

УДК 551.464.33

И.Г. Шокурова¹, Е.В. Медведев², С.И. Кондратьев³

АППРОКСИМАЦИЯ ВЕРТИКАЛЬНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ СЕРОВОДОРОДА В ЧЕРНОМ МОРЕ

На основе данных измерений в Черном море, выполненных в 2010–2016 гг., анализируются варианты аппроксимации вертикального распределения концентрации сероводорода аналитической функцией с целью дальнейшего использования при расчете компонентов морской карбонатной системы, в частности для оценки гидросульфидной составляющей общей щелочности. Аппроксимация вертикального распределения концентрации сероводорода проводилась в его зависимости от различных представлений аномалии плотности – плотности σ_t , потенциальной плотности σ_θ и от плотности с учетом давления $\sigma_{s,t,p}$. Для аппроксимации профиля сероводорода в зависимости от σ_t и σ_θ использовалась экспоненциальная функция, от $\sigma_{s,t,p}$ – логистическая функция. В глубоководном слое моря выявлено неоднозначное соответствие между концентрацией сероводорода и величиной плотности σ_t за счет наличия инверсии в вертикальном профиле σ_t в придонном квазиоднородном слое. При представлении вертикального профиля сероводорода в шкале σ_t данная неоднозначность приводит к возрастанию ошибки аппроксимации и ошибки расчета гидросульфидной составляющей общей щелочности. Аппроксимации вертикального распределения концентрации сероводорода логистической функцией в шкале $\sigma_{s,t,p}$ и экспоненциальной функцией в шкале σ_θ имеют наименьшие ошибки и наиболее полно удовлетворяют необходимым параметрам точности расчета гидросульфидной щелочности.

Ключевые слова: карбонатная система, сероводород, плотность морской воды, потенциальная плотность, Черное море

Введение. Черное море, наряду со Средиземным, Мраморным и Азовским морями, является внутренним морем и относится к бассейну Атлантического океана. Но по своим гидрологическим и гидрохимическим характеристикам оно значительно отличается от других внутренних морей, соединенных с ним узкими проливами. Положительный пресный баланс (превышение стока рек и осадков над испарением) определяет стратификацию Черного моря, характеризующуюся высокими вертикальными градиентами плотности на глубинах 50–150 м и ослабленным перемешиванием между поверхностными и глубинными водами [Иванов с соавт., 2011]. Слабый вертикальный обмен ограничивает толщину кислородной зоны в пределах верхнего перемешанного слоя, ниже которого находится почти 2000-метровый анаэробный слой, содержащий сероводород [Еремеев с соавт., 2006; Volkov, 2007].

Сероводород в Черном море появляется на глубинах, соответствующих изопикническим поверхностям $\sigma_t = 16,1 - 16,2$ кг/м³ (в среднем это около 100 м), и его концентрация увеличивается с глубиной [Скопинцев, 1975; Безбородов с соавт., 1993; Еремеев с соавт., 2001; Еремеев с соавт., 2006]. Пространственное распределение сероводорода определяется химическими и микробиологическими процессами, связанными с его образованием и окислением [Скопинцев, 1975; Еремеев с соавт., 2001; Сорокин, 1982; Беляев с соавт., 1991]. Кроме того, его распределение на верхней границе сероводородной зоны значительно зависит от динамичес-

ких факторов, таких как горизонтальный и вертикальный перенос, перемешивание. В слое пикноклина (50–300 м), имеющего в Черном море куполообразную форму, пространственное распределение сероводорода повторяет распределение плотности. Поэтому вертикальные профили концентрации сероводорода, как и других химических характеристик, в Черном море в настоящее время принято рассматривать не в зависимости от глубины, а в зависимости от плотности [Виноградов и др., 1990; Tugrul et al., 1992; Murray et al., 1995; Еремеев с соавт., 2006].

Наличие сероводорода в море обуславливает учет дополнительных параметров при расчете компонентов морской карбонатной системы. Известно, что для расчета компонентов системы возможно использование двух любых измеряемых параметров, по которым с помощью математических преобразований восстанавливаются все остальные [Zeebe et al., 2001]. Исторически сложилось, что в качестве натуральных данных для расчета компонентов карбонатной системы в Черном море использовались водородный показатель pH и величина общей щелочности *Alk*, так как эти параметры измерялись в море на протяжении многих десятилетий [Медведев с соавт., 2012]. В свою очередь из общей щелочности для расчета карбонатной системы обычно используется только ее карбонатная составляющая. Однако для бассейнов, содержащих сероводород, необходимо учитывать некарбонатные составляющие общей щелочности [Маккавеев, 1995; Goyet et al., 1991; Hiscock et al., 2006], обращая

¹ Морской гидрофизический институт РАН, отдел океанографии, науч. с., канд. геогр. н.; e-mail: igshokurova@mail.ru

² Морской гидрофизический институт РАН, отдел биогеохимии моря, мл. науч. с.; e-mail: eugene.medvedev1984@gmail.com

³ Морской гидрофизический институт РАН, отдел биогеохимии моря, ст. науч. с., канд. хим. н.; e-mail: skondratt@mail.ru

наибольшее внимание на гидросульфидную щелочность, обусловленную содержанием сульфид- и гидросульфид-анионов, S^{2-} и HS^- , которая может составлять до 6% от общей щелочности [Маккавеев, 1995]. Кроме того, согласно стехиометрическому уравнению анаэробного окисления органического вещества, по концентрации сероводорода и отношению градиента общей щелочности к градиенту концентрации сероводорода можно качественно судить о возможности существования дополнительных источников растворенного неорганического углерода [Маккавеев, 1995].

Гидросульфидную составляющую общей щелочности можно рассчитать на основе данных о содержании сероводорода [Millero, 2007]. Измерения Alk и pH в Черном море ранее не всегда сопровождалась измерениями концентраций сероводорода H_2S , и в этих случаях оценка величины карбонатной щелочности была весьма неточной. Для точной оценки вклада гидросульфидной щелочности необходимо восстановление отсутствующих значений концентраций сероводорода. Это возможно на основе расчета профиля сероводорода по численной модели [Беляев с соавт., 1991], но требует дополнительных расчетов динамических характеристик вод моря, что затрудняет ее применение. Другим подходом является восстановление недостающих профилей с помощью аналитической функции, полученной путем аппроксимации вертикального распределения концентрации сероводорода по данным натурных измерений. Подход, в котором проводится аппроксимация аналитическими функциями вертикальных профилей химических элементов достаточно широко используется в гео- и гидрохимических исследованиях [например: Matsuda et al., 2015; Martin et al., 1987].

Целью данной работы является аппроксимация профиля содержания сероводорода в зависимости

от плотности аналитической функцией, которая бы позволила восстановить отсутствующие в архивном массиве данных значения концентрации сероводорода для оценки величины гидросульфидной щелочности. Так как вклад гидросульфидной составляющей в общую щелочность составляет от 0,1% в верхней части анаэробной зоны до 6% в придонном слое, то точности аппроксимации профиля сероводорода в глубоководном слое уделялось особое внимание. В настоящее время вертикальное распределение сероводорода в Черном море в основном рассматривается в зависимости от аномалии плотности, вычисляемой при атмосферном давлении (σ_t), часто называемой условной плотностью. Но в глубоководном слое моря в профиле плотности σ_t присутствует инверсия и зависимость содержания сероводорода от σ_t оказывается неоднозначной. Поэтому также были проанализированы варианты построения и аппроксимации профиля сероводорода в зависимости от других представлений плотности – аномалии потенциальной плотности (σ_θ) и аномалии плотности с учетом эффекта давления ($\sigma_{s,t,p}$). Проведена оценка ошибки аппроксимации на стандартных горизонтах и оценка ошибки расчета гидросульфидной составляющей общей щелочности.

Материал и методы исследований. В работе был использован массив данных измерений температуры, солёности и концентрации сероводорода из банка данных ФГБУН «Морской гидрофизический институт РАН». Массив, полученный в ходе шести рейсов НИС «Профессор Водяницкий» с 2010 по 2016 г., включает 2713 измерений температуры и солёности, 1049 измерений концентрации сероводорода и 1708 измерений общей щелочности. Пространственное положение станций, на которых определялось содержание сероводорода, приведено на рис. 1, А.

Определение гидрологических характеристик (температуры, электропроводности и гидростати-

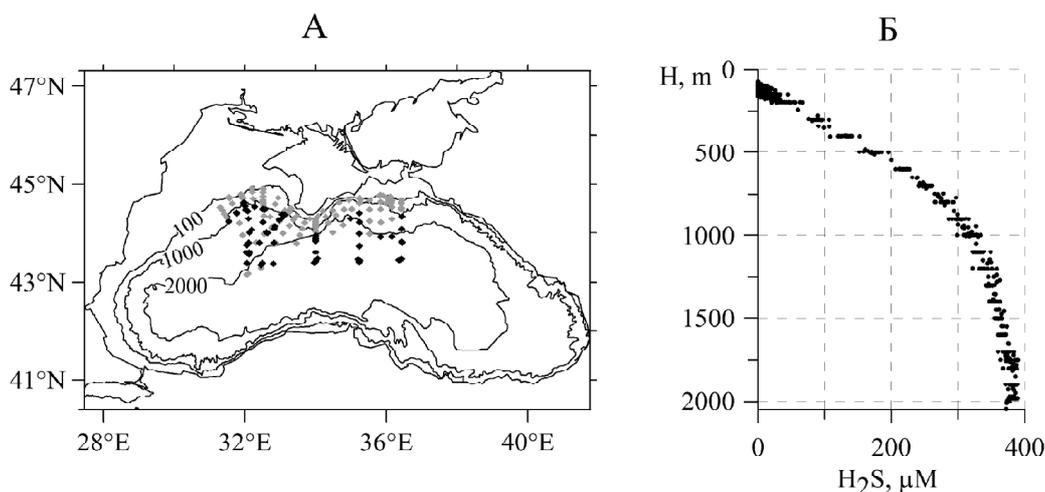


Рис. 1. Распределение станций по акватории моря (черным цветом выделены станции, содержащие измерения в глубоководном слое), изолинии соответствуют изобатам 100, 1000 и 2000 м – А; распределение содержания сероводорода H_2S в зависимости от глубины – Б

Fig. 1. Observation points in the sea area (measurements in the deep-water layer are marked in black), the isolines correspond to 100, 1000 and 2000 m isobaths – А; vertical distribution of hydrogen sulfide H_2S concentrations depending on the depth – Б

ческого давления) в ходе этих рейсов проводилось с помощью зондирующего комплекса «Sea-Bird 911 plus CTD», снабженного кассетой из 12 пластиковых батометров. Диапазон измерения температуры данного комплекса составляет от -5°C до $+35^{\circ}\text{C}$ с точностью измерений $0,002^{\circ}\text{C}$ и «типичной стабильностью» $0,0003^{\circ}\text{C}$. Электропроводимость измеряется в пределах от 0 до 7 См/м, точность измерения составляет $0,0003$ См/м, а «типичная стабильность» – $0,0002$ См/м.

Химико-аналитические определения содержания сероводорода и щелочности проводились по стандартным методикам, рекомендованным для использования при гидрохимических исследованиях океана [Методы ..., 1978]. Определение концентрации сероводорода проводилось иодометрическим методом с использованием при титровании полуавтоматической бюретки «Metrohm». Погрешность метода оценивается в ± 3 мкМ. Определение общей щелочности проводилось методом прямого титрования соляной кислотой с потенциометрическим окончанием. Погрешность метода составляет 0,2%.

Следует отметить, что все данные были получены с использованием одного оборудования и одним и тем же специалистом-аналитиком, что уменьшает разброс данных, обеспечивает достаточно «узкие» вертикальные профили концентрации сероводорода в различных шкалах и тем самым дает возможность для более точной аппроксимации его вертикального профиля. Качество данных также подтверждает линейная зависимость между величиной общей щелочности и концентрацией серово-

дорода с высокими коэффициентами корреляции [Кондратьев с соавт., 2017].

Аппроксимация вертикального распределения содержания сероводорода аналитическими функциями проводилась по всем измерениям 2010–2016 гг. По полученным формулам рассчитывались значения сероводорода в зависимости от аномалии плотности, вычисленной по измерениям температуры и солености. Затем полученные значения содержания сероводорода сравнивались с измеренными значениями. Для расчета плотности и потенциальной температуры использовались формулы из опубликованных источников [UNESCO ..., 1981; Гилл, 1983]. Для расчета гидросульфидной составляющей щелочности использовались формулы из статьи Ф. Миллеро [Millero, 2007]. Ошибки расчета содержания сероводорода и гидросульфидной щелочности сравнивались с допустимой точностью их натуральных измерений и среднеквадратическим отклонением по данным измерений.

Результаты исследований и их обсуждение.
Анализ вертикального распределения концентрации сероводорода. Вертикальное распределение содержания сероводорода в зависимости от глубины по всем измерениям, выполненным в 2010–2016 гг., приведено на рис. 1, Б. Содержание сероводорода почти линейно увеличивается до глубины 500 м, ниже его скорость роста замедляется. В придонном квазиоднородном слое, глубже 1750 м, концентрация сероводорода меняется с глубиной незначительно (табл.). Наиболее высокие значения сероводорода отмечаются у дна, начиная с горизонта

Средние значения температуры T , потенциальной температуры θ , солености S , условной плотности σ_t , потенциальной плотности σ_θ , плотности $\sigma_{s,TP}$, концентрации сероводорода H_2S и стандартное отклонение (SD) концентрации сероводорода на горизонтах по данным измерений 2010–2016 гг.

H, m	T , $^{\circ}\text{C}$	θ , $^{\circ}\text{C}$	S , psu	σ_t , $\text{кг}\cdot\text{м}^{-3}$	σ_θ , $\text{кг}\cdot\text{м}^{-3}$	$\sigma_{s,TP}$, $\text{кг}\cdot\text{м}^{-3}$	H_2S , μM	SD, μM
100	8,586	8,577	20,925	16,1738	16,1751	16,643	2,6	3,4
150	8,624	8,611	21,103	16,3083	16,3101	17,011	8,0	8,6
200	8,713	8,696	21,511	16,6155	16,6181	17,551	42,5	11,5
300	8,811	8,785	21,806	16,8331	16,8371	18,235	90,4	7,4
400	8,850	8,814	21,957	16,9464	16,9509	18,812	132,4	9,1
500	8,866	8,820	22,059	17,0236	17,0298	19,353	173,6	8,5
600	8,876	8,820	22,138	17,0846	17,0916	19,877	217,7	5,5
800	8,902	8,827	22,239	17,1595	17,1693	20,876	279,4	7,3
1000	8,935	8,839	22,290	17,1952	17,2076	21,831	318,1	6,1
1200	8,967	8,850	22,315	17,2099	17,2256	22,763	339,7	7,9
1400	8,997	8,858	22,236	17,2149	17,2333	23,682	355,1	4,3
1500	9,013	8,863	22,330	17,2159	17,2358	24,139	360,2	2,8
1600	9,027	8,866	22,333	17,2162	17,2376	24,594	366,3	4,1
1700	9,044	8,871	22,336	17,2164	17,2393	25,048	371,7	6,7
1800	9,060	8,876	22,338	17,2159	17,2404	25,501	382,1	5,5
1900	9,072	8,876	22,338	17,2144	17,2404	25,952	382,2	4,5
>1950	9,083	8,877	22,339	17,2143	17,2408	26,406	382,9	5,0

1800 м. Максимальное значение по данным 2010–2016 гг. составило 389,93 μM .

Перед анализом вертикального распределения концентрации сероводорода в зависимости от плотности рассмотрим вертикальное распределение плотности (кг/м^3) в Черном море в различных ее представлениях, используемых в океанологии – аномалии плотности $\sigma_t = \rho(S, T, 0) - 1000$, аномалии потенциальной плотности $\sigma_\theta = \rho_\theta(S, \theta, 0) - 1000$ и аномалии плотности с учетом эффекта давления $\sigma_{s,t,p} = \rho(S, T, p) - 1000$.

Известно, что плотность морской воды рассчитывают как с учетом сжимаемости воды, так и без учета [Гилл, 1986]. Плотность σ_t и потенциальная плотность σ_θ вычисляются при давлении на поверхности моря. Но при расчете плотности σ_t используется *in situ* температура T (непосредственно измеренная в море) (рис. 2, А), а при вычислении потенциальной плотности σ_θ используется потенциальная температура $\theta = \theta(S, T, p)$ (рис. 2, А), приведенная адиабатически к давлению на поверхности моря. Ниже поверхности моря рассчитанная потенциальная температура θ меньше измеренной температуры T (рис. 2, А), а потенциальная плотность σ_θ , вычисляемая по температуре θ , выше по сравнению с плотностью σ_t (рис. 2, В). Этот эффект незначителен в верхнем слое моря, но его значение увеличивается с глубиной.

Профили σ_t и σ_θ (рис. 2, В), как и профиль солености (рис. 2, Б), имеют высокие положительные градиенты в слое 50–300 м (пикноклин), которые далее с глубиной уменьшаются. Глубже горизонта 1000 м градиенты профилей σ_t и σ_θ малы и сами значения плотностей изменяются только во втором и третьем знаке (рис. 2, В, табл.).

При расчете плотности $\sigma_{s,t,p}$ используется *in situ* температура T , а сжимаемость морской воды учитывается непосредственно, с учетом давления. За

счет этого значения плотности $\sigma_{s,t,p}$ значительно превышают значения σ_t и σ_θ (рис. 2, В, табл.) Высокие положительные градиенты отмечаются до 300 м, а глубже 600 м плотность $\sigma_{s,t,p}$ почти линейно увеличивается с глубиной.

Различная зависимость трех обсуждаемых плотностей от глубины отражается и на особенностях вертикального распределения сероводорода в шкалах этих плотностей. Зависимость содержания сероводорода от плотности σ_t и потенциальной плотности σ_θ имеет вид экспоненты (рис. 2, Г). Профиль сероводорода от плотности с учетом давления $\sigma_{s,t,p}$ имеет вид s-образной кривой. Точка перегиба кривой расположена в слое 500–650 м, известном как стационарный квазитермический слой [Ivanov et al., 2001; Самодуров и др., 2002], характеризующийся слабым изменением потенциальной температуры по глубине в его пределах (табл.). Выше положения точки перегиба концентрация сероводорода быстро растет с увеличением глубины, глубже этого положения скорость роста уменьшается.

Особенности вертикального распределения концентрации сероводорода в глубоководном слое. Несмотря на схожесть профилей сероводорода $\text{H}_2\text{S}(\sigma_t)$ и $\text{H}_2\text{S}(\sigma_\theta)$ в масштабе всей глубины моря (рис. 2, Г), в глубоководном слое между ними появляются различия (рис. 3, А, Б). Ниже горизонта 1700 м в вертикальном распределении плотности σ_t присутствует инверсия (уменьшение σ_t с глубиной) (рис. 3, Г) вследствие постепенного роста *in situ* температуры T (рис. 3, Ж) на фоне слабого изменения солености S (рис. 3, К, табл.). Это сопровождается неоднозначной зависимостью содержания сероводорода от плотности σ_t в слое ниже 1300 м. Одному и тому же значению плотности могут соответствовать разные значения сероводорода (рис 3, А, табл.).

Построение профиля сероводорода в зависимости от потенциальной плотности σ_θ устраняет дан-

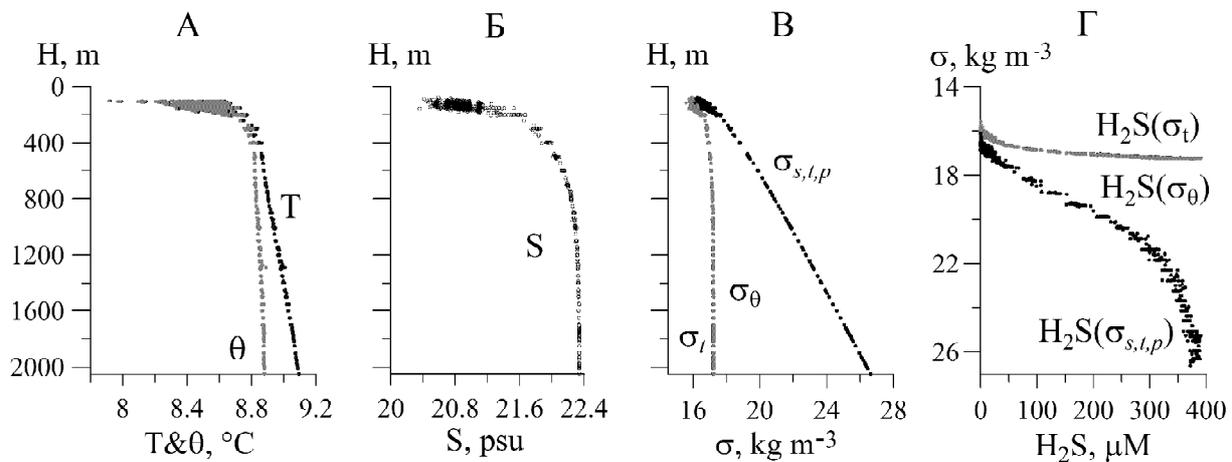


Рис. 2. Вертикальное распределение температуры T и потенциальной температуры θ – А; солености S – Б; плотности σ_p , потенциальной плотности σ_θ и плотности $\sigma_{s,t,p}$ – В; концентрации сероводорода $\text{H}_2\text{S}(\sigma_t)$, $\text{H}_2\text{S}(\sigma_\theta)$, $\text{H}_2\text{S}(\sigma_{s,t,p})$ – Г; (θ , σ_θ , $\text{H}_2\text{S}(\sigma_\theta)$ – обозначены серым цветом)

Fig. 2. Vertical distribution of temperature T and potential temperature θ – А; salinity S – Б; density σ_p , potential density σ_θ and density $\sigma_{s,t,p}$ – В; concentrations of $\text{H}_2\text{S}(\sigma_t)$, $\text{H}_2\text{S}(\sigma_\theta)$, $\text{H}_2\text{S}(\sigma_{s,t,p})$ – Г; (θ , σ_θ , $\text{H}_2\text{S}(\sigma_\theta)$ indicated by gray color)

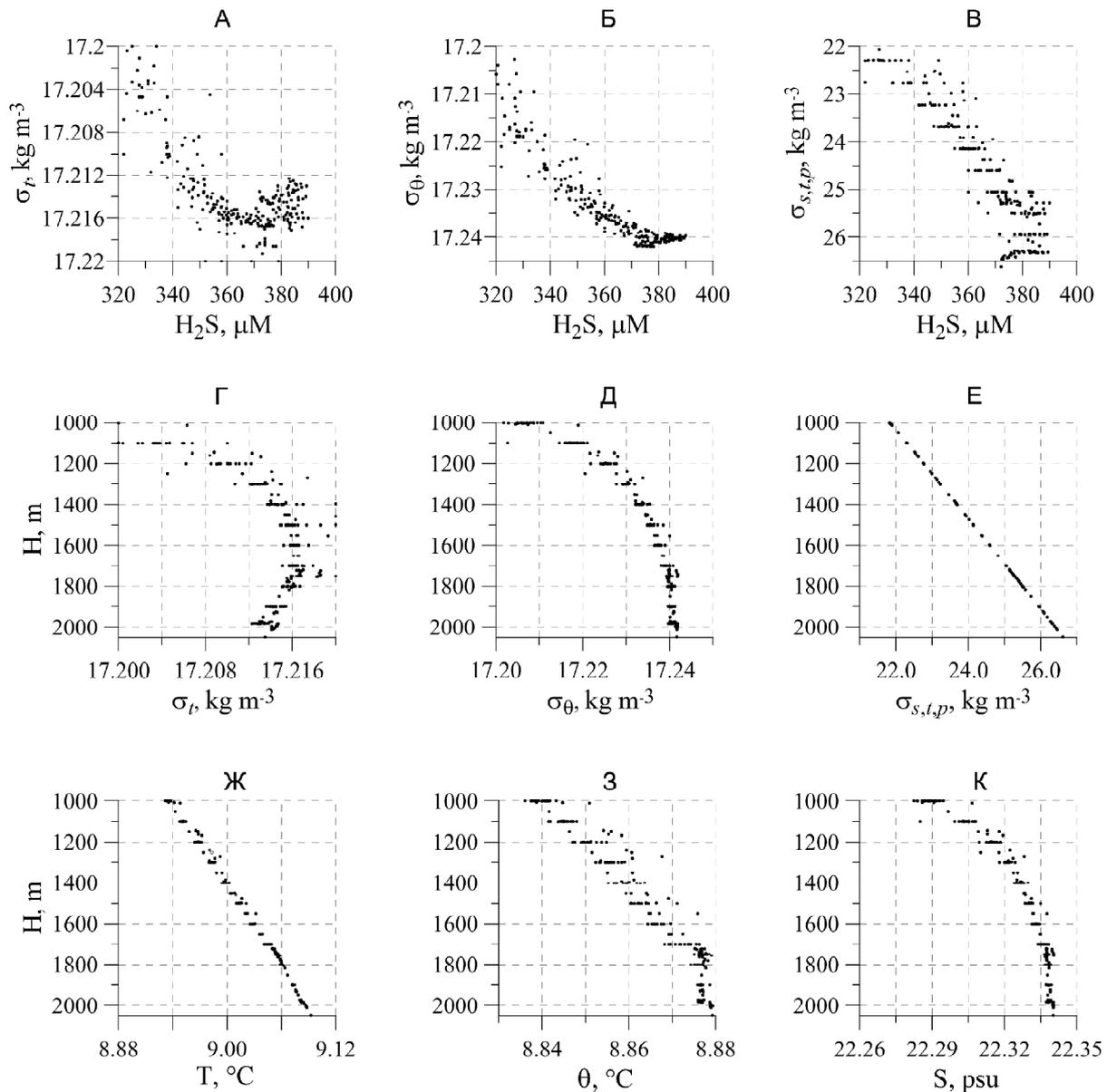


Рис. 3. Вертикальное распределение в глубоководном слое: концентрации сероводорода: $H_2S(\sigma_t)$ – А, $H_2S(\sigma_\theta)$ – Б, $H_2S(\sigma_{s,t,p})$ – В; плотности σ_t – Г, потенциальной плотности σ_θ – Д, плотности $\sigma_{s,t,p}$ – Е; температуры T – Ж, потенциальной температуры θ – З, солености S – К

Fig. 3. Vertical distribution in the deep-sea layer of: hydrogen sulfide concentration $H_2S(\sigma_t)$ – А, $H_2S(\sigma_\theta)$ – Б, $H_2S(\sigma_{s,t,p})$ – В; density σ_t – Г, potential density σ_θ – Д, density $\sigma_{s,t,p}$ – Е; temperature T – Ж, potential temperature θ – З; salinity S – К

ное несоответствие (рис. 3, Б). Как известно, придонный пограничный слой от 1700–1750 м и глубже в Черном море является квазиоднородным [Murray, 1991; Murray et al., 1991], что связано с наличием геотермальных потоков со дна моря [Ivanov et al., 2001]. Здесь отмечается слабое изменение с глубиной солености S (рис. 3, К) и потенциальной температуры θ (рис. 3, З), поэтому инверсия в профиле потенциальной плотности σ_θ отсутствует (рис. 3, Д).

В профиле концентрации сероводорода $H_2S(\sigma_{s,t,p})$ также нет неоднозначности (рис. 3, В) за счет отсутствия инверсии в профиле плотности $\sigma_{s,t,p}$ (рис. 3, Е). На глубоких горизонтах практически линейная за-

висимость плотности $\sigma_{s,t,p}$ от глубины (рис. 2, В) обуславливает такую же линейную зависимость концентрации сероводорода от $\sigma_{s,t,p}$ (рис. 1, Б; 2, Г). В придонном квазиоднородном слое изменения с глубиной концентрации сероводорода в шкале $\sigma_{s,t,p}$ (рис. 3, В), как и шкале глубины (рис. 1, Б) незначительные. Разброс значений на горизонтах связан с пространственно-временными особенностями проведения измерений.

Аппроксимация вертикального распределения содержания сероводорода аналитической функцией. Для аппроксимации профиля содержания сероводорода в зависимости от плотности σ_t и по-

тенциальной плотности σ_0 использовалась экспоненциальная функция вида

$$f_1(\sigma) = e^{(a \cdot \sigma + b)}, \quad (1)$$

где σ – значения плотности σ_i или σ_0 , a и b – переменные параметры.

При использовании стандартных автоматизированных процедур подбора аппроксимирующей кривой для массива измерений концентрации сероводорода в 2010–2016 гг. получены следующие значения параметров для функции (1): для $f_{11}(\sigma_i)$ в зависимости от плотности σ_i (рис. 4, А) $a = 3,632$, $b = -56,65$ и для $f_{12}(\sigma_0)$ в зависимости от потенциальной плотности σ_0 (рис. 4, Б) $a = 3,423$, $b = -53,11$.

Профиль содержания сероводорода в зависимости от плотности $\sigma_{s,t,p}$ имеет вид s-образной кривой. Поэтому для аппроксимации профиля использовалась функция, построенная на основе логистической функции (сигмоиды) в виде:

$$f_2(\sigma) = \frac{L}{1 + e^{-\frac{k}{\sigma^2}(\sigma - \sigma_0)}}, \quad (2)$$

где σ – значения плотности $\sigma_{s,t,p}$, L – задаваемое максимальное значение функции, к которому она стремится асимптотически, соответствующее максимальному значению концентрации сероводорода у дна, k/σ^2 – скорость роста функции f_2 , σ_0 – значение плотности, в котором функция имеет перегиб. При значениях $\sigma < \sigma_0$ происходит быстрый рост функции f_2 , при $\sigma > \sigma_0$ скорость роста функции f_2 снижается за счет смены знака в показателе экспоненты. Так как в слое моря с плотностью $\sigma > \sigma_0$ скорость убывания концентрации сероводорода оказалась ниже, чем описывается стандартной логистической функцией, то вместо значения скорости роста в виде переменной константы k была введена ее обратно пропорциональная зависимость от величины плотности в виде k/σ^2 . Параметры k и y_0 являются определяемыми.

Максимальное значение концентрации сероводорода на дне было задано $L = 400 \mu\text{M}$. Для переменных параметров функции (2) $f_2(\sigma_{s,t,p})$ (рис. 4, В) получены следующие значения: $k = 307,45$, $\sigma_0 = 19,677$. Значение плотности $\sigma_{s,t,p} = 19,677$ (kg/m^3), полученное автоматически для точки перегиба σ_0 , находится в пределах стационарного квазитермического слоя 500–650 м (табл.).

Ошибка аппроксимации профиля содержания сероводорода. Ошибка аппроксимации определялась в окрестности стандартных горизонтов, так как к ним, как правило, привязано большинство измерений. Ошибка определялась как среднее относительное отклонение рассчитанных значений сероводорода f_i от измеренных s_i в процентах:

$$E_f = \frac{1}{n} \sum \left| \frac{s_i - f_i}{s_i} \right| \cdot 100\%, \quad (3)$$

где n – число измерений на горизонте.

В верхнем слое анаэробной зоны (на границе появления сероводорода, 100–150 м) получены высокие значения ошибки аппроксимации. Эти ошибки можно объяснить близостью минимального порога обнаружения и погрешности измерений, заложенных в методике определения сероводорода. Учитывая, что вклад гидросульфидной составляющей в общую щелочность в верхнем слое анаэробной зоны составляет менее 0,1%, эти ошибки не превышают погрешности метода определения общей щелочности.

С глубиной ошибки аппроксимации значительно уменьшаются. Но в деятельном слое моря они остаются высокими за счет высокой динамической активности вод и, как следствие, пространственной неоднородности данных, а также за счет межгодовой изменчивости содержания сероводорода. На 200 м ошибка составляет от 8% для функции $f_{12}(\sigma_0)$ до 16% для $f_2(\sigma_{s,t,p})$ (рис. 4, Г).

В слое от 500 м до дна ошибка E_{f_2} , полученная при расчете профиля концентрации сероводорода в

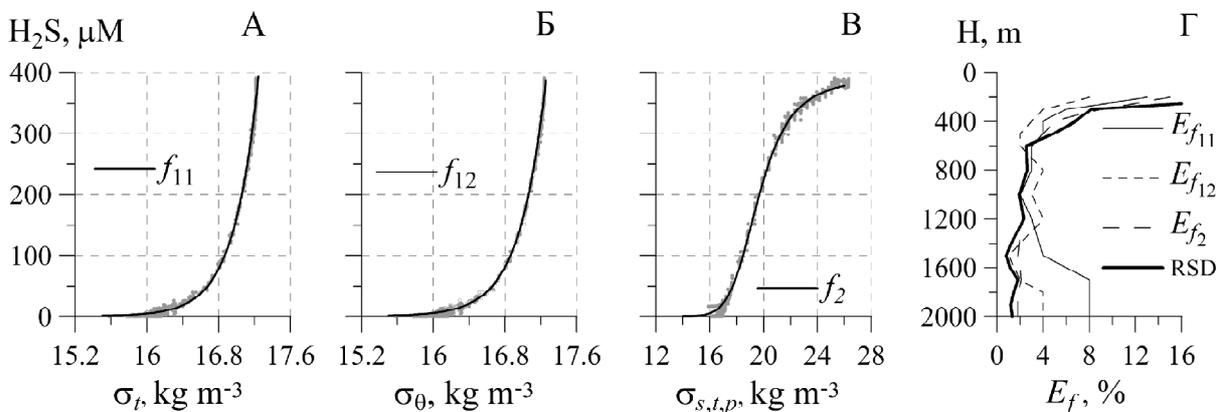


Рис. 4. Вертикальное распределение концентрации сероводорода $\text{H}_2\text{S}(\sigma_i)$ – А; $\text{H}_2\text{S}(\sigma_0)$ – Б; $\text{H}_2\text{S}(\sigma_{s,t,p})$ – В; и соответствующие им аппроксимирующие кривые; вертикальное распределение ошибок аппроксимации и относительного стандартного отклонения концентрации сероводорода (RSD) в процентах – Г

Fig. 4. Vertical distribution of hydrogen sulfide concentration $\text{H}_2\text{S}(\sigma_i)$ – А; $\text{H}_2\text{S}(\sigma_0)$ – Б; $\text{H}_2\text{S}(\sigma_{s,t,p})$ – В; with related fitting curves; vertical distribution of approximation errors and relative standard deviation (RSD) for hydrogen sulfide concentration (%) – Г

зависимости от плотности $\sigma_{s,t,p}$ с использованием логистической функции, в среднем составляет 2,3% (рис. 4, Г). Средняя ошибка $E_{f_{12}}$, полученная при расчете профиля сероводорода в шкале плотности σ_{θ} экспоненциальной функцией, составляет 3%. При расчете профиля сероводорода в зависимости от плотности σ_t экспоненциальной функцией, ошибка $E_{f_{11}}$ возрастает в придонном квазиоднородном слое до 8%. Это увеличение обусловлено неоднозначной зависимостью концентрации сероводорода от плотности s_p , связанной с ее инверсией в этом слое моря.

Ошибка аппроксимации вертикального распределения сероводорода сравнивалась с относительным стандартным отклонением RSD, вычисляемым как отношение стандартного отклонения SD (табл.) к среднему значению концентрации сероводорода на горизонтах в процентах (рис. 4, Г). Средние ошибки аппроксимации, полученные при аналитическом расчете профиля сероводорода в зависимости от плотности $\sigma_{s,t,p}$ и от потенциальной плотности σ_{θ} , находятся в пределах относительного стандартного отклонения или незначительно от него отличаются (рис. 4, Г). Для профиля сероводорода, в зависимости от плотности σ_p , ошибка на глубоководных горизонтах значительно превышает стандартное отклонение (рис. 4, Г).

Ошибка оценки гидросульфидной составляющей общей щелочности. Возможность использования предлагаемых функций при расчете компонентов карбонатной системы определяется тем, соответствуют ли они точности применяемых методов измерений и расчетов. Ошибка измерения общей щелочности составляет 0,2% от измеряемой величины.

Расчет гидросульфидной составляющей производится по формулам из статьи Ф. Миллеро [Milleo, 2007]. Вычисление ошибки расчета карбонатной щелочности выполнялось путем подставления в эти формулы абсолютной ошибки аппроксимации. Полученный результат сравнивался с величинами ошибок измерений общей щелочности (0,2% от значений по натурным данным).

Ошибки расчета гидросульфидной щелочности по значениям сероводорода, вычисленным по функ-

ции $f_{12}(\sigma_{\theta})$, незначительно превышают допустимую точность расчета общей щелочности и находятся в пределах стандартного отклонения ($\approx 0,6\%$ от средних значений щелочности на горизонтах). Ошибки при использовании $f_{11}(\sigma_t)$ превышают величину стандартного отклонения в придонном квазиоднородном слое моря.

При вычислении профиля сероводорода логистической функцией $f_2(\sigma_{s,t,p})$ в 85% случаев ошибка расчета гидросульфидной щелочности не превышает допустимую точность определения общей щелочности. Значения, превышающие допустимую точность, относятся к границе появления сероводорода (100–150 м). При этом эти значения находятся в пределах стандартного отклонения содержания общей щелочности.

Выводы. При решении задачи аппроксимации профиля сероводорода в Черном море для расчета гидросульфидной составляющей карбонатной системы получены следующие основные выводы:

- в глубоководном слое 1300–2000 м выявлено неоднозначное соответствие концентраций сероводорода величине аномалии плотности σ_t за счет наличия инверсии в вертикальном профиле σ_t в пределах придонного квазиоднородного слоя (1700–2000 м). При использовании экспоненциальной функции с линейным показателем для аппроксимации вертикального распределения концентрации сероводорода в шкале σ_t данная неоднозначность приводит к возрастанию ошибки аппроксимации и сопровождается увеличением ошибки расчета гидросульфидной составляющей общей щелочности в этом слое моря;

- наименьшие ошибки аппроксимации содержания сероводорода получены для аналитического представления профиля сероводорода в виде логистической функции в шкале плотности с учетом давления $\sigma_{s,t,p}$ и экспоненциальной функции в шкале потенциальной плотности σ_{θ} . Эти же аппроксимации наиболее полно удовлетворяют необходимым параметрам точности расчета гидросульфидной составляющей общей щелочности. Аппроксимация вертикального профиля концентрации сероводорода логистической функцией имеет наименьшие ошибки в глубоководном слое моря.

Благодарности. Работа выполнена в рамках государственного задания по теме № 0827-2018-0003. Авторы выражают благодарность канд. техн. н. Моисеенко О.Г. за ценные рекомендации, предложенные при выполнении исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Безбородов А.А., Еремеев В.Н. Черное море. Зона взаимодействия аэробных и анаэробных вод // Севастополь: МГИ АНУ, 1993. 299 с.
 Беляев В.И., Совга Е.Е. Математическая модель экосистемы сероводородной зоны Черного моря // Морской гидрофизический журнал. 1991. № 6. С. 42–54.

Виноградов М.Е., Налбандов Ю.Р. Влияние изменений плотности воды на распределение физических, химических и биологических характеристик экосистемы пелагиали Черного моря // Океанология. 1990. Т. 30. № 5. С. 769–777.
 Гилл А. Динамика атмосферы и океана. М.: Мир, 1986. Т. 1. 396 с.; Т. 2. 415 с.

- Еремеев В.Н., Иванов Л.И., Коновалов С.К., Самодуров А.С. Роль потоков кислорода, сульфидов, нитратов и аммония в формировании гидрохимической структуры основного пикноклина и анаэробной зоны Черного моря // Морской гидрофизический журнал. 2001. № 1. С. 64–82.
- Еремеев В.Н., Коновалов С.К. К вопросу о формировании бюджета и закономерностях распределения кислорода и сероводорода в водах Черного моря // Морской экологический журнал. 2006. № 3. С. 5–30.
- Иванов В.А., Белокопытов В.Н. Океанография Черного моря // Севастополь: МГИ НАН Украины, 2011. 212 с.
- Кондратьев С.И., Медведев Е.В., Коновалов С.К. Величины общей щелочности и pH в водах Черного моря в 2010–2011 годах // Морской гидрофизический журнал. 2017. № 4. С. 36–47.
- Маккаев П.Н. Растворенный неорганический углерод и общая щелочность в анаэробных водах Черного моря // Океанология. 1995. Т. 35. № 4. С. 537–543.
- Медведев Е.В., Моисеенко О.Г., Ингерев А.В. Структура и оценка качества экспедиционных данных pH и общей щелочности вод Черного и Азовского морей, полученных в период с 1920-х по 1990-е гг. // Материалы VII международной конференции «Современные рыбохозяйственные и экологические проблемы Азово-Черноморского региона». Керчь, 20–23 июня 2012 г. Керчь: ЮгНИРО, 2012. Т. 1. С. 167–170.
- Методы гидрохимических исследований океана / Под ред. О.К. Бордовского, В.Н. Иваненкова. М.: Наука, 1978. 271 с.
- Самодуров А.С., Иванов Л.И. Балансовая модель для расчета средних вертикальных потоков жидкости, тепла, соли и растворенных химических веществ в термохаликлин Черного моря // Морской гидрофизический журнал. 2002. № 1. С. 7–24.
- Скопинцев Б.А. Формирование современного химического состава вод Черного моря. Л.: Гидрометеиздат, 1975. 336 с.
- Сорокин Ю.И. Черное море: Природа, ресурсы. М.: Наука, 1982. 217 с.
- Goyet C., Bradshaw A.L., Brewer P.G. The carbonate system in the Black Sea // Deep-Sea Res. Part A. Oceanographic Research Papers. 1991. V. 38. № 2. P. 1049–1068. Doi:10.1016/S0198-0149(10)80023-8
- Hiscock W., Millero F. Alkalinity of the anoxic waters in the western Black Sea // Deep-Sea Research. 2006. V. 53. № 2. P. 1787–1801.
- Ivanov L.I., Samodurov A.S. The role of lateral fluxes in ventilation of the Black Sea // Journal of Marine Systems. 2001. V. 31. № 1–3. P. 159–174.
- Martin J.H., Knauer G.A., Karl D.M., Broenkow W.W. VERTEX: carbon cycling in the north-east Pacific // Deep Sea Research. Part A. Oceanographic Research Papers. 1987. V. 34. № 2. P. 267–285.
- Matsuda N., Mikami S., Shimoura S. et al. Depth profiles of radioactive cesium in soil using a scraper plate over a wide area surrounding the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant, Japan // Journal of Environmental Radioactivity. 2015. V. 139. P. 427–434.
- Millero F.J. The Marine Inorganic Carbon Cycle // Chem. Rev. 2007. V. 107. № 2. P. 308–341.
- Murray J.M., Codispoti L.A., Freiderich G.E. Oxidation–reduction environments: the suboxic zone in the Black Sea // Huang C.P., O'Melia C.R., Morgan J.J. (eds.). Aquatic Chemistry, ACS Advances in Chemistry Series. 1995. V. 244. P. 157–176.
- Murray J.W. Black Sea oceanography: Results from the 1988 Black Sea expedition // Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers. 1991. V. 38. P. S655–S662.
- Murray J.W., Top Z., Özsoy E. Hydrographic properties and ventilation of the Black Sea // Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers. 1991. V. 38. P. S663–S689.
- Tugrul S., Basturk Ö., Saydam C., Yılmaz A. Changes in the hydrochemistry of the Black Sea inferred from water density profiles // Nature. 1992. V. 359. P. 137–139.
- UNESCO I. Tenth report of the joint panel on oceanographic tables and standards // UNESCO Tech. Pap. Mar. Sci. 1981. V. 36. P. 15–19.
- Volkov I.I., Neretin L.N. Hydrogen sulfide in the Black Sea // The Black Sea Environment. Berlin; Heidelberg: Springer, 2007. P. 309–331.
- Zeebe R.E., Wolf-Gladrow D. CO₂ in seawater: equilibrium, kinetics, isotopes. Amsterdam: Elsevier Science, 2001. V. 65. 360 p.

I.G. Shokurova¹, E.V. Medvedev², S.I. Kondratyev³

APPROXIMATION OF HYDROGEN SULFIDE VERTICAL DISTRIBUTION IN THE BLACK SEA

Basing on 2010–2016 measurements in the Black Sea possible approximations of the vertical distribution of hydrogen sulfide concentrations by an analytic function are analyzed for further use in the calculation of the components of marine carbonate system, in particular for the estimation of the hydrosulfide component of total alkalinity. Approximation of the hydrogen sulfide profile was carried out with the account of its dependence on various density anomaly representations – sigma-t density (σ_t), sigma-theta or potential density (σ_θ) and sigma density ($\sigma_{s,t,p}$). An exponential function is used to approximate the hydrogen sulfide profile as a function of density σ_t and density σ_θ . A logistic function is used when the hydrogen sulfide profile was represented as a function of density $\sigma_{s,t,p}$. In the deep-sea layer, an ambiguous correspondence between the concentration of hydrogen sulfide and the value of sigma-t density was revealed because of the inversion in s_t vertical profile in the near-bottom quasi-homogeneous layer. This ambiguity results in higher approximation errors and errors in the calculation of hydrosulfide component of total alkalinity. Approximations of the vertical distribution of hydrogen sulfide concentration as a function

¹ Marine Hydrophysical Institute of RAS, Oceanography Department, Scientific Researcher, PhD. in Geography; *e-mail*: igshokurova@mail.ru

² Marine Hydrophysical Institute of RAS, Sea Biogeochemistry Department, Junior Scientific Researcher; *e-mail*: eugene.medvedev1984@gmail.com

³ Marine Hydrophysical Institute of RAS, Sea Biogeochemistry Department, Senior Scientific Researcher, PhD. in Chemistry; *e-mail*: skondratt@mail.ru

of density $\sigma_{s,t,p}$ using the logistic curve and as a function of density σ_0 using the exponential curve have the smallest errors, and to the fullest extent possible satisfy the required accuracy for the calculation of hydrosulfide component of total alkalinity.

Key words: carbonate system, hydrogen sulfite, sea water density, potential density, the Black Sea

Acknowledgements. The study was carried out under the state assignment (research theme 0827-2018-0003). The authors highly appreciate valuable recommendations of O.G. Moiseenko, PhD. in Technical Sciences, suggested during the research process.

REFERENCES

- Belyaev V.I., Sovga E.E.* Mathematical model for the ecosystem of the Black Sea hydrogen sulphide zone // *Soviet Journal of Physical Oceanography*. 1992. V. 3. № 6. P. 455–470.
- Bezborodov A.A., Ereemeev V.N.* Chernoe more. Zona vzaimodejstviya ajerobnyh i anajerobnyh vod [The Black Sea. Zone of interaction of aerobic and anaerobic waters]. Sevastopol: MGI ANU, 1993. 299 p. (In Russian)
- Ereemeev V.N., Ivanov L.I., Kononov S.K., Samodurov A.S.* Rol' potokov kisloroda, sul'fidov, nitratov i ammoniya v formirovanii gidrohimičeskoj struktury osnovnogo piknoklina i anajerobnoj zony Chernogo morya [The role of oxygen, sulfide, nitrate and ammonium fluxes in the formation of hydrochemical structure of the main pycnocline and anaerobic zone of the Black Sea] // *Morskoy Gidrofizičeskij Zhurnal*. 2001. № 1. P. 64–82. (In Russian)
- Ereemeev V.N., Kononov S.K.* K voprosu o formirovanii bjudzhetu i zakonomernostjah raspredelenija kisloroda i serovodoroda v vodah Chernogo morya [To the formation of the budget and the distribution regularities of oxygen and hydrogen sulfide in the Black Sea water] // *Morskoy Ekologičeskij Zhurnal*. 2006. № 3. P. 5–30. (In Russian)
- Gill A.* Dinamika atmosfery i okeana [Atmosphere-Ocean Dynamics]. Moscow: Mir, 1986. V. 1. 396 p.; V. 2. 415 p. (In Russian)
- Goyet C., Bradshaw A.L., Brewer P.G.* The carbonate system in the Black Sea // *Deep-Sea Res. Part A. Oceanographic Research Papers*. 1991. V. 38. № 2. P. S1049–S1068. doi:10.1016/S0198-0149(10)80023-8
- Hiscock W., Millero F.* Alkalinity of the anoxic waters in the western Black Sea // *Deep-Sea Research*. 2006. V. 53. № 2. P. 1787–1801.
- Ivanov L.I., Samodurov A.S.* The role of lateral fluxes in ventilation of the Black Sea // *Journal of Marine Systems*. 2001. V. 31. № 1–3. P. 159–174.
- Ivanov V.A., Belokopytov V.N.* Okeanografiya Chernogo morya [Oceanography of the Black Sea] // Sevastopol: MGI NAN Ukrainy, 2011. 212 p.
- Kondratev S.I., Medvedev E.V., Kononov S.K.* Total Alkalinity and pH in the Black Sea Waters in 2010–2011 // *Physical Oceanography*. 2017. № 4. P. 35–45.
- Makkaveev P.N.* Dissolved inorganic carbon and total alkalinity in anoxic waters of the Black Sea // *Oceanology*. 1995. V. 35. № 4. P. 494–499.
- Martin J.H., Knauer G.A., Karl D.M., Broenkow W.W.* VERTEX: carbon cycling in the northeast Pacific // *Deep Sea Research. Part A. Oceanographic Research Papers*. 1987. V. 34. № 2. P. 267–285.
- Matsuda N., Mikami S., Shimoura S. et al.* Depth profiles of radioactive cesium in soil using a scraper plate over a wide area surrounding the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant, Japan // *Journal of Environmental Radioactivity*. 2015. V. 139. P. 427–434.
- Medvedev E.V., Moiseenko O.G., Ingerov A.V.* Struktura i ocenka kachestva jekspedicionnyh dannyh pH i obshhej shhelochnosti vod Chernogo i Azovskogo morej, poluchennyh v period s 1920-h po 1990-e gg [The structure and quality assessment of pH and total alkalinity data for the Black and Azov seas waters, obtained during 1920s–1990s expeditions] // *Materialy VII mezhdunarodnoj konferencii «Sovremennye rybohozjajstvennye i jekologičeskie problem Azovo-Chernomorskogo regiona»*. Kerch: JugNIRO, 2012. V. 1. P. 167–170. (In Russian)
- Metody gidrohimičeskich issledovanij okeana [Methods of hydrochemical ocean studies]*. O.K. Bordovskij, V.N. Ivanenkov (eds.). Moscow: Nauka, 1978. 272 p. (In Russian)
- Millero F.J.* The Marine Inorganic Carbon Cycle // *Chem. Rev.* 2007. V. 107. № 2. P. 308–341.
- Murray J.M., Codispoti L.A., Freiderich G.E.* Oxidation–reduction environments: the suboxic zone in the Black Sea // Huang C.P., O'Melia C.R., Morgan J.J. (eds.). *Aquatic Chemistry*, ACS Advances in Chemistry Series. 1995. V. 244. P. 157–176.
- Murray J.W.* Black Sea oceanography: Results from the 1988 Black Sea expedition // *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers*. 1991. V. 38. P. S655–S662.
- Murray J.W., Top Z., Özsoy E.* Hydrographic properties and ventilation of the Black Sea // *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers*. 1991. V. 38. P. S663–S689.
- Samodurov A.S., Ivanov L.I.* Balansovaja model' dlja rasčeta srednih vertikal'nyh potokov zhidkosti, tepla, soli i rastvorennyh himičeskih veshhestv v termohalokline Chernogo morja [A balance model for calculating average vertical fluxes of liquid, heat, salt and dissolved chemicals in the thermohalocline of the Black Sea] // *Morskoy Gidrofizičeskij Zhurnal*. 2002. № 1. P. 7–24. (In Russian)
- Skopinčev B.A.* Formirovanie sovremennogo himičeskogo sostava vod Chernogo morja [Formation of the actual chemical composition of the Black Sea waters]. Leningrad: Gidrometeoizdat, 1975. 336 p. (In Russian)
- Sorokin Ju.I.* Chernoe more: Priroda, resursy [The Black Sea: nature, resources]. Moscow: Nauka, 1982. 217 p. (In Russian)
- Tugrul S., Basturk Ö., Saydam C., Yılmaz A.* Changes in the hydrochemistry of the Black Sea inferred from water density profiles // *Nature*. 1992. V. 359. P. 137–139.
- UNESCO I. Tenth report of the joint panel on oceanographic tables and standards // *UNESCO Tech. Pap. Mar. Sci.* 1981. V. 36. P. 15–19.
- Vinogradov M.E., Nalbandov Ju.R.* Vlianie izmenenij plotnosti vody na raspredelenie fizičeskih, himičeskih i biologičeskih harakteristik jekosistemy pelagiali Chernogo morya [Influence of water density changes on the distribution of physical, chemical and biological characteristics of the pelagic ecosystem of the Black Sea] // *Oceanologiya*. 1990. V. 30 № 5. P. 769–777. (In Russian)
- Volkov I.I., Neretin L.N.* Hydrogen sulfide in the Black Sea // *The Black Sea Environment*. Berlin; Heidelberg: Springer, 2007. P. 309–331.
- Zeebe R.E., Wolf-Gladrow D.* CO₂ in seawater: equilibrium, kinetics, isotopes. Amsterdam: Elsevier Science, 2001. V. 65. 360 p.

Received 26.06.2018

Revised 15.03.2019

Accepted 24.05.2019