приборами по-прежнему остается открытым и его решение, вероятно, является делом не самого ближайшего будущего. Однако в настоящее время уже имеются все необходимые предпосылки для успешной редукции задачи определения (не измерения) абсолютной солености. Здесь и далее под «соленостью» будем понимать абсолютную соленость.

Соленость (абсолютная) является одним из трех независимых параметров: температура – T , соленость – S_A и гидростатическое давление – P , через которые различные термодинамические свойства (функции) морской воды (Z_i) могут быть выражены с помощью уравнений вида $Z_i = Z_i(T, S_A, P)$. Отсюда математическое решение проблемы редукции может быть представлено в общем виде $S_A = S_{A,Z_i}(T, Z_i, P)$, где Z_i – одна из практически измеримых и технологически удобных термодинамических функций морской воды (наиболее предпочтительными являются те функции, которые могут быть измерены *in situ*). Причем для количественного определения солености в этом случае не обязательно стремиться к получению явной зависимости солености от измеримого параметра Z_i , т.к. любая неявная функция солености вида $Z_i = Z_i(T, S_A, P)$ может быть численно решена относительно солености с помощью существующих математических методов, если значения других величин известны. Особым достоинством такого подхода к определению солености является то, что при надлежащем выборе из-

меряемой функции морской воды Z_i может быть обеспечено важнейшее требование метрологической прослеживаемости результатов исходных измерений к первичным эталонам Международной системы единиц SI.

Дополнительным преимуществом изложенного подхода является то, что после определения абсолютной солёности появляется возможность оперативного определения (*in situ*) пространственной и временной изменчивости аномалий абсолютной солёности в зонах интереса Мирового океана.

Основными измеряемыми параметрами, по которым можно рассчитать солёность, являются: относительная электрическая проводимость (χ), скорость распространения звука в воде (c) и плотность (ρ). Поэтому для расчета солёности S_A по измеряемым *in situ* параметрам можно воспользоваться следующими тремя алгоритмами:

- 1) $S_{A1} = S_{A\chi}(T, \chi, P)$;
- 2) $S_{A2} = S_{Ac}(T, c, P)$;
- 3) $S_{A3} = S_{A\rho}(T, \rho, P)$.

Оценим предельные возможности по точности измерения *in situ* ряда параметров.

В настоящее время для измерения температуры используют Международную Температурную Шкалу (МТШ-90), которая отличается от предыдущей шкалы (МТШ-68) в диапазоне температур от -2 до $+40^\circ\text{C}$ на коэффициент 1,00024. При этом неопределенность измерений температуры составляет не более $0,001^\circ\text{C}$. Порядок неопределенности измерений составляет соответственно для электропроводности – $0,0003 \text{ См/м}$, для практической солёности от 2 до 7-ми частей на миллион, для скорости звука – $(2 - 4) \cdot 10^{-2} \text{ м/с}$, для давления – $0,015\%$.

Для измерений плотности морской воды в диапазоне $0,992 - 1,040$ ед. отн. плотн. среднеквадратическое отклонение результата измерений составляет $\delta = 3 \cdot 10^{-6}$ ед. отн. плотн. при доверительной вероятности 0,997.

Из представленных погрешностей по измеряемым параметрам с учетом из-

вестных уравнений состояния морской воды для некоторых областей открытого океана, несомненно, более предпочтительным является 1-й алгоритм для S_{A1} . Для шельфовых зон алгоритм для S_{A1} дает большую погрешность. Например, при определении солёности в шельфовой зоне, где преобладают соли близкие к раствору TDS442, погрешность может достигать 70%.

Вопрос использования 3-го алгоритма для S_{A3} находится в стадии исследования. Некоторые современные методы измерения плотности *in situ* рассмотрены в работе [4], где дается краткий анализ вибрационных плотномеров, а также акустических, основанных на измерениях удельного волнового сопротивления. Эти методы являются перспективными и требуют дальнейшего совершенствования для повышения точности измерений.

Второй алгоритм для S_{A2} является наиболее предпочтительным из трех, поскольку, во-первых, он не имеет особых ограничений по области применения и, во-вторых, в настоящее время уже имеются развитая измерительная база и методы определения солёности по измеряемому параметру (в данном случае им является скорость звука). Уравнения состояния морской воды для различных районов Мирового океана, включая шельфовые зоны, предложены в [3, 5]. Данные уравнения позволяют определить солёность воды по измерениям скорости звука. При погрешности измерений скорости звука порядка $\pm 0,02 \text{ м/с}$ разрешение по солёности будет не хуже $\pm 0,016 \%$.

Рассмотрим приборную базу для S_{A2} и сделаем краткий анализ измерителей профиля скорости звука (SVP).

Для исследования измерителей скорости звука (ИСЗ) различных производителей, включая разработанный нами ИСЗ-1, воспользуемся данными, представленными в работе [6]. Все эти измерители построены по типовой структурной схеме, имеющей по одному пьезопреобразователю и отражателю, которые находятся друг от друга на фиксированном расстоянии. В качестве опорных

стоек используют стержни из углеродных композиционных материалов или ситаллов с минимальными коэффициентами теплового расширения.

Прибор ИСЗ-1 был отградуирован по методике, аналогичной описанной в работе [6]. При градуировке прибор находился в полностью погруженном состоянии в термостате с дистиллированной водой. Выходной код прибора регистрировался при различных уровнях постоянной температуры в пределах от 5 до 25°C.

График регрессионной кривой представлен на рис. 1, а, где по одной оси «с» указаны расчетные параметры скорости звука в зависимости от температуры, а по другой оси «N» – выходное значение кода. На рис. 1, б представлено расхождение (Δc) регрессионной кривой с реперными точками, полученными при калибровке. Среднеквадратическое отклонение для кривой составляет $\pm 0,01$ м/с по скорости звука.

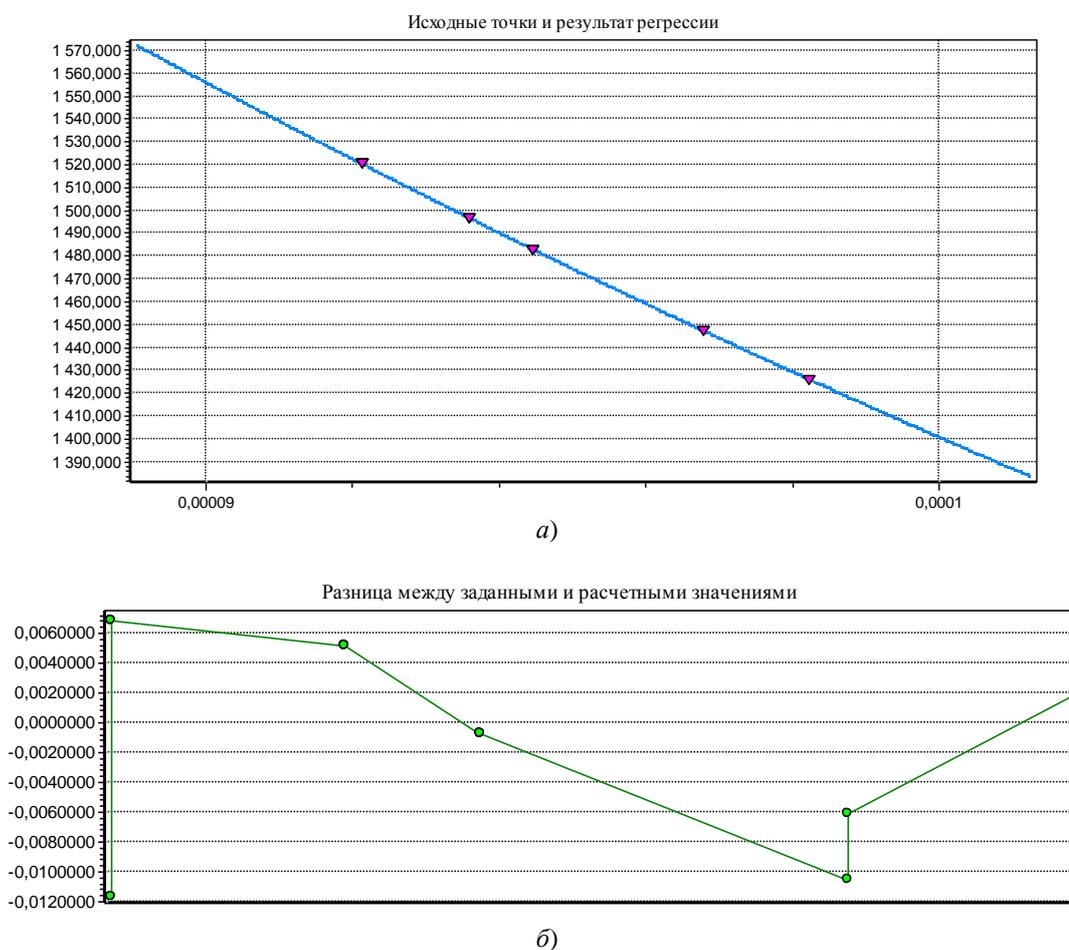


Рис. 1. Результаты калибровки ИСЗ-1
а) скорость звука (с), м/с; б) расхождение скорости звука с реперными точками (Δc), м/с.

Расхождения по скорости звука между измерителями различных производителей могут быть в значительной степени обусловлены различиями в чувствительности к амплитудно-фазовым изменениям применяемых процедур обработки акустических сигналов. Однако содержание таких процедур производителями обычно не раскрывается.

В табл. 2 представлены результаты сравнительного анализа приборов для измерения скорости звука. Из таблицы следует, что, предлагаемый авторами, прибор ИСЗ-1 имеет технические характеристики на уровне лучших мировых образцов.

Технические характеристики измерителей скорости звука

Параметр	Ед. измер.	AML MSV	AML SVX	VP, VP OEM	ИСЗ-1
Рабочая частота	MHz	1,25	3,5	2,5	2,0
Длина акустической базы	мм	200	68	200	160
Время отклика	мкс	~140	~47	~140	~63
Разрешение по времени	нс	10	~0,02	~0,01	~0,022
Разрешение по скорости звука	м/с	0,2	0,001	0,001	0,001
Диапазон	м/с	500–2000	1100–2000	1375–1900	1300–1800
Точность	м/с	2,00	0,50	0,017	0,02

В приборах известных зарубежных фирм (например, SBE, RBQ и др.) для определения солености используются измерения электропроводности, температуры и давления с точностью, практически соизмеримой с эталонной точностью. Однако, производители, как правило, не дают информации о технических характеристиках таких приборов, ссылаясь, в лучшем случае, лишь на известные уравнения состояния морской воды. Поэтому использование высокоточных и крайне дорогостоящих STD-зондов, без кассеты батометров, в шельфовых зонах просто нецелесообразно по причине высокой вероятности значительных погрешностей в определении солености вследствие нарушения ионного состава водной массы в точке контроля.

Заключение. Существующая методика определения солености морской воды по измерениям электропроводности не обладает необходимой метрологической прослеживаемостью, и правильность ее результатов существенно зависит от непредсказуемых нарушений закона о постоянстве солевого состава.

С целью преодоления указанных проблем рекомендована методика использования разработанного измерителя скорости звука ИСЗ-1 для контроля абсолютной солености и определения аномалий абсолютной солености в зонах с высокой изменчивостью структуры солевого состава, к которым в частности относится шельфовая зона океанов и морей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Лобов А.Л.* Комплексное исследование солевого режима замкнутых и полужамкнутых морей на примере Аральского моря // Автореф. дисс. канд. геогр. наук. – М. –1994. – 22 с.
2. *Соленость* морской воды. Электронный ресурс. [Режим доступа: <http://studopedia.org/10-23948.html>] (дата обращения: 27.11.2015).
3. *The international thermodynamic equation of seawater – 2010: Calculation and use of thermodynamic properties.* Intergovernmental Oceanographic Commission, Manuals and Guides No. 56, UNESCO (English), 196 pp.
4. *Греков А.Н., Греков Н.А.* Возможности прямых измерений плотности вод in situ // Системы контроля окружающей среды. – Севастополь: МГИ НАНУ, 2009. – С. 61–64.
5. *Leroy C.C., Robinson S.P., Goldsmith M.J.* A new equation for the accurate calculation of sound speed in all oceans // J. Acoust. Soc. Am. – Nov. 2008. – **124** (5). – P. 2774–2782.
6. *Von Rohden C., Fehres F., Rudtsch S.* Capability of pure water calibrated time-of-flight sensors for the determination of speed of sound in seawater // J. Acoust. Soc. Am. – Aug. 2015. – **138** (2). – P. 651–662.