

На правах рукописи



Андрулионис Наталья Юрьевна

**ИОННО-СОЛЕВОЙ СОСТАВ ВОД МОРСКИХ АКВАТОРИЙ
И ВНУТРЕННИХ ВОДОЕМОВ И ЕГО ВЛИЯНИЕ
НА ИХ ГИДРОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ**

Специальность 1.6.17 - Океанология

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени

кандидата географических наук

Москва – 2022

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте океанологии им. П.П. Ширшова Российской академии наук

Научный руководитель: член-корреспондент РАН, доктор географических наук
Завьялов Петр Олегович

Официальные оппоненты: **Коновалов Сергей Карпович** член-корреспондент РАН, доктор географических наук, директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Морской гидрофизический институт РАН».

Савенко Виталий Савельевич доктор геолого-минералогических наук, профессор, ведущий научный сотрудник Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики имени академика Н.П. Лаврова Уральского отделения Российской академии наук.

Защита состоится «__»__ 2022 г. в ____ час. __ мин. на заседании диссертационного совета 24.1.090.02 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте океанологии им. П.П.Ширшова Российской академии наук по адресу: Нахимовский проспект, д. 36, г. Москва, 117997.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте <http://www.ocean.ru/disser/> Института океанологии им. П.П. Ширшова РАН.

Автореферат разослан «__»__ 2022 года.

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат физико-математических наук

Соловьев Дмитрий Александрович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Исследования ионно-солевого состава вод морей и внутренних солёных водоёмов, а также различных натуральных и лабораторных методов определения солёности, проводились в течение многих десятков лет и даже столетий. Однако только применение современного оборудования даёт возможность вывести эти работы на новый уровень. Вопросы влияния ионно-солевого состава на физические свойства вод остаются весьма актуальными для многих морских акваторий и внутренних водоёмов. Практически все рассмотренные в диссертации акватории и внутренние водоёмы обнаруживают отличия в соотношениях основных ионов в химическом составе своих вод от типичного состава вод Мирового океана. Эти отличия существенно влияют на точность определения солёности стандартным океанографическим оборудованием. Оценки возникающих в связи с этим погрешностей для рассмотренных в диссертации районов ранее не выполнялись, что придаёт решавшимся в работе задачам дополнительную актуальность.

Опираясь на данные по солёности, полученные как средствами натуральных STD зондирований так и в результате лабораторных исследований ионно-солевого состава и плотности отобранных в экспедициях проб, автор предлагаемой работы поставил перед собой задачу количественно проанализировать отклонения друг от друга значений солёности, полученных различными способами в морских акваториях и отдельных внутренних водоёмах. Одной из главных целей исследования являлась оценка репрезентативности стандартных в океанологической практике STD измерений солёности для районов, в которых ионно-солевой состав морской воды имеет отличия от океанского.

Актуальной задачей сегодня остаётся получение достоверных значений солёности вод гипергалинных и солоноватых внутренних водоемов с отличным от океанского солевым составом. В этом случае корректное значение солёности можно получить методом суммы ионов. Вследствие межгодовых и сезонных изменений в соотношении ионов в водах таких водоёмов (одним из наиболее ярких примеров, которых является Аральское море) определение солёности другими методами, в том числе с использованием хлорности [см., например, Амиргалиев, 2007] или скорости звука [Маккавеев, Стунжас, 2017] сталкивается со значительными трудностями. Возможно независимое определение солёности весовым методом по весу сухого остатка после выпаривания пробы, но этот метод может давать большую погрешность в зависимости от использованной лабораторной технологии испарения.

В этой связи в качестве отдельного исследования были изучены ионно-солевые составы таких пересыхающих озёр, как Аральское море и его отдельные остаточные

водоёмы, Мертвое море, озеро Урмия, и прослежены временные изменения их солевых составов в межгодовых и сезонных масштабах. Исследование эволюции ионно-солевого состава и общей минерализации вод этих водоемов имеет не только историческое, но и экологическое значение.

Цели исследования.

1. Целью исследования было провести оценку отклонений значений солёности вод морских акваторий и внутренних морей и водоёмов, полученных по электропроводности с использованием CTD-зондов, от значений солёности, полученных различными другими способами: из плотности по уравнению состояния TEOS-10, по хлорности, по сумме главных ионов.

Для достижения этой цели были решены следующие задачи:

- Проведено определение концентраций компонентов основного солевого состава и получение солёности воды в виде суммы основных ионов (SS).
- Проведено определение плотности вод исследуемых водоемов способом, не зависящим от солевого состава, а именно с помощью лабораторного плотномера.
- Практическую солёность (SP) получили исходя из электропроводности с помощью гидрофизического зонда во время экспедиционных работ.
- Значения абсолютной солёности (SA δ), учитывающие особенности солевого состава в виде региональных поправок были рассчитаны по плотности, полученной на плотномере. Для расчета применялось термодинамическое уравнение состояния морской воды TEOS-10. Расчет проводился с помощью программного обеспечения Matlab с установленным пакетом Toolbox, который предлагается разработчиками TEOS-10. В данных расчетах учитывались значения плотности, температуры и практической солёности образца воды.
- Рассчитали солёность используя полученные значения хлорности по соответствующим уравнениям, разработанным рядом исследователей (К. Кремлином, Ф. Миллеро и др.) и рекомендованными для конкретных водоемов.

2. Другой целью исследования было количественное описание ионно-солевых составов важнейших внутренних солёных водоёмов и эволюции этих составов во времени .

Для достижения этой цели были решены следующие задачи:

- Выполнено определение концентраций компонентов основного солевого состава и получение солёности воды в виде суммы основных ионов. Для этого существующие методы аналитического определения ионов были адаптированы для потенциометрического титрования как для образцов гипергалинных озер, так и для слабосоленых вод с отличным от океанического соотношением основных ионов.

- Проведено определение плотности вод выбранных для исследования солёных озёр Евразии способом, не зависящим от солевого состава, а именно с помощью лабораторного плотномера.
- Проведен анализ эволюции основных ионных составов исследуемых водоемов.
- Проведено сравнительное исследование основных ионных составов озёр Урмия и Иссык-Куль, Аральского и Мертвого морей.

Научная новизна. Впервые была проведена оценка отклонений значений солёности, полученных по электропроводности при CTD зондированиях от значений, полученных как сумма основных ионов (далее, ΔS), по хлорности (далее, ΔSCl) и по уравнению TEOS-10 (далее, ΔST) на основе прямых лабораторных измерений плотности для образцов воды Карского, Черного и Каспийского морей. Определение значений солёности по уравнению TEOS-10, как и определение плотности вод исследуемых водоемов с помощью прецизионного лабораторного плотномера ранее для исследуемых районов не проводилось.

Несмотря на хорошую изученность Черного моря, последние исследования главных ионов его состава датируются 1985 г. [«Моря СССР», 1992]. В настоящее время проводятся определения концентраций отдельных его компонентов, например, хлоридов и сульфатов, а также микроэлементов [Дубинин А.В. и др., 2017; Makkaveev, 2005; Хоружий и др., 2011 и др.]. Результаты, полученные нами в данной работе, внесут дополнительный вклад в исследования основного солевого состава черноморских вод.

Разработаны новые аналитические методы лабораторного определения хлорности, сульфатов, кальция, магния и общего углерода с помощью потенциометрического титрования, а калия гравиметрическим способом. Существующие методы были адаптированы для анализа состава вод гипергалинных, соленых и слабосоленых вод с отличным от океанического ионно-солевым составом.

Сравнение соотношений основных ионов в солевом составе вод исследуемых образцов с соотношениями их в составе стандартной морской воды IAPSO (CMB) показало, что содержание их в разной степени отличается от содержания в CMB. Во всех исследованных образцах содержание хлоридов и ионов натрия было меньше, чем в CMB, а сульфатов, гидрокарбонатов и ионов кальция в основном больше, содержание же ионов магния в основном совпадало с содержанием их в CMB. Так, для поверхностных вод прибрежной зоны Черного моря и Керченского пролива эти отличия составили для хлоридов в среднем на 1,5% меньше, а сульфатов на столько же больше, чем в CMB, а в глубинных водах открытой части Черного моря хлоридов было в среднем на 0,5% меньше, а сульфатов на столько же больше, чем в CMB, в образцах Карского моря содержание хлоридов было в среднем на 0,1% меньше, а сульфатов на 0,5 % больше, в образцах Каспийского моря

отклонения были в среднем 15 % для хлоридов и сульфатов, а в образцах из озера Иссык-Куль в среднем 27 % для хлоридов и сульфатов. Мы предполагаем, что именно эти отклонения являются причиной погрешностей при определении гидрофизических параметров при CTD-зондировании.

Впервые были получены характеристики ионно-солевого состава остаточных водоемов усыхающего Аральского моря, а также проанализирована эволюция их основного ионного состава и плотности в условиях меняющегося климата и антропогенной нагрузки, а также установлено влияние вод Сырдарьи на изменение солевого состава вод Малого Арала в сторону повышения содержания сульфат-ионов.

Исследование плотности показало, что из-за отличия ионного состава вод исследуемых образцов от океанского состава погрешность (далее, $\Delta\sigma_T$) в расчёте плотности по электропроводности при стандартном CTD-зондировании от измеренной плотномером составляла в среднем для поверхностных вод Черного моря около 0,5 кг/м³ или 4%, для Аральского моря – около 10 кг/м³ или 10%, для Каспийского моря 1,4 кг/м³ или 40%, для озера Иссык-Куль 1,4 кг/м³ или 60 % [Andrulionis et al., Conference, 2016].

Теоретическая и практическая значимость работы. Аналитические методы лабораторного определения концентраций главных ионов были адаптированы для анализа состава вод гипергалинных, солёных и солоноватых природных вод с отличным от океанического ионно-солевым составом. Полученные на основе этих методов результаты позволяют оценить отклонения составов исследуемых водоёмов и морских акваторий от состава стандартной морской воды и возможные связанные с этим погрешности при натурных исследованиях физических свойств воды традиционным гидрофизическим оборудованием. Оценки отклонений значений солёности, полученных по электропроводности при CTD зондированиях от значений, полученных другими способами определения позволяют уточнить определения солёности и плотности вод. Поскольку главным источником отклонений ионного состава в океане является речной сток, полученные результаты углубляют наше понимание процессов распространения его вод в море. Результаты могут быть использованы на практике для уточнения имеющихся и получения новых достоверных данных в прибрежных морских акваториях и внутренних морях и водоёмах.

Методология и методы исследования. Определение концентраций компонентов основного ионного состава вод проводили в основном способом потенциометрического титрования с использованием автоматического титратора Metrohm 905 Titrando (Швейцария), управляемым с помощью программного обеспечения Tiamo и с применением методик, адаптированных для вод исследуемых водоемов. Концентрацию ионов калия

определяли гравиметрически, а натрия – рассчитывали по разности между анионами и катионами в моль/кг с последующим пересчетом в г/кг. Плотность определяли с помощью прецизионного лабораторного плотномера DMA 5000M (Австрия). Соленость вод исследуемых водоемов определяли по электропроводности (CTD данные), по хлорности (уравнения К. Кремлин, Ф. Миллеро), по плотности по уравнению TEOS-10, по сумме главных ионов.

Положения, выносимые на защиту.

1. Методики определения ионов основного солевого состава адаптированы для потенциометрического титрования в воде как для солоноватых, так и для гипергалинных вод природных водоёмов;
2. Расчёт региональных поправок по плотности по уравнению состояния морской воды TEOS-10 для образцов вод Черного, Каспийского и Каспийского морей, а также исследования основного солевого состава показали, что для вод морских акваторий и внутренних морей с отличиями состава вод от вод с океанским составом определения солёности и плотности средствами СТД-зондирования могут приводить к значительным ошибкам.
3. Лабораторный анализ образцов вод солёных озёр - Аральского моря и его отдельных остаточных водоёмов, Мертвого моря, озёр Урмия и Иссык-Куль позволил количественно оценить отличия их ионно-солевых составов как от океанского состава, так и друг от друга, установить характеры их временной изменчивости в межгодовом и сезонном масштабах, а также оценить влияние ионно-солевого состава на физические характеристики вод.

Степень достоверности результатов. Достоверность научных результатов и выводов работы обеспечивается использованием современного высокоточного измерительного оборудования и методик. Валидация методик и их результатов осуществлялась с помощью анализа государственных стандартных образцов, эталонной морской воды IAPSO, сравнением полученных результатов измерений с историческими массивами данных, проведением параллельных измерений в независимой лицензированной лаборатории (Испытательном центре МГУ, МГУЛАБ), а также в других лабораториях с использованием альтернативных методик.

Внедрение результатов исследования. Основные результаты и положения диссертационной работы были представлены на заседаниях Ученого совета Физического направления ИО РАН, а также на следующих российских и международных конференциях: EMECS11 - Sea Coasts XXVI Joint Conference, г. Санкт-Петербург, 22-27 августа 2016 г; General Assembly 2017 of the European Geosciences Union. Вена, Австрия, 23-28 апреля; General Assembly 2018 of the European Geosciences Union. Вена, Австрия, 8-13 апреля; General Assembly 2019 of the European Geosciences Union. Вена, Австрия, 7-12 апреля; European

Crystallographic Meeting (ECM32), Vienna, Austria, 18 – 23 августа 2019; General Assembly 2020 of the European Geosciences Union. (Онлайн-формат) 3–8 мая 2020; Конференция: «Моря России: Год науки и технологий в РФ - Десятилетие наук об океане ООН». 20-24 сентября 2021г. в г. Севастополе на базе Морского гидрофизического института РАН.

Личный вклад. Автор участвовала в научных экспедициях, участвовала в подборе и апробации методик аналитического определения, изучала научную литературу по теме диссертации, интерпретировала полученные результаты и формировала выводы на всех этапах работы над диссертацией. Все химические анализы, измерения плотности и расчеты самостоятельно выполнены автором. Совместно с научным руководителем и соавторами она участвовала в интерпретации результатов и подготовке их к опубликованию, а также представляла полученные результаты на международных конференциях.

Публикации. Материалы диссертации полностью изложены в публикациях соискателя. Всего опубликовано 12 научных работ по теме диссертации, в том числе 3 статьи в рецензируемых международных журналах, рекомендованных ВАК [1–3], 1 статья в издании не входящем в перечень ВАК [4], 1 глава в монографии [5] в издании входящем в перечень ВАК и 7 тезисов докладов на российских и международных научных конференциях [6–12]. Еще одна статья из списка, рекомендованного ВАК [13] и одна глава в монографии [14] в издании входящем в перечень ВАК, приняты к печати в 2022 г.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из 4 глав, введения, заключения и дополнительных материалов в приложениях, включая карты расположения станций отбора проб и сводные таблицы, содержащие полученные гидрохимические данные. Объем работы составляет 140 страниц, которые содержат 30 таблиц, 36 рисунков и 3 приложения. Список цитируемой литературы включает 163 наименований.

Благодарности. Автор выражает искреннюю благодарность своему научному руководителю чл.-корр. РАН П. О. Завьялову, главному специалисту В.А. Соловьеву, сотрудникам Лаборатории взаимодействия океана с водами суши и антропогенных процессов – участникам экспедиций ИО РАН на Черное, Карское, Каспийское, Аральское моря и озеро Иссык-Куль (в частности, И.Б. Завьялову, А.С. Ижицкому, А. А. Осадчиеву, Гончаренко И.В., Грабовскому А.Б.). Благодарю сотрудников NIVA и лично д.ф.-м.н. Е.В. Якушева и Р. N. Ghaffari за предоставление проб из Мертвого моря и озера Урмия и помощь в подготовке совместных публикаций, к.г.н. И. Гертмана (IORL) за предоставление проб из Мертвого моря, сотрудников ЮО ИО РАН и д.ф.-м.н. А.Г. Зацепина за предоставление проб из глубинных слоёв Черного моря, руководителя Лаборатории геохимии д.х.н. А.В. Дубинина, а также М.Н. Римскую-Корсакову, Л.С. Семилову за предоставление проб и проведение сравнительных межлабораторных исследований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** представлена общая характеристика работы, включающая обоснование актуальности темы, основную цель исследования, поставленные задачи, основные положения, выносимые на защиту, достоверность полученных результатов, научную и практическую значимость, личный вклад автора и апробацию результатов исследования.

В **Главе 1** содержится обзор литературы по историческому развитию и современному состоянию знаний о методах определения солёности и гидрохимических свойств (главным образом основного ионно-солевого состава) вод морских акваторий и внутренних водоемов. Описываются: историческое развитие исследований солёности морской воды (**раздел 1.1**), истории исследований ионно-солевого состава вод природных водоёмов (**раздел 1.2**), обсуждаются известные методы химического анализа ионов, составляющих основной солевой состав вод природных вод: анионов хлоридов, сульфатов, гидрокарбонатов и катионов натрия, калия, кальция и магния (**раздел 1.3**), приводятся также общие характеристики объектов исследования - Чёрного, Карского и Каспийского морей и даётся обзор исследований особенностей влияния материкового стока на формирование ионно-солевого состава вод морских акваторий (**раздел 1.4**), а также обзор характеристик внутренних солёных водоемов с существенно отличным от океанического ионно-солевым составом, а именно Аральского и Мертвого морей, а также озер Иссык-Куль и Урмия (**раздел 1.5**).

В **Главе 2** даётся описание методов исследования находящихся в фокусе работы гидрохимических (содержание главных ионов основного солевого состава) и гидрофизических (солёность и плотность) свойств вод исследуемых морских акваторий и внутренних водоёмов. В **разделе 2.1** описывается используемое для анализов современное оборудование: автоматический потенциометрический титратор Metrohm 905 Titrando (Швейцария), комплектуемый индикаторными электродами и управляемый с помощью специального программного обеспечения Tiamo, а также прецизионный плотномер Anton Paar модели DMA 5000 M, погрешность измерения которого составляет $\pm 10^{-6}$ г/см³. В **разделе 2.2** описываются аналитические методы определения компонентов основного ионного состава, адаптированные, в основном, для потенциометрического титрования образцов вод исследуемых водоемов с солёностью от 1,25 до 328 г/кг. В **разделе 2.3** представлены результаты определения плотности на примере стандартной морской воды IAPSO (CMB), проведено сравнение полученных результатов с рассчитанными по уравнениям UC-80 (EOS-80) и TEOS-10, и приведены оценки полученных отклонений. В **разделе 2.4** описаны независимые друг от друга способы определения солёности вод исследуемых водоёмов

(суммой главных ионов, по электропроводности, по плотности с помощью уравнения TEOS-10, по хлорности), результаты которых сравнивались между собой для получения оценок отклонений - главным образом от данных, полученных традиционным способом натуральных измерений солёности CTD-зондированием.

В Главе 3 представлены результаты исследования ионно-солевого состава вод внутренних морей и выполнены оценки его влияния на точность определения солёности. В разделе 3.1 представлены характеристики станций отбора проб и даны значения солёности поверхностных вод Карского моря, полученные разными способами, и отклонения этих значений от данных CTD-зонда (региональные поправки к CTD-данным солёности) (таблица 1), а также результаты сравнения основного ионного состава вод Карского моря со стандартной морской водой IAPSO (рисунок 1).

Таблица 1 – Отклонения значений солёности, полученных по электропроводности при CTD зондированиях от значений, как сумма основных ионов (ΔS), по хлорности (ΔS_{Cl}) и по уравнению TEOS-10 на основе прямых лабораторных измерений плотности (ΔST) для образцов воды Карского моря. Значения ΔS , ΔS_{Cl} и ΔST представлены в % от общей солёности образца по массе

Станции	1	2	3	4	5	среднее	Средне квадр.откл.
ΔS	3.0	1.4	2.2	0.0	0.8	1.47	1.03
ΔS_{Cl}	2.4	1.2	1.4	1.7	0.2	0.63	1.43
ΔST	1.0	0.6	0.2	1.5	1.1	0.21	0.96

Из результатов исследования солёности поверхностных вод Карского моря видно, что отклонения друг от друга значений солёности, полученных разными способами, составляют для исследованных образцов от 0 до 3,0%.

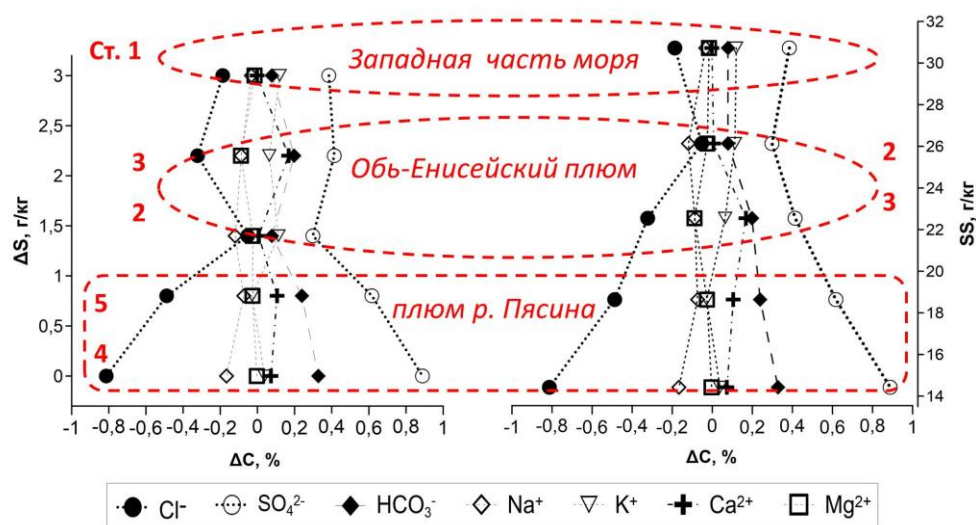


Рисунок 1 – Отклонения (в процентах по массе) содержания ионов основного состава в исследуемых образцах от их содержания в СМВ и их взаимосвязь с солёностью и ΔS , а также с местоположением станции отбора пробы

Особенности основного ионно-солевого состава Карского моря выражаются прежде всего в повышенном содержании сульфат-ионов, повышенная концентрация которых (по отношению к ионам хлора) отмечается в районах влияния материкового стока.

В разделе 3.2 представлены солёность и основной ионно-солевой состав поверхностных вод Чёрного моря и Керченского пролива. Результаты определения солёности разными способами на примере вод Керченского пролива, отобранных в разные сезоны, представлены на рисунке 2.

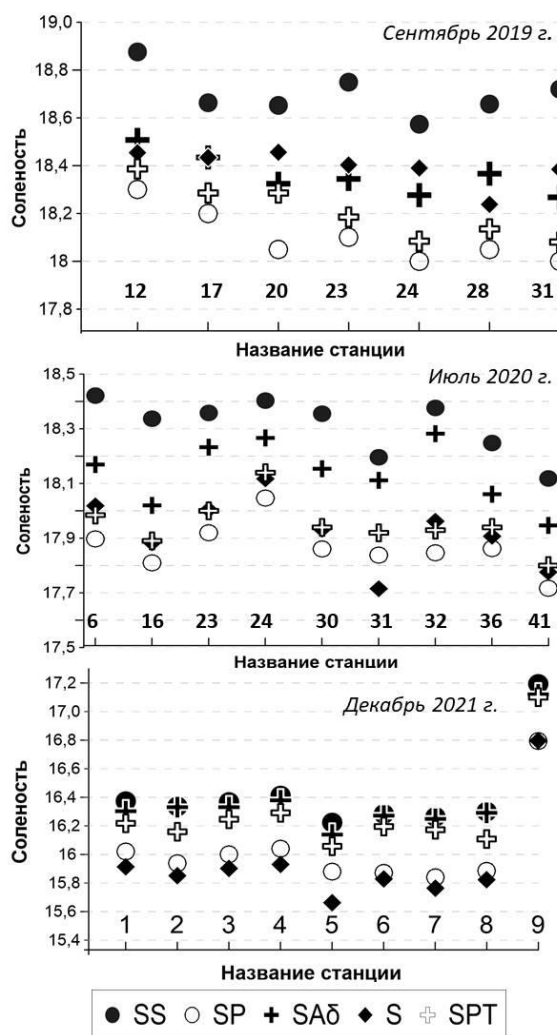


Рисунок 2 – Значения солёности образцов воды из Керченского пролива (2019 - 2020 гг), полученные различными способами (по сумме ионов – чёрные кружки; по плотности с помощью уравнения TEOS-10 – белые крестики; с использованием региональной поправки к уравнению TEOS-10 – чёрные крестики; по хлорности с помощью соотношения – чёрные ромбы; по CTD измерениям – белые кружки)

На этом рисунке хорошо видно, что все методы непрямого определения солёности на самом деле занижают её значение по отношению к аналитическому определению суммой

основных ионов – причём в большинстве случаев наибольшее занижение дают именно STD зондирования, основанные на измерениях электропроводности. Аналогичные исследования были выполнены для образцов воды, отобранных вблизи устья р. Сочи в мае 2014 г., в районе Феодосийского залива в мае 2019 г, а также в Геленджикской бухте в октябре 2020 г. Анализ отклонений значений солёности, полученных по электропроводности при STD зондированиях от значений, полученных как сумма основных ионов (ΔS), по хлорности (ΔS_{Cl}) и по уравнению TEOS-10 на основе прямых лабораторных измерений плотности (ΔS_T) показал, что наиболее высокие значения отклонений по всем районам отмечены для ΔS (до 3,5%, или 0,6 г/кг, вблизи устья р. Сочи в период весеннего половодья), а наименьшие значения ΔS (всего 2,4%) соответствуют июньским измерениям в Керченском проливе. Расчёты солёности по хлорности и по уравнению TEOS-10 из плотности дают несколько лучшее совпадение с STD измерениями, однако и для них отмечаются существенные невязки (до 2% и более). На рисунке 3 показана взаимосвязь отклонений ΔS с отличиями в содержании компонентов основного состава исследуемых образцов от состава СМВ, представленная на примере образцов вод Керченского пролива различной солёности, отобранных в декабре 2021 г.

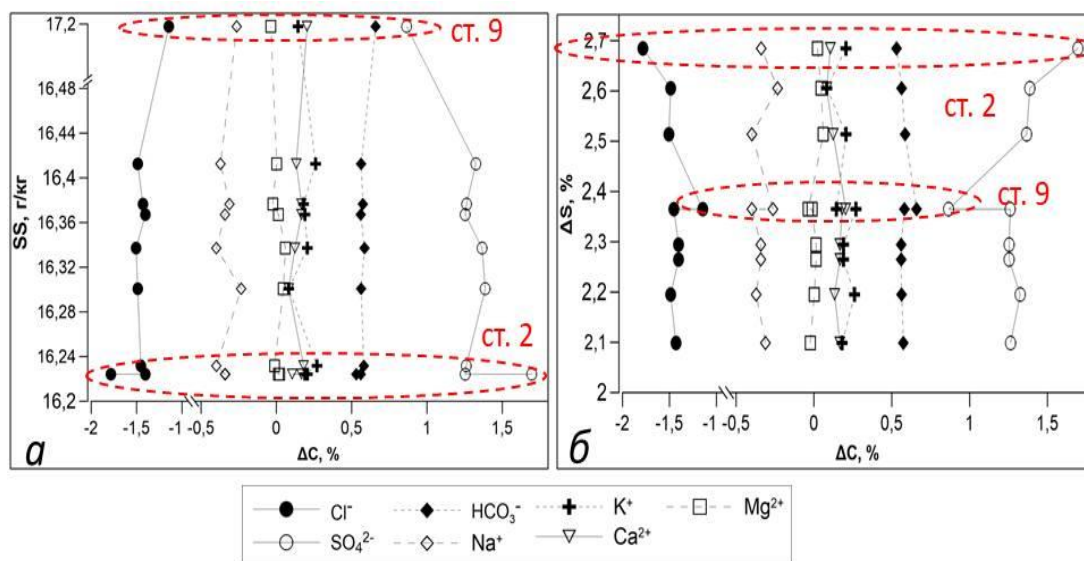


Рисунок 3 – Отклонения содержания ионов основного состава в исследованных образцах вод Керченского пролива в декабре 2021 г. от их содержания в СМВ и их взаимосвязь с солёностью и ΔS

Видно, что максимальные отклонения ионно-солевого состава от океанского (ΔS) и ΔS , достигавшие 2,7%, отмечены на станции 2, воды которой в наибольшей степени среди всех станций опреснены азовоморскими водами. Наоборот, на станции 9, характеризовавшейся наиболее высокой солёностью и, следовательно, наименьшей долей

пресноводного стока, отличия ионного состава от состава СМВ и ΔS были наименьшими. Как и для проанализированных проб Карского моря, отличия ионно-солевого состава в районах влияния материкового стока от океанского проявляются в Черном море проявляются прежде всего в увеличении сульфатно-хлоридного соотношения, а также (в меньшей степени) в пониженном содержании Na^+ и повышенном K^+ и HCO_3^- . Раздел 3.3 посвящен аналогичным исследованиям глубинных вод открытой части Черного моря (до 610 м) по результатам 3 экспедиций в мае 2021 г.: ЧМ1 - май, ЧМ2 и ЧМ3 – в июле, а также подробным исследованиям плотности вод этих образцов. На рисунке 4 показаны результаты определения солёности вод этих образцов разными способами, на рисунке 5 – плотности, на рисунке 6 – отклонений ионно-солевого состава черноморских вод от состава вод СМВ.

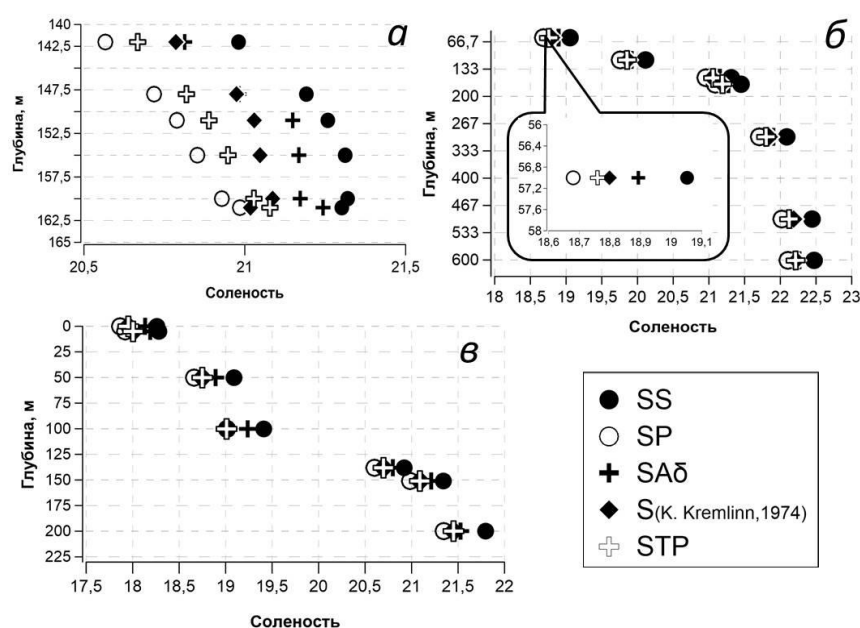


Рисунок 4 – Значения солёности глубоководных образцов воды открытой части Черного моря, полученные различными способами: по сумме ионов – чёрные кружки; по плотности с помощью уравнения TEOS-10 – белые крестики; с использованием региональной поправки к уравнению TEOS-10 – чёрные крестики; по хлорности – чёрные ромбы; по CTD измерениям – белые кружки.

а– экспедиция ЧМ1, б – экспедиция ЧМ2, в – экспедиция ЧМ3

Исследование солёности и отклонений полученных значений от CTD-данных глубинных образцов Чёрного моря, как и в случае с поверхностными образцами, показало, что методы непрямого определения солёности занижают значение солёности по отношению к аналитическому определению ее суммой главных ионов, и наибольшее занижение дают CTD-зондирования, основанные на измерениях электропроводности.

В среднем по всем пробам разница между данными CTD зондирований и суммой солей (ΔS) составила 2% от значения солёности образца. Максимальное значение наблюдалось на глубине около 150 м и составило 2,31 %, или 0,43 г/кг, а минимальное - на

глубине 138 м и ΔS составило 1,56 ‰ или 0,32 г/кг. Расчёты солёности по хлорности и по уравнению TEOS-10 из плотности дают несколько лучшее совпадение с CTD измерениями, однако и для них отмечаются невязки от 0,2 до 2‰. Как и в прибрежных поверхностных образцах черноморской воды определение $SA\delta$ по уравнению TEOS-10 показало результаты, наиболее близкие к SS.

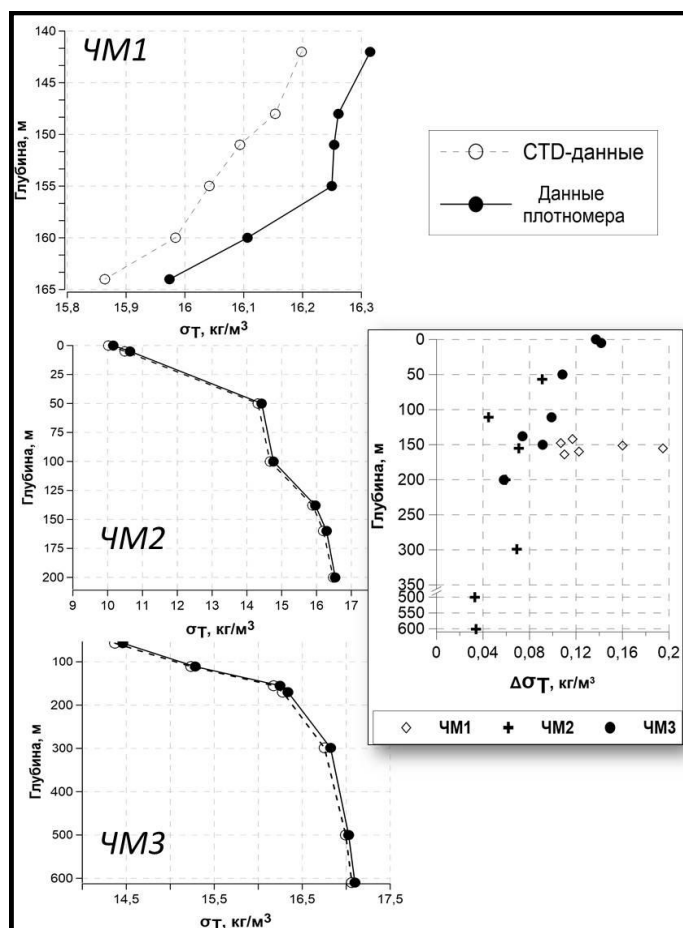


Рисунок 5 – Исследование плотности образцов воды открытой части Чёрного моря из трех экспедиций (ЧМ1, ЧМ2 и ЧМ3) по данным CTD-зонда и плотнмера в кг/м^3 .

$\Delta \sigma_T$ обозначает величину отклонения данных CTD-зонда от данных плотнмера

Во всех трех экспедициях значение плотности воды при измерении плотномером было выше, чем по данным CTD зонда. Наибольшие отклонения $\Delta \sigma_T$ ($0,2 \text{ кг/м}^3$) наблюдались в пробах весенней экспедиции, отобранных с горизонтов 151 и 155 м, а наименьшие ($0,03 \text{ кг/м}^3$) – в пробах летней экспедиции с глубин 500 и 600 м. Видно, что величина отклонения уменьшается с глубиной, что может объясняться отличиями солевого состава на различных горизонтах водной толщи. Для слоя на глубине около 500-600 м уравнение УС-80 показывает удовлетворительные результаты - например, для СМВ солёностью 35,17 г/кг при аналогичной температуре (около 8°C) по нашим данным отклонение составило в среднем $0,04 \text{ кг/м}^3$.

Графики, представленные на рисунке 3.7, выражают отличия содержания компонентов основного состава на примере образцов воды различной солёности из экспедиции ЧМ2, отобранных на глубине от 57 до 610 м в июле 2021 г.

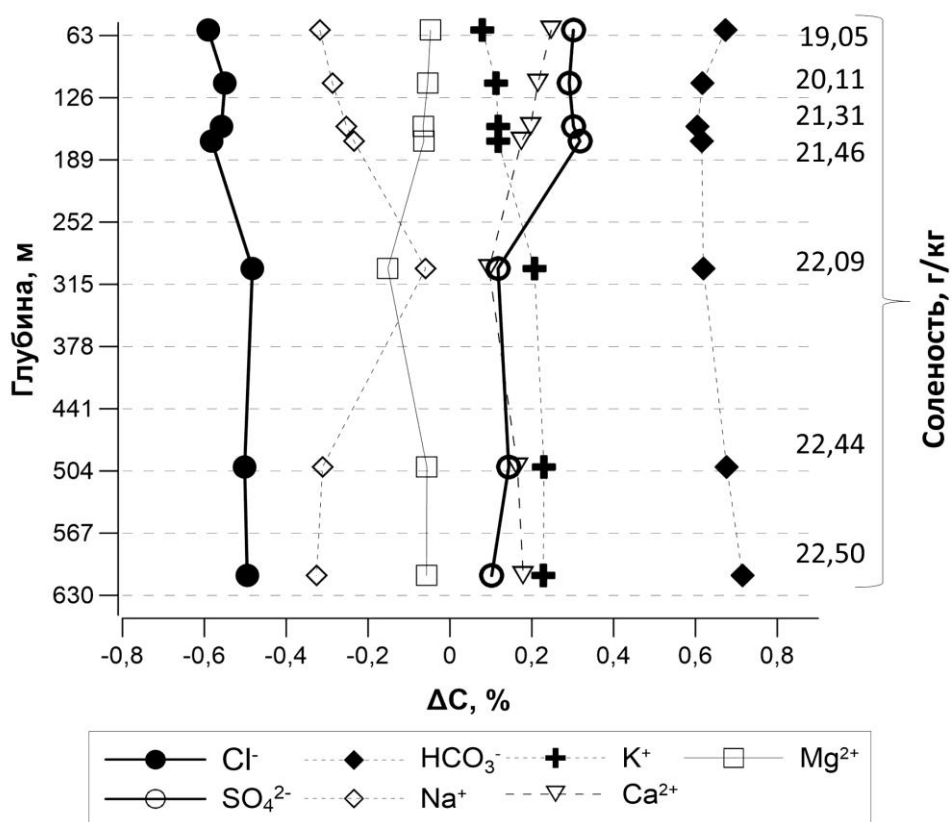


Рисунок 6 – Отклонения содержания ионов основного состава в образцах вод Чёрного моря в июле 2021 г. от их содержания в СМВ (ΔС) и их взаимосвязь с глубиной и солёностью.

Максимальные отклонения ионно-солевого состава ΔС отмечены в поверхностном слое и в верхней части анаэробной зоны до глубины 170 м, а ниже значения отклонений уменьшаются в отношении всех исследуемых ионов (за исключением ионов калия), что особенно хорошо заметно в концентрации сульфатов, содержание которых в составе воды с глубиной уменьшается в результате их редукции в процессе жизнедеятельности микроорганизмов. Это приводит к уменьшению с глубиной соотношения SO₄²⁻/Cl⁻ как это было отмечено в работе [Скопинцев, 1975; Дубинин и др., 2017Б] и подтверждено в нашей работе.

Раздел 3.4 посвящен результатам аналогичных исследований вод Каспийского моря в районе устьевого взморья реки Урал в 2016 и 2017 гг. Для этого района исследуются отклонения значений солёности, полученных по электропроводности при STD зондированиях от значений, полученных другими способами, такими как сумма основных

ионов (ΔS), по хлорности (ΔS_{Cl}), по уравнению TEOS-10 на основе прямых лабораторных измерений плотности (ΔST) и по плотности с помощью регионального соотношения [Millero, 2008] (ΔSp).

Таблица 2 – Отклонения значений солёности, для образцов воды Каспийского моря. Значения ΔS , ΔS_{Cl} , ΔST и ΔSp представлены в % от общей солёности образца по массе

Название станции	9	12	17	Среднее	Среднеквадратичное отклонение
Апрель 2016					
ΔS	12.2	9.1	3.6	8.33	3.5
ΔS_{Cl}	7.3	11.4	4.3	0.06	7.1
ΔST	24.91	21.48	18.78	21.7	2.5
ΔSp	9.85	5.81	2.61	6.09	3.0
Май 2017					
ΔS	52.2	32.7	-1.0	27.98	22.0
ΔS_{Cl}	30.0	20.9	-7.7	14.41	14.3
ΔST	64.93	43.91	8.73	39.2	23.2
ΔSp	26.95	16.33	-10.78	10.83	15.9

Исследования солёности вод Каспийского моря районе устьевоего взморья реки Урал в 2016 и 2017 гг. показали, что значения практической солёности, определённые посредством стандартных CTD зондирований, почти во всех случаях оказываются сильно заниженными по отношению к независимым определениям другими методами. Если за «эталонное» значение принять сумму солей, то это занижение достигает 1,6 г/кг, или 52% при практической солёности образца около 2,9 ЕПС (единицы практической солёности).

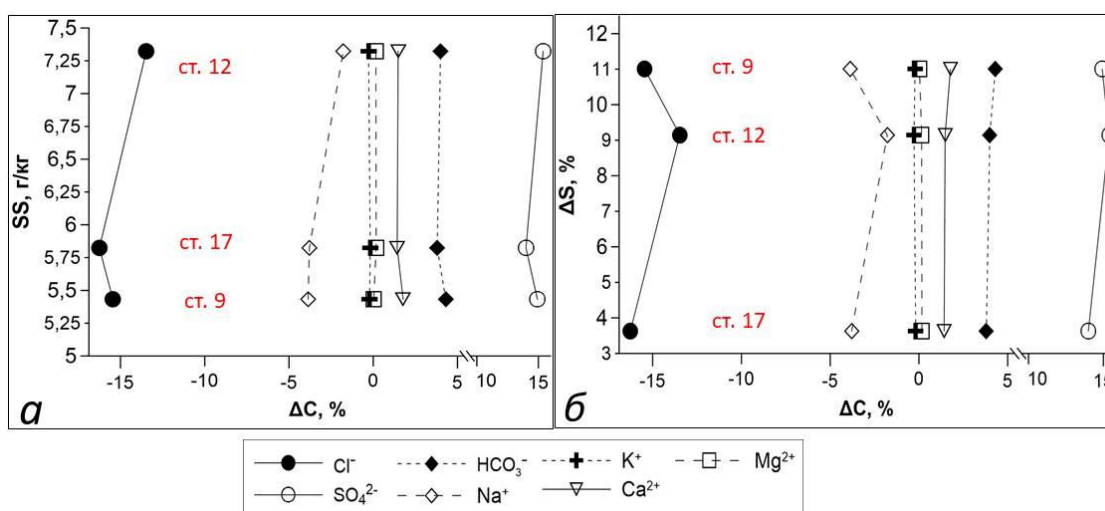


Рисунок 7 – Отклонения содержания ионов основного состава в исследованных образцах вод Каспийского моря с различной солёностью от их содержания в СМВ в апреле 2016 г. и мае 2017 г..

Анализ сравнения соотношений основных ионов в солевом составе вод исследуемых образцов с океаническим показал, что содержание их отличается от содержания в СМВ: содержание хлоридов и ионов натрия было меньшим, чем в СМВ, сульфатов, гидрокарбонатов и ионов кальция - в основном, большим, а содержание ионов магния в основном совпадало с содержанием их в СМВ. Так, для поверхностных вод прибрежной зоны Чёрного моря и Керченского пролива содержание хлоридов было в среднем на 1,5% меньше, а сульфатов на столько же больше, чем в СМВ, а в глубинных водах открытой части Черного моря хлоридов было в среднем на 0,5% меньше, а сульфатов на столько же больше, чем в СМВ. В образцах Карского моря содержание хлоридов было в среднем на 0,1% выше, а сульфатов на 0,5 % ниже, а в образцах Каспийского моря отклонения составляли в среднем 15 % для хлоридов и сульфатов. Эти отклонения являются причиной погрешностей при определении гидрофизических параметров при CTD-зондировании.

В **Главе 4** представлены результаты исследований основного солевого состава, плотности и солёности вод внутренних водоемов с ионно-солевым составом, существенно отличным от океанского, а именно Аральского моря (по результатам экспедиций в период с 2014 по 2019 гг), Мертвого моря (2017-2019 гг), и озер Иссык-Куль (2013-2017 гг) и Урмия (2017 г), а также реки Сырдарья (в 2015, 2018 и 2019 гг). **Разделе 4.1** посвящён современному Аральскому морю (рисунок 8).

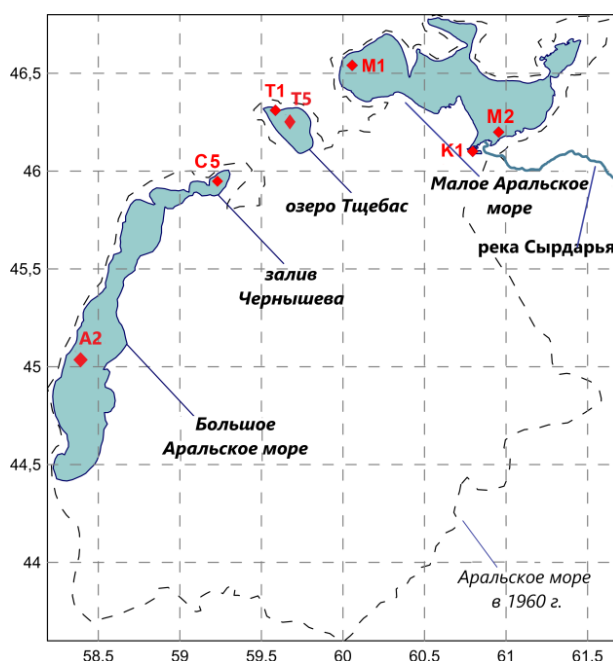


Рисунок 8 – Схема современного Аральского моря и расположение станций отбора проб

В результате усыхания Аральского моря произошли глубокие изменения его гидрологического состояния, которые привели к разделению моря на несколько отдельных

водоемов с отличными друг от друга физико-химическими свойствами: Большое Аральское море, Малое Аральское море, озеро Тщebas и залив Чернышева. Эти преобразования сопровождались метаморфизацией солевого состава вод Аральского моря. Полученные в лаборатории и литературные данные позволили проследить эволюцию основного солевого состава вод Аральского моря в разных его частях. Результаты этих исследований для отдельных водоемов Арала представлены на рисунках 9, 10 и 11.

На сегодняшний день уровень Большого Аральского моря продолжает снижаться (за три года в период с 2014 по 2017 гг. он снизился на 4.8 м), соленость продолжает расти (140 г/кг к 2019 г.), метаморфизация вод продолжается (рисунок 9). В районе исследований обнаруживается небольшая плотностная и химическая стратификация, присутствие сероводорода в придонном слое. Глубина глубоководной котловины западного бассейна составляла в 2017 г. около 29 м.

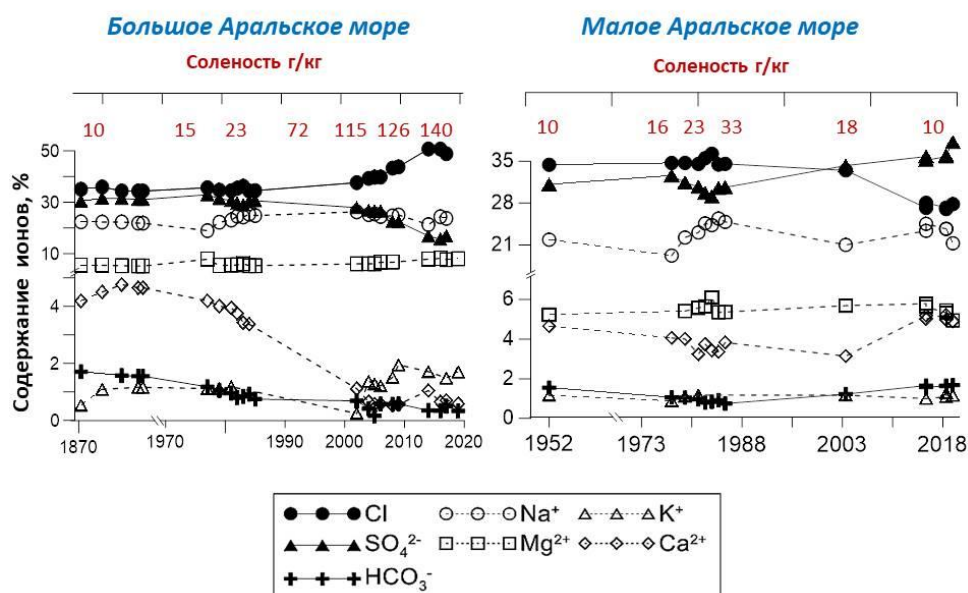


Рисунок 9 – Эволюция основного ионного состава Большого и Малого Аральского моря в период наблюдений с 1870 по 2019 гг. по нашим [Андрулионис, Завьялов, 2019] и литературным данным [Берг, 1908; Блинов, 1956; «Моря СССР», 1990; Алекин, Ляхин, 1984; Завьялов и др., 2012]

Благодаря постройке Кокаральской плотины (1992 – 2005 г.) усыхание северной части Арала – Малого Аральского моря удалось остановить. Глубина Малого моря сегодня – около 12 м. Это повлияло на солевой состав вод Малого моря. На рисунке 9 видно, что до 1990 г. эволюция солевого состава вод Арала имеет одинаковый ход, а после 1990-х соленость вод Малого Арала понижается, а ионно-солевой состав меняется. В последнее время он заметно меняется в сторону повышения содержания ионов поступающих со стоком

реки Сырдарья, особенно – сульфат-ионов, что хорошо видно на рисунке 9. На эволюцию состава вод Малого Арала существенно влияет сток реки Сырдарьи, который является сегодня основным поставщиком воды в Аральское море вообще. Мы выполнили оценку влияния стока Сырдарьи на ионный состав воды Малого моря. Мы изучили литературные данные и провели соответствующие расчеты, которые показали, что прирост содержания сульфат-ионов в Малом Арале составил 1,9 млн. тонн в год. Этот прирост полностью обеспечиваться поступлением ионов из реки (4,1 млн. тонн). Избыток сульфат-ионов в размере 2,2 млн. тонн, вероятно, уходит со сбросами воды через Кокаральскую плотину в Большое Аральское море.

Исследования вод реки Сырдарья показало превышение предельно допустимых концентраций главных ионов в составе ее вод в 2015, 2016 и 2019 гг., а соленость вод была повышена и составляла от 1,25 до 1,8 г/кг.

Другие отдельные части Аральского моря имеют особенности. Несмотря на значительные колебания уровня (6-4 м) и солености озера Тцкебас, соотношения основных ионов в поверхностном и придонном слоях с течением времени менялись не очень сильно (рисунок 10). По сравнению с данными за 2002 г., к 2019 г. как в поверхностном, так и в придонных слоях соотношение анионов SO_4/Cl практически не изменилось, а отношение HCO_3/Cl понизилось в 1.3 раза.

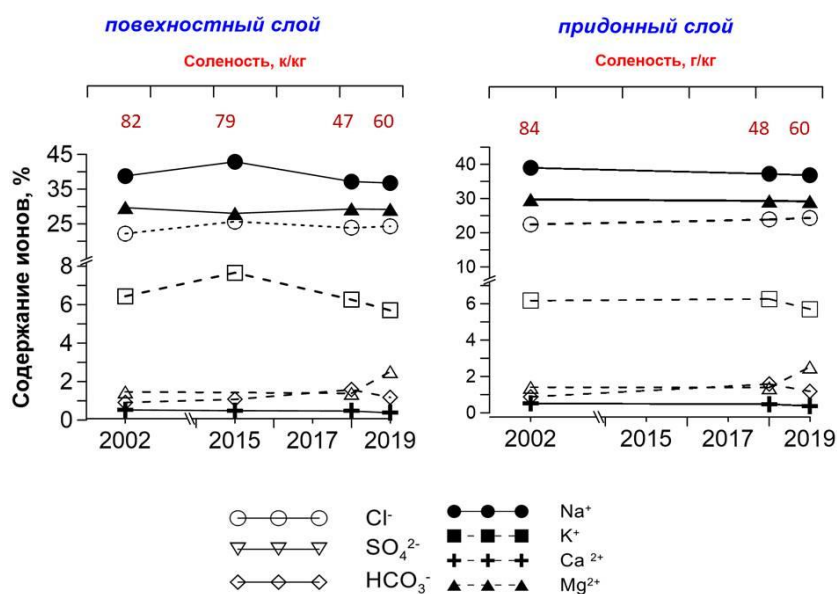


Рисунок 10 – Изменение основного ионного состава в воде озера Тцкебас за период 2002 – 2019 гг., выраженное в процентах к солености образца (по массе)

Залив Чернышева (глубина около 12 м) является меромиктическим водоемом, который характеризуется наличием анокии придонного слоя с содержанием большого количества сероводорода и наибольшей соленостью (около 240 г/кг) (рисунок 11).

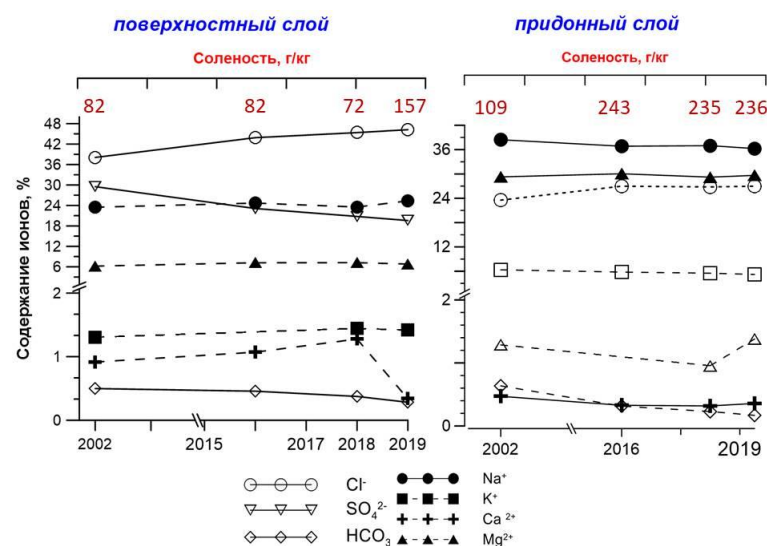


Рисунок 11 – Изменение (% по массе) ионов основного состава в воде залива Чернышева Аральского моря.

Изменения ионного состава вызвали существенные изменения физических характеристик вод отдельных водоемов Арала. На рисунке 12 представлена взаимосвязь плотности и солёности воды при температуре 25° С в отдельных водоемах Аральского моря в 2014 - 2019 гг., а линии трендов прогнозируют их вероятное дальнейшее состояние в условиях, существующих на данный момент. По достижении исследуемыми водоемами максимальной солёности – солёности придонного слоя залива Чернышева (242 г/кг), отклонение между значениями плотности с озером Тщebas составило бы 30 кг/м³, в случае с Малым Аралом - 70 кг/м³, а с глубоководной частью Большого Арала - 9 кг/м³.

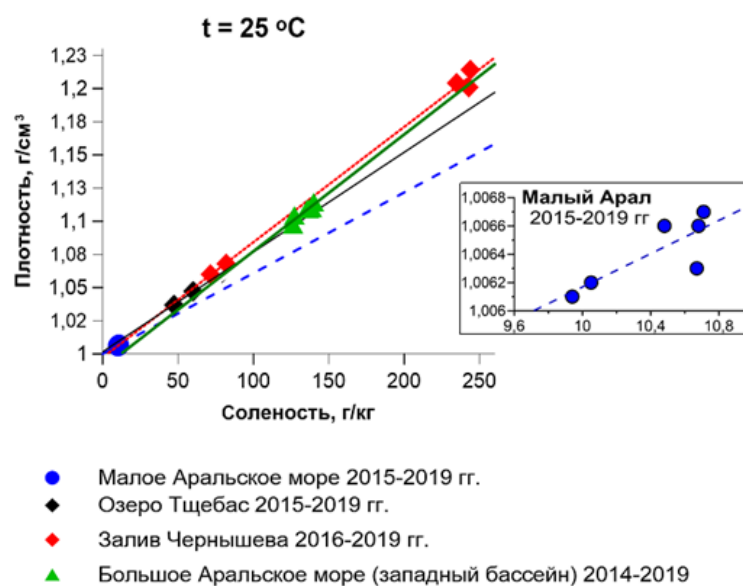


Рисунок 12 – Зависимость плотности (при температуре 25°С) от солёности воды в отдельных остаточных водоемах Аральского моря в 2014 - 2019 гг.

В разделе 4.2 представлены результаты исследований ионно-солевого состава вод Мертвого моря. Были изучены образцы воды, полученные нами в 2017, 2018 и 2019 гг, а также исторические данные из литературных источников за 1977 и за период 2002 - 2015 гг. По нашим данным, плотность проб при солёности 300 г/кг составила 1,246 г/см³. Установлено, что увеличение солёности на 26 г/кг понижении уровня моря более чем на 80 м за 42 года мало повлияли на соотношение основных ионов в составе вод Мертвого моря. За год наших исследований с 2018 по 2019 гг. в одной и той же точке наблюдалось увеличение солёности на разных глубинных горизонтах от 3 до 7%.

В разделе 4.3 представлены результаты физико-химических исследований озера Иссык-Куль в период с 2013 по 2017 гг. Пробы воды были отобраны в самой глубокой его части (668 м) с различных горизонтов (от 0 до 478 м). Характерной особенностью озера Иссык-Куль является высокая степень постоянства его основного состава не только со временем, а также по глубине (рисунок 13).

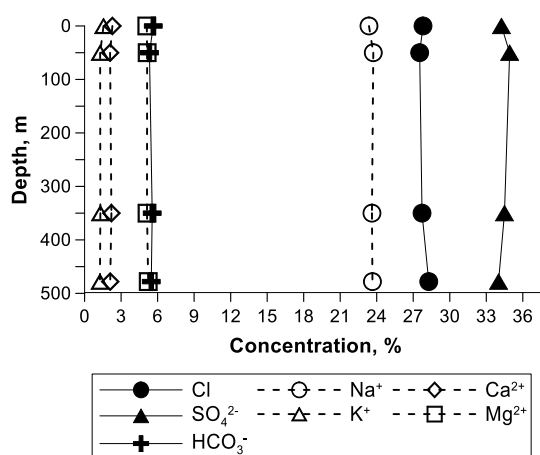


Рисунок 13 – Распределение компонентов основного ионно-солевого состава озера Иссык-Куль в водной толще по глубине.

В разделе 4.4 приведены результаты сравнительного исследования эволюции основных ионных составов внутренних солёных водоемов Евразии: Аральского и Мертвого морей, озера Урмия, озера Иссык-Куль. За исключением озера Иссык-Куль, все исследуемые водоемы обнаруживают дефицит водного баланса и высокую степень минерализации вод. На рисунке 14 схематично представлены эволюции основных солевых составов исследуемых внутренних водоемов по нашим данным и данным из литературных источников. Гидрохимический состав в исследуемых водоемах претерпел в разной степени изменения, которые, в целом соответствуют теоретическим представленным в литературе. Поэтому можно прогнозировать развитие химического состава вод этих озер.

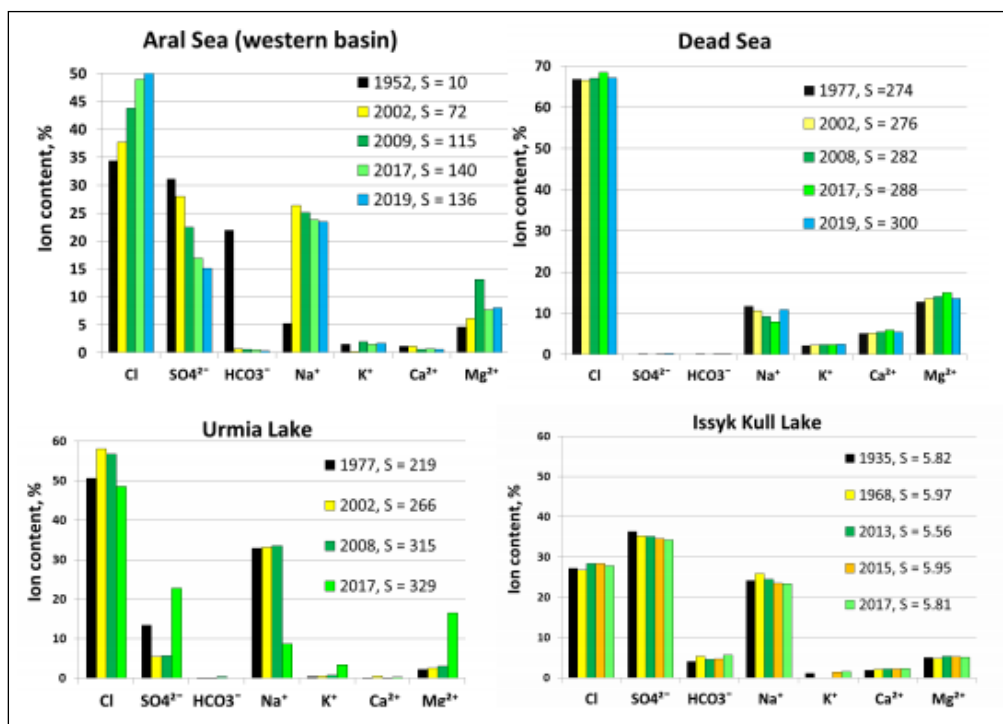


Рисунок 14 – Сравнение изменений компонентного состава озер (в процентном отношении к общей солёности образца) произошедших в водах исследуемых гипергалинных водоемов с середины 1900-х гг до настоящего времени по данным, полученным в рамках диссертационного исследования и историческим данным.

В **Заключении** сформулированы основные выводы исследования:

1. В результате выполненной работы получены новые данные об ионно-солевых составах, солёности и плотности вод Чёрного, Карского, Каспийское, Аральского, Мертвого морей и озер Иссык-Куль и Урмия, а также реки Сырдарья.

2. Методики определения содержания основных солеобразующих ионов в морских и пресных водах были адаптированы для определения компонентов основного ионного состава вод морских акваторий и внутренних морей. Проведенные проверки точности этих методик подтвердили возможность их использования для получения достоверных результатов в природных водоемах с различной солёностью в широком диапазоне от 1,25 до 328 г/кг. Разработанные методики могут применяться для определения концентрации ионов в различных по характеристикам водоёмах с различными уровнями минерализации вод.

3. Проведён сравнительный анализ значений солёности вод морских акваторий и внутренних водоёмов, полученных четырьмя различными способами. Рассчитаны отклонения между солёностью, рассчитанной как сумма основных ионов и солёностью, полученной по электропроводности. Отклонения составили для поверхностных вод в прибрежной зоне Чёрного моря в районах, находящихся под влиянием пресноводного стока, в т.ч. в Керченском проливе, в среднем около 3% или 0,5 г/кг, а для глубоководной части

Чёрного моря - в среднем 2 % или 0,4 г/кг, для Карского моря они варьировались в пределах 0 - 3% в зависимости от местоположения станций, для озера Иссык-Куль - до 29 %, а для Каспийского моря (в районе устья р. Урал) - до 52 %.

4. Сравнение соотношений основных ионов в солевом составе вод исследуемых образцов с океаническими показало, что эти соотношения отличаются от соответствующих соотношений для СМВ. Во всех исследованных пробах из районов влияния речного стока относительное содержание хлоридов и ионов натрия было меньшим, чем в СМВ, а сульфатов, гидрокарбонатов и ионов кальция - большим, а содержание ионов магния в основном соответствовало содержанию их в СМВ. Для поверхностных вод прибрежной зоны Чёрного моря в зонах влияния материкового стока и Керченского пролива эти отличия составили для хлоридов и сульфатов в среднем 1,5%, а в глубинных водах открытой части Чёрного моря содержание хлоридов было в среднем на 0,5% меньше, а сульфатов на столько же больше, чем в СМВ. В образцах вод Карского моря содержание хлоридов было в среднем на 0,1% меньшим, а сульфатов на 0,5 % большим, чем в СМВ. В образцах вод Каспийского моря отклонения составляли в среднем 15 % для хлоридов и сульфатов, а в образцах из озера Иссык-Куль - в среднем 27 % для хлоридов и сульфатов. Эти отклонения являются причиной возникновения погрешностей при определении солёности и плотности при CTD- зондировании.

5. Исследования основного солевого состава крупных солёных внутренних водоемов Евразии - Аральского, Мертвого морей и озер Урмия и Иссык-Куль, а также реки Сырдарья позволили описать их современное состояние и проследить эволюцию солевых составов их вод.

- Анализ проб вод Аральского моря показал, что в результате деградации моря произошли существенные изменения солевого состава вод. Отдельные его части приобрели собственные гидрохимические и гидрофизические свойства, которые отличаются как друг от друга, так и внутри одного водоема (Залив Чернышева). Солевой состав вод Малого Аральского моря, формирующийся водами реки Сырдарьи, со временем изменяет свой состав в сторону повышения содержания сульфат-ионов.
- Мертвое море, несмотря на прогрессирующее уменьшение объема и повышение солёности и плотности вод, сохраняет относительно постоянное соотношение основных ионов.
- Солевой состав озера Иссык-Куль сохраняет относительное постоянство по глубине и во времени в течение последних 100 лет.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в изданиях из перечня ВАК:

1. **Андрулионис Н.Ю.**, Завьялов П.О. Лабораторные исследования основного компонентного состава гипергалинных озер // Морской гидрофизический журнал. – 2019. – Т. 35. – № 1. – С. 16–36. DOI: 10.22449/0233-7584-2019-1-16-36.
2. **Андрулионис Н.Ю.**, Завьялов П.О., Ижицкий А.С. Современная эволюция солевого состава остаточных бассейнов Аральского моря // Океанология. – 2021. – Т. 61. – № 6. – С. 925–935. DOI: 10.1134/S0001437021060035.
3. **Андрулионис Н.Ю.**, Завьялов П.О., Ижицкий А.С. Современная эволюция солевого состава вод западного бассейна Большого Аральского моря // Океанология. – 2022. – Т. 62. – № 1. – С. 1–17. DOI: 10.1134/S0001437022010027

Публикации в других рецензируемых изданиях:

4. **Andrulionis N.**, Zavialov I., Kovaleva E., Zavialov P., Osadchiev A., Alukaeva A., Izhitskiy A. Site-Specific Equations of State for Coastal Sea Areas and Inland Water Bodies // Materials of XXVI International Coastal Conference "Managing risks to coastal regions and communities in a changing world". August 22 – 27, 2016. St Petersburg, Russia. Academus Publishing. – 9 p. DOI:10.31519/conferencearticle_5b1b9452bebe47.34318019

Также по теме диссертации опубликована 1 глава в монографии в издании входящем в перечень ВАК и 7 тезисов докладов на российских и международных научных конференциях. Еще одна статья из списка, рекомендованного ВАК и одна глава в монографии, приняты к печати и будут опубликованы в 2022 г.