

УДК 556.531:551.46

АЛГОРИТМ РАСЧЕТА МИНЕРАЛИЗАЦИИ РЕЧНЫХ И СОЛЕННОСТИ ЭСТУАРНЫХ ВОД ИЗ ДАННЫХ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ

© 2019 г. П. Я. Тищенко^{1,*}, П. А. Стунжас^{2,**}, Г. Ю. Павлова¹, Т. А. Михайлик¹,
П. Ю. Семкин¹, Р. В. Чичкин¹

¹ Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева ДВО РАН, Владивосток, Россия

² Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, Москва, Россия

*e-mail: tpavel@poi.dvo.ru

**e-mail: pastunzhas@mail.ru

Поступила в редакцию 16.11.2018 г.

После доработки 25.01.2019 г.

Принята к публикации 05.02.2019 г.

Эмпирическое соотношение связи минерализации речных вод и приведенной к температуре 15°C удельной электропроводности было получено при изучении воды реки Раздольной в период с марта 2013 по апрель 2014 г. Показано, что полученное уравнение позволяет с удовлетворительной точностью рассчитать минерализацию речных вод для рек кальций-гидрокарбонатного типа, используя данные удельной электропроводности и температуры, полученные гидрологическим зондом. Установлено, что антропогенное влияние ионов NO_3^- и NH_4^+ на состав речной воды не приводит к существенной ошибке при использовании эмпирического соотношения. С помощью экспериментальных данных показано, что измерения солёности эстуарных вод методом электропроводности с использованием океанографического алгоритма может приводить в зависимости от минерализации речной воды к грубым ошибкам. Предложен алгоритм учета поправок для получения корректных значений солёности эстуарных вод.

Ключевые слова: речные воды, эстуарные воды, электропроводность, минерализация, измерение, расчет

DOI: 10.31857/S0030-1574594591-599

ВВЕДЕНИЕ

Общая минерализация/солёность природных вод является фундаментальной характеристикой, которая определяет их народно-хозяйственное значение и применяется в модельных и теоретических расчетах [1]. В соответствии с ГОСТ, минерализация пресных (питьевых) вод определяется гравиметрическим методом по сухому остатку. После испарения воды сухой остаток нагревается до 110°C (один вариант) и 150°C (вариант с добавкой карбоната натрия) [3]. Карбонат натрия добавляется с целью разрушения кристаллогидратов хлоридных и сульфатных солей кальция и магния. В случае с морской водой выпаренный остаток подкисляют соляной кислотой для удаления карбонатов, а затем прокачивают при температуре 480°C для получения стабильного веса [13]. Гравиметрический метод измерения минерализации является трудоемким и его невозможно выполнить в экспедиционных условиях. Поэтому предпринимались попытки упрощения измерения минерализации пресных вод с помощью физико-химических методов.

Критика этих измерений с помощью методов криоскопии, электропроводности и акустики дана в работе [4]. В этой же работе был предложен метод на основе измерения кажущейся диэлектрической проницаемости раствора, погрешность которого не превышала 15% при условии, что измерения проводятся дважды: в обычной пробе и в пробе после кипячения.

В отличие от пресных вод существенный прогресс был достигнут в поиске упрощенного варианта измерения солёности морских вод. Уже в ранних океанологических исследованиях для морских вод был установлен принцип постоянства основного солевого состава морской воды, согласно которому в океане изменяется общее содержание солей, а соотношения между ними остаются неизменными [7]. Этот принцип лежит в основе аргентометрического определения солёности по хлорности [13]. Дальнейшим упрощением метода измерения солёности морских вод является кондуктометрический метод, который обеспечивает измерения *in situ*, что является чрезвычайно важным преимуще-

ством в сравнении с другими методами. Кроме того, воспроизводимость измерений солености кондуктометрическим методом лучше, чем химических методов [21]. Международным сообществом была проведена большая метрологическая работа, обеспечившая создание в 1978 г. практической шкалы солености морской воды ("PSS-78"), в основе которой лежит кондуктометрический метод, причем на всех этапах разработки этой шкалы в качестве стандартной температуры была принята $t = 15^\circ\text{C}$. Это значит, что расчет солености выполняется из электропроводности, приведенной к 15°C . При создании "PSS-78" сохранялась преемственность с аргентометрическим методом определения солености. Подборка наиболее важных в этом отношении статей дана в техническом документе ЮНЕСКО [20]. Необходимо отметить, что при введении "PSS-78" соотношения между удельной электропроводностью, соленостью, температурой и давлением были получены эмпирическим путем на основе экспериментальных данных [10].

Кондуктометрический метод широко используется для изучения эстуарных вод. Этот метод выглядит предпочтительнее в сравнении с другими, т. к. применим к условиям *in situ* и полностью адаптирован к морской воде, которая является одним из "крайних членов" эстуарных вод. Однако сложность возникает с другим "крайним членом" — речной водой. Минерализация (далее будет использоваться термин "соленость") речных и эстуарных вод определяется химическим составом речных вод, который сильно зависит от региональных особенностей. Для речных вод гумидного климата, каким является Приморье, доминирующими являются ионы Ca^{2+} и HCO_3^- . Очевидно, что применение для речных вод общепринятого "океанографического алгоритма" расчета солености [10] из данных электропроводности приведет к большим погрешностям, т. к. макрокомпонентные составы морских и речных вод существенно отличаются. Океанографический алгоритм также может оказаться непригодным для эстуарных вод с низкой соленостью [11, 14, 16, 19].

Цель настоящей работы — найти эмпирическое соотношение связи между минерализацией (соленостью) речных вод и удельной электропроводностью, приведенной к температуре 15°C , на основе изучения воды реки Раздольной. Соленость речной воды была получена современным химическим методом путем прямых измерений ионного состава методом ионной хроматографии и титрованием общей щелочности (ТА).

Другая задача статьи — разработать алгоритм поправок к солености эстуарных вод, измеренной кондуктометрическим методом, используя эксперимент по смешению навесок речных и морских вод.

ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Воды р. Раздольной относятся к кальциево-гидрокарбонатному типу, что является обычным случаем для рек гумидного климата. Благодаря муссонному климату максимальные атмосферные осадки наблюдаются в летний сезон. В этот же период основное направление ветра — южное, юго-восточное, и атмосферные осадки обогащаются морским аэрозолем с увеличенным содержанием хлоридов, сульфатов, ионов натрия. Воды р. Раздольной исследовались на постоянной станции, примерно в 40 км от устья, в период с марта 2013 по апрель 2014 г. два раза в месяц. С помощью зонда RBR-620XR *in situ* измерялись температура с точностью $\pm 0.002^\circ\text{C}$ и электропроводность с точностью ± 3 мкСм/см. В лаборатории в пробах воды, отобранных 5-литровым батометром Нискина, на солемере Guildline Portasal (модель 8410), калибровку которого проводили на стандартной морской воде IAPSO, измерялась относительная электропроводность, $R_t(S, t)$. Она пересчитывалась в абсолютную удельную электропроводность при $t = 15^\circ\text{C}$, $C(S, 15, 0)$, по эмпирической формуле, справедливой в диапазоне соленостей 0–41.5 [18]:

$$C(S, 15, 0) = \{R_t + 10^{-5} R_t (R_t - 1)(t - 15) [120 - t(1.96 - 0.019t) - R_t(50.67 - 0.215t - 17.47R_t)]\} \times C(35, 15, 0). \quad (1)$$

Здесь $C(35, 15, 0)$ — удельная электропроводность морской воды с $S = 35$, $t = 15^\circ\text{C}$ и давлением 1 атм, равная 42.914 мСм/см [8]; t — температура по шкале Цельсия. Точность измерения солености солемером составляла ± 0.003 .

Главные ионы в речной и морской воде — Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- — составляют около 99.9% от общего веса растворенных веществ и, следовательно, могут быть использованы для полной характеристики солевого состава исследуемых вод [9]. Содержание ионов Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} определено методом ионно-обменной хроматографии на хроматографе LC-20A производства Shimadzu (Япония). Точность анализа $\pm 1\%$. Концентрация гидрокарбонат-иона приравнивалась к общей щелоч-

ности (ТА), которую определяли по методу Бруевича с использованием бюретки BRINKMAN/Dosimat 665 [2, 6]. Точность измерения ТА составляла $\pm 0.2\%$. Соленость речной воды, S_R , рассчитывалась по соотношению:

$$S_R = [Na^+] + [K^+] + [Ca^{+2}] + [Mg^{+2}] + [Cl^-] + [SO_4^{-2}] + [HCO_3^-] + [NO_3^-], \quad (2)$$

здесь в скобках — концентрации компонентов в размерности г/кг. Река Раздольная столь сильно загрязнена нитрат-ионом, что его концентрацию пришлось включить в (2). Она была определена фотометрическим методом [5].

Проверка возможности использования кондуктометрического метода измерения солености в эстуарных водах была проведена на модельных растворах: две серии по 20 разных концентраций были приготовлены весовым методом. «Крайними членами» были вода р. Раздольной и стандартная морская вода производства Korean Institute of Ocean Science & Technology (Республика Корея), но с несколько различающимися параметрами. В первой серии речная вода имела соленость $S_R = 0.093$, а морская — $S_{SW} = 34.047$, во второй — $S_R = 0.121$ и $S_{SW} = 31.454$. Выполнялась весовая процедура смешения вод с использованием аналитических весов Sartorius ED224S-RCE 22 и технических — Shimadzu UW-6200H. Из условий приготовления в каждом растворе была известна соленость, которая принималась как “истинная”, S_T . С ней сравнивалась соленость растворов S^{cond} , измеренная кондуктометрическим методом с помощью солемера Guildline Autosal и рассчитанная по океанографическому алгоритму [10].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При разных расходах реки концентрации главных ионов и соленость речной воды изменялись в широких пределах (табл. 1; рис. 1). Величина S_R изменялась в период наблюдения примерно в 5 раз, максимальные значения характерны для зимнего сезона при минимальном расходе воды (рис. 1а). Из рис. 1а следует, что значения S_R , рассчитанные из удельной электропроводности по океанографическому алгоритму, систематически ниже величин S_R , полученных химическим методом, а абсолютная разница между ними увеличивается пропорционально общей минерализации. Основная причина расхождений — океанографический алго-

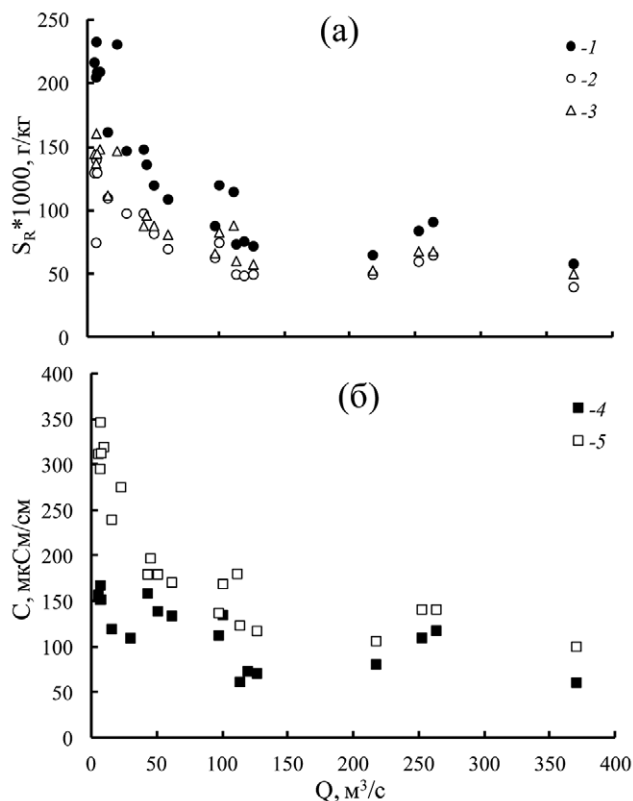


Рис. 1. Зависимость минерализации воды реки Раздольной, S_R , (а) и электропроводности, C , (б) от расхода реки. Рассчитанные величины: 1 — по уравнению (2); 2, 3 — по океанографическому алгоритму из электропроводности, измеренной зондом и солемером, соответственно; 4 — электропроводность, измеренная зондом; 5 — электропроводность, измеренная солемером.

ритм расчета, который приводит к заниженным результатам из-за разного химического состава речных и морских вод. Для установления связи электропроводности и солености вод р. Раздольной мы приводили электропроводность к одной температуре — 15°C , как и в океанографическом алгоритме. Необходимость этого следует хотя бы из рис. 1б, где для зимнего сезона данные электропроводности, измеренные зондом и солемером, существенно отличаются друг от друга по причине большой разницы температур *in situ* и в лаборатории (табл. 1). Температурная поправка рассчитывалась по соотношению:

$$C(S, 15) = C(S, t) / r_t(t), \quad (3)$$

здесь $C(S, t)$, $C(S, 15)$ — удельная электропроводность речной воды (с соленостью “S”), измеренная при температуре t и приведенная к 15°C соответственно. В уравнении (3) темпера-

Таблица 1. Данные по р. Раздольной

Дата	Q	TA	[Cl ⁻]	[SO ₄ ⁻²]	[NO ₃ ⁻]	[Na ⁺]	[K ⁺]	[Ca ⁺²]	[Mg ⁺²]	t-зонд	C(S _R , t)-зонд	t-солемер	C(S _R , t)-солемер	S _R
13.03.13	22	1.559	0.662	0.246	0.153	1.327	0.103	0.743	0.498	0.309	-	20.0	275.50	228.13
11.04.13	113	0.562	0.171	0.110	0.054	0.264	0.046	0.214	0.125	0.674	61.72	27.0	123.57	73.75
24.04.13	126	0.567	0.130	0.111	0.055	0.240	0.027	0.233	0.126	7.574	70.95	27.0	117.50	72.25
16.05.13	370	0.413	0.111	0.101	0.044	0.231	0.028	0.196	0.099	10.290	60.91	27.0	100.40	58.23
29.05.13	217	0.518	0.097	0.106	0.038	0.220	0.025	0.222	0.106	15.078	80.83	27.0	106.47	65.09
10.06.13	97	0.718	0.127	0.122	0.056	0.278	0.039	0.329	0.138	19.382	112.66	27.0	137.36	87.96
27.06.13	61	0.862	0.225	0.136	0.103	0.397	0.058	0.336	0.166	21.712	134.24	27.0	171.01	108.92
04.07.13	252	0.663	0.131	0.111	0.081	0.291	0.062	0.276	0.129	20.147	109.92	27.0	141.22	84.10
23.07.13	263	0.777	0.119	0.104	0.083	0.279	0.054	0.306	0.142	21.215	117.91	27.0	141.22	91.01
02.08.13	935	0.578	0.143	0.092	0.045	0.268	0.050	0.239	0.116	20.299	88.66	25.0	123.64	72.48
28.08.13	111	1.149	0.165	0.127	0.068	0.357	0.036	0.408	0.196	20.792	-	25.0	180.42	123.16
15.09.13	100	1.000	0.309	0.118	0.063	0.478	0.037	0.385	0.208	20.335	135.20	25.0	169.28	120.14
26.09.13	50	1.160	0.184	0.126	0.054	0.296	0.034	0.391	0.200	15.462	139.35	25.0	179.89	121.42
07.10.13	43	1.392	0.225	0.149	0.054	0.384	0.046	0.565	0.180	13.929	158.85	25.0	179.89	148.22
21.11.13	45	1.240	0.244	0.154	0.057	0.365	0.038	0.489	0.171	1.300	-	25.0	197.40	136.27
11.12.13	29	1.274	0.282	0.175	0.093	0.423	0.048	0.509	0.198	0.138	109.75	25.0	-	147.13
20.12.13	15	1.406	0.298	0.191	0.057	0.445	0.045	0.664	0.208	0.276	119.65	27.0	239.96	161.90
09.01.14	9	1.591	0.743	0.228	0.151	0.923	0.070	0.539	0.368	0.110	136.13	27.0	319.95	209.19
21.01.14	6	1.739	0.411	0.234	0.178	0.690	0.071	0.581	0.359	-	-	27.0	295.68	204.85
05.02.14	5	1.860	0.465	0.234	0.179	0.757	0.084	0.577	0.374	0.033	157.08	27.0	312.23	216.46
25.02.14	6	1.931	0.536	0.242	0.173	0.880	0.093	0.719	0.385	0.138	167.83	27.0	346.98	232.84
04.03.14	7	1.715	0.554	0.221	0.192	0.774	0.060	0.595	0.313	0.257	152.02	27.0	312.78	209.01

Примечание. Расход воды (Q, м³/с), концентрации химических компонентов (ммоль/кг), температура (t °С), удельная электропроводность (C(S_R, t), мкСм/см), минерализация речных вод (S_R, мг/кг), «-» — здесь и в табл. 2 измерения не проводились.

турный коэффициент, $r_i(t)$, определяется эмпирическим соотношением [10]:

$$r_i(t) = 0.6766097 + 2.00564 \cdot 10^{-2}t + 1.104259 \cdot 10^{-4}t^2 - 6.9698 \cdot 10^{-7}t^3 + 1.0031 \cdot 10^{-9}t^4 \quad (4)$$

При 15°C соотношение (4) равно 1.

Рис. 2а показывает линейную зависимость S_R , измеренную химическим методом (уравнение (2)), от $C(S, 15)$. Методом наименьших квадратов получено соотношение:

$$S_R = 0.886 \cdot C(S, 15) \quad (n = 39; r^2 = 0.979). \quad (5)$$

Здесь эмпирический коэффициент 0.886 имеет размерность $\text{мг} \cdot \text{см} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{мкСм}^{-1}$; n — суммарное число измерений. Из-за сбоя в записи показаний зонда из расчетов были исключены два измерения. Концентрационный набор измерений позволяет утверждать, что уравнение (5) справедливо для S_R по крайней мере в диапазоне 50–300 мг/кг.

Следовательно, когда в практике исследования речных вод зондом (или кондуктометром) измеряются температура и электропроводность воды, из них можно рассчитать S_R речной воды по формуле:

$$S_R = 0.886 \cdot C(S, t) / r_i(t). \quad (6)$$

Этот алгоритм мы будем называть речным. Очевидно, что значение коэффициента, входящего в уравнения (5), (6), зависит от химического состава воды, и оно тем выше, чем больше содержание растворенных компонентов с низкой электропроводностью и большой массой иона. Для морской воды величина коэффициента, рассчитанная по уравнению (1), для диапазона соленостей 0–0.3 равна 0.5987 (рис. 2а). В этом случае связь между соленостью речной воды, полученной химическими методами S_R и кондуктометрическим методом (океанографический алгоритм) S_R^{cond} , задается простым соотношением:

$$S_R = 1.480 \cdot S_R^{\text{cond}}. \quad (7)$$

Проверка речного алгоритма на реках, впадающих в залив Петра Великого. В этих работах проводились измерения компонентов основного солевого состава речных вод, а также электропроводности зондом и солемером. В таблице 2 приведено сравнение значений солености речных вод ($S_R(1)$), измеренных химическим

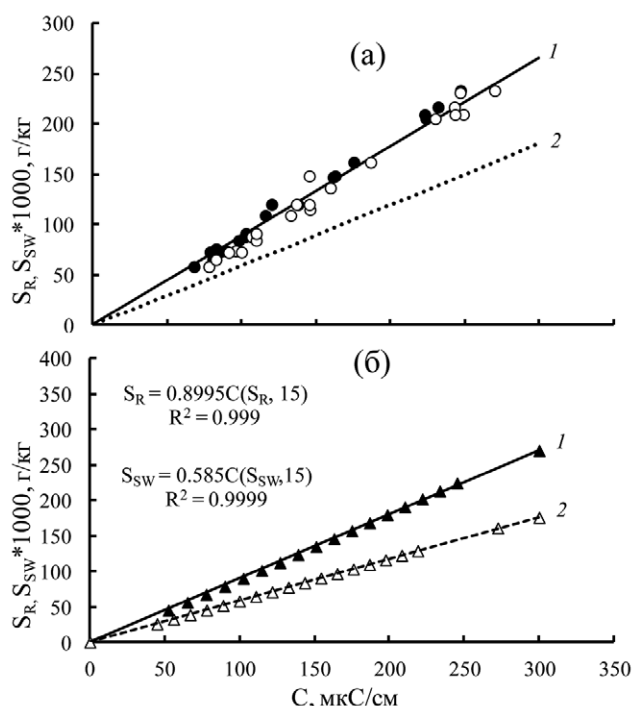


Рис. 2. Зависимость солености: (а) вод р. Раздольной (линия 1), S_R , измеренной химическим методом, и морских вод, S_{SW} , рассчитанной по океанографическому алгоритму (линия 2) от приведенной к 15°C удельной электропроводности; черные кружки — измерения электропроводности выполнены зондом, белые кружки — солемером; (б) линия 1 — S_R , линия 2 — S_{SW} , рассчитанные по модели [17].

методом, с рассчитанными по уравнению (6) значениями ($S_R(2)$). Видно, что хотя измерения проводились в разные сезоны, и величина S_R изменялась примерно в 4 раза, рассчитывается она с удовлетворительной точностью. Стандартное отклонение между измеренными и рассчитанными значениями составляет 0.009, или 7.8%. Эти расхождения превышают суммарную экспериментальную ошибку примерно в два раза. Необходимо отметить, что рассчитанные по уравнению (6) значения $S_R(2)$ для р. Туманной и Партизанской, как правило, систематически выше значений, найденных химическим методом. Одно из возможных объяснений состоит в том, что воды р. Туманной и Партизанской содержат высокие концентрации растворенного кремния (около 200 мкмоль/л), а растворенный кремний, по-видимому, может вносить дополнительный вклад в электропроводность воды, который никак не учитывается [15]. Взвешенные частицы также могут вносить неопределенность в измерение солености речных вод, т.к. обладают электропроводностью [12].

Таблица 2. Сравнение значений S_R (1), измеренных химическим методом, с рассчитанными по уравнению (6) (S_R (2)) для рек, впадающих в залив Петра Великого (Японское море)

Река	Ст. №	Дата	H, м	t, °C	C(S_R , t)	S, зонд	S, лаб	S_R (1)	S_R (2)
Артемовка	1	3.05.2011	0.6	8.922	53.6	37	53	66.0	54.9
Артемовка	1	21.09.2011	0.9	11.473	64.0	43	57	64.0	61.6
Артемовка	1	21.09.2011	1.6	11.468	63.6	43	42	61.6	61.3
Шкотовка	7	19.07.2011	1.7	16.402	83.8	50	53	70.2	72.0
Шкотовка	8	19.07.2011	1.5	16.752	108.2	63	61	78.4	92.2
Амба	1	24.07.2012	0.5	13.504	61.2	39	47	55.6	56.1
Амба	1	24.07.2012	1.2	13.497	61.1	39	47	57.1	56.1
Амба	2	24.07.2012	0.5	14.004	63.9	41	51	56.1	57.9
Партизанская	8	16.09.2012	0.7	16.683	97.3	57	58	85.6	82.9
Партизанская	8	16.09.2012	2.8	16.688	96.6	57	60	85.2	82.4
Партизанская	9	16.09.2012	0.6	16.520	100.7	59	62	86.8	86.2
Партизанская	9	16.09.2012	4.0	16.496	99.9	59	56	87.2	85.6
Партизанская	10	16.09.2012	0.6	16.398	106.1	62	60	91.8	91.1
Партизанская	10	16.09.2012	4.3	16.393	105.7	62	56	90.9	90.8
Партизанская	11	16.09.2012	0.7	16.508	113.7	66	64	94.6	97.3
Партизанская	11	16.09.2012	2.1	16.501	113.3	66	58	94.7	97.1
Партизанская	12	16.09.2012	0.7	17.358	153.7	87	85	115	129
Партизанская	8	26.01.2012	1.1	0.248	97.0	82	-	134	126
Партизанская	8	26.01.2012	3.3	0.242	96.6	82	-	130	126
Туманная	107	22.10.2015	0.5	9.815	191	128	124	185	192
Туманная	1	15.02.2017	0.5	0.253	164	142	139	203	213
Туманная	1	15.02.2017	2.0	0.006	156	137	143	206	204
Туманная	2	15.02.2017	0.5	0.032	156	136	135	199	204
Туманная	2	15.02.2017	1.5	0.027	155	135	133	197	203
Туманная	3	15.02.2017	0.6	0.146	173	151	-	213	226
Туманная	1	25.04.2017	0.5	9.342	115	78	78	111	117
Туманная	1	25.04.2017	2.5	9.367	115	78	76	109	117
Туманная	2	25.04.2017	0.5	10.061	117	78	87	121	117
Туманная	2	25.04.2017	1.2	10.017	117	78	75	107	117
Туманная	3	25.04.2017	0.5	9.752	120	80	79	112	121
Туманная	3	25.04.2017	2.3	9.700	119	80	78	110	120
Туманная	4	25.04.2017	0.5	9.947	129	86	84	117	129
Туманная	4	25.04.2017	2.2	9.907	130	87	85	117	130
Туманная	5	25.04.2017	0.5	10.248	143	95	92	126	142
Туманная	5	25.04.2017	2.3	10.267	157	104	92	127	156
Туманная	6	25.04.2017	0.5	10.269	143	95	92	129	142

Примечание. H, м — глубина горизонта отбора пробы; температура (t °C); C(S_R , t) — электропроводность, мкСм/см; S, зонд, и S, лаб — соленость, мг/кг, рассчитанная по океанографическому алгоритму из данных зонда и солемера соответственно.

Проверка антропогенного воздействия на параметры речного алгоритма. Наиболее распространенным таким воздействием является эвтрофикация. Как правило, она бывает двух типов: нитратная (вымывание удобрений из сельхозполей атмосферными осадками) или аммонийная (канализационные стоки). Для оценки этого влияния была использована модель электропроводности природных вод, представленная в работе [17]. В табл. 3 приведены необходимые параметры для расчета электропроводности речных и морских вод в зависимости от солёности и состава. Состав вод задается молярными отношениями: концентраций ионов к гидрокарбонат иону $[i]/[\text{HCO}_3^-]$ для речных, и ион-хлорными $[i]/[\text{Cl}^-]$ для морских. Удельная электропроводность для данного значения S_R рассчитывалась для 25°C по уравнению, предложенному в [17]:

$$C_{\text{model}}(S_R, 25) = \sum_i^N c_i z_i \lambda_i(I) \alpha_i. \quad (8)$$

Здесь z_i — заряд иона i , c_i — молярная концентрация иона i , α_i — степень ассоциации иона i , рассчитываемая по специальному алгоритму; $\lambda_i(I)$ — эквивалентная электропроводность, рассчитываемая для данной ионной силы раствора, I :

$$I = 0.5 \sum_i^N c_i z_i^2, \quad (9)$$

$$\lambda_i = \lambda_i^{0.25} / (1 + a_i z_i I^{0.5}), \quad (10)$$

здесь $\lambda_i^{0.25}$ — предельная эквивалентная электропроводность иона i ; a_i — подгоночный коэффициент для иона i (значения даны в табл. 3).

Результат расчетов (см. рис. 2б) можно представить в форме уравнения (6):

$$S_R^{\text{model}} = 0.8995 \cdot C(S_R, t) / r_1(t), \quad (6 \text{ а})$$

$$S_{\text{SW}}^{\text{model}} = 0.585 \cdot C(S_{\text{SW}}, t) / r_1(t). \quad (6 \text{ б})$$

Модельные углы наклона хорошо согласуются с эмпирическими величинами — 0.886 и 0.5987, приведенными нами выше для речных и морских вод соответственно (рис. 2б). Поэтому данная модель может быть использована для оценки антропогенного влияния, которое моделировалось “добавкой” NaNO_3 или NH_4Cl по 200 мкмоль/л для всего диапазона S_R . В случае NaNO_3 в уравнении (6 а) угол наклона стал 0.8997, что составляет ошибку -0.02%. Иначе говоря, обогащение речных вод нитрат ионом не приводит к существенной ошибке в расчете S_R по уравнению (6). Расчет с “обогащением” речной воды хлоридом аммония дал угол наклона 0.8515, т. е. ошибку 5.3%. Так как в зимний сезон концентрация ионов аммония в р. Раздольной достигает 200 мкмоль/л, то соотношение (6) даст завышенные значения S_R на 5%.

Нами также был оценен эффект отсутствия хлорида натрия в речных кальций-гидрокарбонатных водах, что характерно для континентальных рек Дальнего Востока, не подверженных воздействию морского аэрозоля. Для этого случая в модельном эксперименте эквивалентное количество хлорид-иона было “заменено” гидрокарбонат ионом. Угол наклона в (6 а) стал 0.9553. Таким образом, измерения S_R кондуктометрическим методом в реках, не содержащих

Таблица 3. Характеристики ионов для модельного расчета электропроводности речной и морской вод в зависимости от S_R

Ион	$[i]/[\text{HCO}_3^-]$ Речная вода	$[i]/[\text{Cl}^-]$ Морская вода	$\lambda_i^{0.25}$	a_i
HCO_3^-	1	0.00530	44.50	0.91
Cl^-	0.26	1	76.31	0.62
SO_4^{2-}	0.13	0.05170	80.00	0.74
Ca^{2+}	0.37	0.01899	59.47	0.85
Mg^{2+}	0.19	0.09668	53.00	0.90
Na^+	0.36	0.85867	50.08	0.80
K^+	0.016	0.01869	73.48	0.62
NO_3^-	-	-	55.40	0.74
NH_4^+	-	-	73.50	0.62

Примечание. $[i]/[\text{HCO}_3^-]$ — отношение молярных концентраций иона i к гидрокарбонат-иону в речной воде; $[i]/[\text{Cl}^-]$ — отношение молярных концентраций иона i к хлорид-иону в морской воде; $\lambda_i^{0.25}$ — предельная эквивалентная электропроводность иона i (мСм/(см моль/л)) при 25°C ; a_i — подгоночный коэффициент в уравнении (8).

хлорид натрия, будет приводить к заниженным значениям S_R , примерно на 6%.

Унифицированный подход к определению S_R речных вод на основе кондуктометрического метода в большей степени страдает неопределенностью, чем в случае с морскими водами. Тем не менее уравнение (6) в лучшей степени позволяет рассчитать S_R речных вод на основе *in situ* данных электропроводности и температуры в сравнении с океанографическим алгоритмом. Если электропроводность будет измеряться с точностью не хуже, чем 0.1 мкСм/см, а температура — 0.01°C, то ошибка определения S_R речных вод рек кальций-гидрокарбонатного типа вряд ли превысит 10%.

Кондуктометрические измерения в эстуарных водах. Ошибки измерения солёности в эстуарных водах проводились на двух сериях растворов (см. МЕТОДЫ). Поскольку смешанные растворы готовились на основе исходных растворов известного состава ($S_R = 0.093$; $S_{SW} = 34.047$ — 1-й эксперимент и $S_R = 0.121$; $S_{SW} = 31.454$ — 2-й эксперимент), то солёность можно рассчитать из навесок растворов, она считалась истинной и обозначалась S_T . Солёность, измеренная кондуктометрическим методом по океанографическому алгоритму, обозначалась как S^{cond} . Разница $S_T - S^{cond}$ приведена на рис. 3, и она для обоих экспериментов положительна. Т.е. океанографический алгоритм в эстуарных водах систематически занижает солёность. Точно такой же результат был получен ранее в работе [14]. Из соотношения (7) следует, что абсолютная разница между истинной и кондуктометрической солёностью тем больше, чем больше солёность реч-

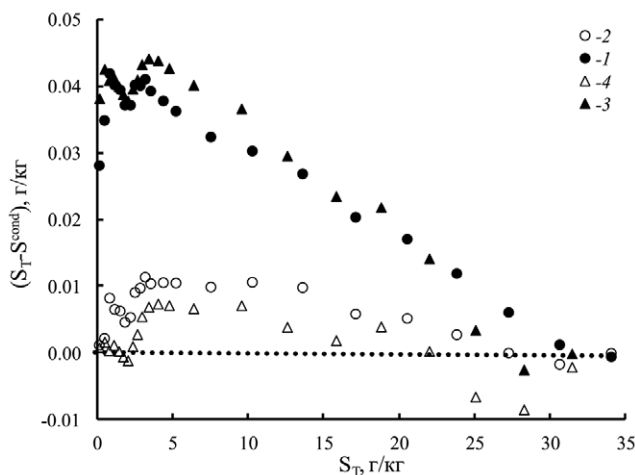


Рис. 3. Расхождения между S_T (солёность, рассчитанная из условий приготовления раствора) и S^{cond} (солёность, рассчитанная по океанографическому алгоритму). 1 — эксперимент 1; 3 — эксперимент 2; 2, 4 — то же самое, с учетом соотношения (11).

ной воды. В то же время эта разница равна нулю, когда эстуарная вода достигает значения солёности морской воды. Приняв, что разница $S_T - S^{cond}$ уменьшается линейно с ростом солёности и для “крайних членов” она равна нулю при солёности “морской” воды и $0.48 \cdot S_R^{cond}$ для речной воды (соотношение (7)), мы получили для эстуарных вод полуэмпирическое соотношение:

$$S_T = S^{cond} \cdot \left(1 - \frac{0.48 S_R^{cond}}{S_{SW} - S_R^{cond}} \right) + \frac{0.48 S_R^{cond} \cdot S_{SW}}{S_{SW} - S_R^{cond}}. \quad (11)$$

Результат, полученный по соотношению (11), также показан на рис. 3. В этом случае расхождения, как правило, меньше 0.01. Существующий разброс точек на рис. 3, по всей видимости, обусловлен ошибками взвешивания растворов, основная ошибка — испарение воды во время взвешивания. Следует отметить, что солёность речных вод не является величиной постоянной в течение года, и в зависимости от сезона изменяется в несколько раз (рис. 1; табл. 1, 2). Поэтому для эстуарных вод, в соответствии с уравнением (11), отклонения солёности, полученные кондуктометрическим методом, от “истинной” величины будут тем значительнее, чем выше солёность речной воды (S_R^{cond}). Мы полагаем, что соотношение (11) адекватным образом вносит поправки в солёность эстуарных вод, измеренную кондуктометрическим методом и рассчитанную по океанографическому алгоритму.

ВЫВОДЫ

Установлено, что приведенная к 15°C удельная электропроводность речных вод линейно зависит от S_R речных вод в диапазоне по крайней мере 50–300 мг/кг. Найденное эмпирическое уравнение связи между S_R и удельной электропроводностью позволяет рассчитывать S_R рек, впадающих в залив Петра Великого, используя полученные гидрологическим зондом данные электропроводности и температуры. Установлено, что антропогенное влияние ионов NO_3^- и NH_4^+ на состав речной воды не приводит к существенной ошибке при расчете S_R по эмпирическому уравнению. Измерения солёности эстуарных вод методом электропроводности с использованием океанографического алгоритма может приводить к грубым ошибкам. В работе предложен алгоритм учета поправок для получения корректных значений солёности эстуарных вод рек гумидного климата.

Источник финансирования. Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ

(гранты № 16-55-50071 и № 16-05-00166) и программы “Дальний Восток” (№ 18-1-010; № 18-1-007), а также частично по Госзаданию ИО РАН № 0149-2019-0008.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРА

1. *Алекин О.А., Бражникова Л.В.* Сток растворенных веществ с территории СССР. М.: Наука, 1964. 143 с.
2. *Бруевич С.В., Деменченков С.К.* Определение щелочности в малых объемах морской воды прямым титрованием. Инструкция по производству химических исследований морской воды. Л.: Главсевморпуть, 1944. 83 с.
3. ГОСТ 18164-72. Вода питьевая. Метод определения сухого остатка. М.: ИПК Издательство Стандартов, 2003. С. 348-350.
4. *Зори А.А., Корнев В.Д., Марковский Ю.Е.* Экспресс-метод определения общей минерализации питьевой воды // Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: обчислювальна техніка та автоматизація. Вип. 107. Донецьк, 2006. С. 135-142.
5. Методы гидрохимических исследований основных биогенных элементов. М.: ВНИРО, 1988. 120 с.
6. *Павлова Г.Ю., Тищенко П.Я., Волкова Т.И. и др.* Интеркалибрация метода Бруевича для определения общей щелочности в морской воде // Океанология. 2008. Т. 48. № 3. С. 477-483.
7. *Хорн Р.* Морская химия. М.: Мир, 1972. 398 с.
8. *Culkin F. and Smith N.D.* Determination of the concentration of potassium chloride solution having the same electrical conductivity, at 15°C and infinite frequency, as standard seawater of salinity 35.0000‰ (chlorinity 19.37394‰) // IEEE J. Oceanic Eng. 1980. V. OE-5. № 1. P. 22-23.
9. *Dickson A.G., Sabine C.L., Christian J.R.* Guide to best practices for ocean CO₂ measurements. PICES Spec. Publ, 2007. 191 p.
10. *Fofonoff N.P., Millard R.C.* Algorithms for computation of fundamental properties of seawater. UNESCO, 1983. 53 p.
11. *Gieskes J.M.* The practical salinity scale 1978: A reply to comments by T. R. Parsons // Limnol. Oceanogr. 1982. V. 27. № 2. P. 387-389.
12. *Le Menn M., Pacaud L.* Effect of Sediment Suspensions on Seawater Salinity Assessments // J. Water Res. Ocean Sci. 2017. V. 6. № 2. P. 23-34.
13. *Lewis E.L.* The Practical Salinity Scale 1978 and Its Antecedents // IEEE J. Oceanic Eng. 1980. V. OE-5. № 1. P. 3-8.
14. *Millero F.J.* The conductivity-density-chlorinity relationships for estuarine waters // Limnol. Oceanogr. 1984. V. 26. № 6. P. 1317-1321.
15. *Millero F.J.* Effect of changes in the composition of seawater on the density-salinity relationship // Deep-Sea Res. I. 2000. V. 47. P. 1583-1590.
16. *Parsons T.R.* The new physical definition of salinity: Biologists beware // Limnol. Oceanogr. 1982. V. 27. № 2. P. 384-385.
17. *Pawlowicz R.* Calculating the conductivity of natural waters // Limnol. Oceanogr. Methods. 2008. V. 6. P. 489-501.
18. *Poisson A.* Conductivity/Salinity/Temperature Relationship of Diluted and Concentrated Standard Seawater // IEEE J. Oceanic Eng. 1980. VI. OE-5. № 1. P. 41-50.
19. *Sharp J.H., Culberson C.H.* The physical definition of salinity: A chemical evaluation // Limnol. Oceanogr. 1982. V. 27. № 2. P. 385-387.
20. UNESCO, Background papers and supporting data on the Practical Salinity Scale 1978 // Technical papers in marine science, 1981. № 37. 145 p.
21. *Wooster W.S., Lee A.J., Dietrich G.* Redefinition of salinity 1966 // Limnol. Oceanogr. 2003. V. 14. № 3. P. 437-438.

ALGORITHM FOR CALCULATING THE MINERALIZATION OF RIVER WATERS AND SALINITY OF ESTUARINE WATERS FROM CONDUCTIVITY DATA

© 2019 **P. Ya. Tishchenko^{1, *}, P. A. Stunzhas^{2, **}, G. Yu. Pavlova¹, T. A. Mikhailik¹, P. Yu. Semkin¹, R. V. Chichkin¹**

¹ *V. Il'ichev Pacific Oceanological Institute FEB RAS, Vladivostok, Russia*

² *Shirshov Institute of Oceanology, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

*e-mail: tpavel@poi.dvo.ru

**e-mail: pastunzhas@mail.ru

Received November 16, 2018

Revised version received January 25, 2019

After revision February 05, 2019

The empirical relationship between the mineralization of riverine waters and specific conductivity normalized to 15°C was obtained in testing Razdolnaya River water from March 2013 to April 2014. It was shown that the obtained equation made it possible to calculate the water mineralization to a satisfactory accuracy for rivers of calcium-carbonate type using data on the specific conductivity and temperature obtained with a hydrological probe. It was found that the anthropogenic impact of NO₃⁻ and NH₄⁺ ions on the composition of riverine water caused no significant error when using the empirical relationship. The data of the experiments showed that the salinity measurements in estuarine waters by conductivity using the oceanographic logarithm could have resulted in great errors depending on mineralization of the riverine water. The algorithm was proposed for including corrections to obtain reliable salinity values in estuarine waters.

Keywords: algorithm for determination, river waters, estuarine waters