

И.Г.Кирющенко, Ю.И.Шаповалов

Морской гидрофизический институт НАН Украины, г.Севастополь

**ГЛУБОКОВОДНЫЙ ЗОНДИРУЮЩИЙ ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ
КОМПЛЕКС ДЛЯ ОПЕРАТИВНОГО ИЗМЕРЕНИЯ
РАСТВОРЕННОГО В ВОДЕ СЕРОВОДОРОДА**

Описываются результаты разработки, лабораторных и натурных испытаний гидрохимического комплекса, предназначенного для оперативного измерения растворенного в воде сероводорода.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: *гидрохимический комплекс, натурные испытания, сероводород, Черное море.*

Для Черного моря сероводород и кислород являются одними из важнейших гидрохимических параметров морской воды, измерения которых необходимо для мониторинга залегания верхней границы сероводородной зоны, для экологического контроля вод, для поиска зон генерации сероводорода и т.д.

Сероводород, являясь слабой двухосновной кислотой, диссоциирует в водных растворах на три составляющие: ионы HS^- , ионы S^{2-} и в молекулярном виде H_2S . Общее содержание растворенного в воде сероводорода при этом определяется следующим уравнением равновесия концентраций ионов и молекулярной формы диссоциированного сероводорода:

$$\Sigma H_2S = [S^{2-}] + [HS^-] + [H_2S]. \quad (1)$$

Равновесие концентрации продуктов диссоциации сероводорода определяются термодинамическими константами первой K_1 и второй K_2 ступени диссоциации и коэффициентами активности форм сероводорода, которые зависят в значительной степени от состояния водной среды (температуры, солёности, pH морской воды и гидростатического давления [1].

При существующем в настоящее время традиционном методе сбора гидрохимической информации (в особенности растворенного в воде сероводорода) по всей глубине морей производится отбор проб воды с помощью батометров и затем производится их лабораторный гидрохимический анализ. При лабораторном гидрохимическом анализе проб используется, как правило, йодометрический метод определения растворенного в воде сероводорода при котором определяется общее содержание растворенного в воде сероводорода по общему содержанию серы [2].

Такой метод не оперативный, требует значительных затрат, времени и является малоэффективным вследствие низкой производительности и низкого пространственного разрешения. Большая дискретность отбора проб воды батометрами по глубине позволяет проводить измерения только на отдельных горизонтах, а погрешности определения глубин отбора проб снижают достоверность и сопоставимость проведенных измерений. Традиционные методы измерения сероводорода не позволяют получать непрерывные профили, не позволяют с достаточной точностью определять верх-

ную границу сероводородного слоя и затрудняют оперативный поиск аномальных концентраций растворенного сероводорода, в особенности в придонных областях, например, при геологоразведочных работах. Современнее потребности исследования Черного моря требуют автоматизированного и оперативного измерения растворенного в воде сероводорода.

Для автоматизированного и оперативного измерения растворенного в воде сероводорода наиболее приемлем потенциометрический метод измерения с использованием ионоселективных электродов. Метод потенциометрического измерения концентрации ионов в растворе основан на зависимости потенциала электрода от концентрации соответствующего иона и потенциал электрода определяется уравнением Нернста [3].

Из ионоселективных электродов для потенциометрического измерения концентрации растворенного сероводорода, известны и выпускаются ионоселективные электроды для измерения концентрации растворенных в воде только ионов S^{2-} . Из сульфидселективных электродов наиболее подходящими в настоящее время являются сульфидсеребряный электрод специального исполнения типа S-504 и электроды XC-S-001, изготовленные из халиногенидного стекла легированного сульфидселективным веществом. Сульфидселективные электроды имеют основные характеристики, приведенные в табл.1.

Потенциал этих сульфид-селективных электродов описывается следующим уравнением:

$$E = E_0 + S \lg a_{S^{2-}}, \quad (2)$$

где E – потенциал электрода, мВ; E_0 – стандартный потенциал электрода, мВ; S – крутизна электродной характеристики, мВ/рS; $a_{S^{2-}}$ – активность сульфид ионов S^{2-} в растворе.

В связи с тем, что сульфидселективные электроды производят измерение только ионов S^{2-} общее содержания сероводорода ΣH_2S можно определять по уравнению диссоциированного сероводорода [4, 5]:

$$\Sigma H_2S = [S^{2-}] + [HS^-] + [H_2S] \approx [S^{2-}] \times (1 + [H^+] \times K_1^{-1} + [H^+]^2 \times K_1^{-1} \times K_2^{-1}), \quad (3)$$

где H^+ – ионы водорода; K_1, K_2 – константы диссоциации сероводорода.

Как видно из (3) для определения суммарной концентрации сероводорода необходимо измерять активность ионов водорода (рН) водной среды и определять константы диссоциации, которые в свою очередь зависят от параметров водной среды: температуры, солености и гидростатического давления.

Таким образом, учитывая эту особенность состояния сероводорода в морской воде, для определения общего содержания сероводорода по данным

Т а б л и ц а 1. Основные технические характеристики сульфидселективных электродов.

наименование параметра	XC-S-001	S-504
диапазон рабочих температур растворов, °C	от 5 до 80	от 5 до 50
диапазон измерения концентрации сульфид-ионов, моль/л	от 1×10^{-5} до 0,1	от 3×10^{-6} до 0,1
рабочая область рН, ед.рН	от 6 до 12	от 13 до 14
крутизна электродной характеристики при температуре 25 ± 5 °C, мВ/рS	40 ± 10	36 ± 2

измерений ионов S^{2-} , необходимо измерять параметры морской среды и знать их функциональную взаимосвязь с суммарной концентрацией растворенного в морской воде сероводорода.

Ранее были предприняты попытки использования сульфидселективных электродов в зондирующих комплексах для измерения непрерывных профилей растворенного в воде сероводорода с привязкой измеренных профилей к результатам гидрохимического анализа синхронно отобранных проб [6, 7]. Однако недостатки используемых ПИП сероводорода и недостаточность проведенных исследований по определению функций влияния параметров водной среды не позволили создать требуемое средство измерения.

Результаты проведенной в Морском гидрофизическом институте (МГИ) НАН Украины в 2007 – 2009 гг. разработки гидрохимического модуля и проведенные исследования позволили создать гидрохимический комплекс, с помощью которого можно производить измерение растворенного в воде сероводорода в реальном масштабе времени, что было подтверждено результатами натурных испытаний.

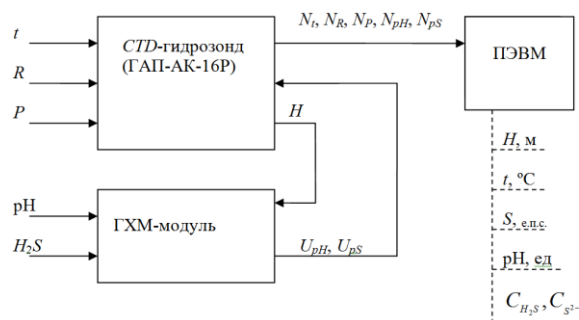
Структура построения гидрохимического зондирующего комплекса приведена на рис.1.

В состав гидрохимического зондирующего комплекса входят гидрохимический модуль ГХМ и автономно-кабельный CTD-гидрозонд ГАП-АК-16Р.

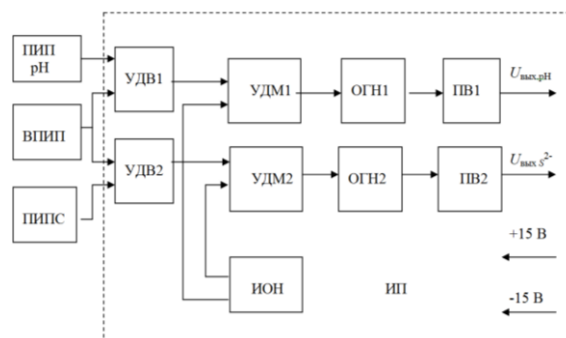
Модуль ГХМ предназначен для измерения концентрации сульфид-ионов S^{2-} , показателя активности ионов водорода (показатель pH) в морской воде и преобразование измеряемых параметров в нормированное напряжение постоянного тока.

Гидрозонд ГАП-АК-16Р предназначен для преобразования в 16-ти разрядный код температуры, электрической проводимости, гидростатического давления и преобразование в 12-ти разрядный код напряжений (от 0 до 5 В), поступающих с модуля ГХМ.

Гидрозонд обеспечивает модуль ГХМ напряжениями



Р и с . 1 . Структурная схема гидрохимического зондирующего комплекса ГАП-ГХМ.



Р и с . 2 . Функциональная схема модуля ГХМ: первичный измерительный преобразователь pH (ПИП pH); вспомогательный ПИП (ВПИП); ПИП сульфид ионов S^{2-} (ПИПС); усилители дифференциальные входные (УДВ1, УДВ2); – усилители дифференциальные масштабирующие (УДМ1, УДМ2); ограничители напряжений (ОГН1, ОГН2); повторители выходные (ПВ1, ПВ2); – источник опорного напряжения (ИОН).

питания ± 15 В. Коды измеряемых параметров в комплексе передаются по грузонесущему кабелю в ПЭВМ, где осуществляется обработка и вычисление измеряемых и косвенных параметров в единицах физических величин.

Функциональная схема модуля ГХМ представлена на рис.2.

Первичный измерительный преобразователь сероводорода ПИПС представляет собой измерительный барокомпенсированный сульфид-селективный электрод, предназначенный для преобразования сульфид – ионов S^{2-} в электрический потенциал.

ПИПС был выполнен на основе сульфид-серебряного электрода S-504.

Первичный преобразователь показателя активности ионов водорода ПИПрН представляет собой барокомпенсированный электрод, выполненный на основе стеклянных лабораторных электродов типа ЭСЛ-43-07.

Конструктивные решения ПИПС, ПИПрН защищены патентами Украины [8, 9].

Вспомогательный ПИП ВПИП представляет собой барокомпенсированный проточный хлорсеребряный электрод, предназначенный для создания опорного потенциала по отношению к которому измеряются потенциалы измерительных электродов.

Общий вид зондирующего гидрохимического комплекса ГАП-ГХМ представлен на рис.3.

Основные технические характеристики измерительных каналов гидрохимического комплекса приведены в табл.2.

Статическая характеристика преобразования концентрации растворенного в воде суммарного сероводорода комплекса имеет следующий вид:

Т а б л и ц а 2. Основные технические характеристики измерительных каналов гидрохимического комплекса ГАП-ГХМ.

измеряемый параметр	диапазон измерения	разрешающая способность	погрешность измерения (неопределенность)
температура, °С	от – 2 до 38	0.0006	$\pm 0,015$
электрическая проводимость, отн.ед	от 0 до 1,8	$2,8 \times 10^{-5}$	$\pm 1 \times 10^{-4}$
гидростатическое давление, МПа	от 0 до 10	$1,5 \times 10^{-4}$	$\pm 0,02$
показатель активности ионов водорода, ед. рН	от 7 до 10	0,01	$\pm 0,06$
концентрация растворенного в воде сероводорода, мкМ	от 5 до 1000	0,01	± 5 (от 5 до 100 мкМ) ± 25 (> 100 мкМ)



Р и с . 3. Зондирующий гидрохимический комплекс ГАП-ГХМ.

$$C_{\Sigma H_2S} = 10 C_0 + K_{pH} \frac{pH_i - pH_{cp}}{pH_{cp}} + K_S \frac{S_i - S_{cp}}{S_{cp}} + K_T (T_i - T_{cp}) + K_P P_i + C_1 N_{S^{2-}} \quad (4)$$

где $C_{\Sigma H_2S}$ – концентрация растворенного в воде суммарного сероводорода; C_0 , C_1 , – коэффициенты, определяемые при градуировке; $N_{S^{2-}}$ – текущий десятичный код канала измерения сульфид ионов S^{2-} ; K_{pH} , K_S , K_T , K_P – коэффициенты влияния параметров pH, солености S , температуры T , гидростатического давления P водной среды соответственно, определяемые при градуировке; pH_i , S_i , T_i , P_i – текущие значения pH, температуры, солености, гидростатического давления водной среды; pH_{cp} , S_{cp} , T_{cp} – значения соответствующих граничных параметров водной среды, установленные при градуировке; C_1 – коэффициент влияния суммарного значения сероводорода водной среды определяется по данным измерения сульфид ионов S^{2-} и вспомогательных параметров водной среды: pH, температуры, солености, гидростатического давления водной среды с учетом соответствующих коэффициентов влияния этих параметров на диссоциацию суммарного сероводорода, а не по формуле (3) с учетом коэффициентов диссоциации.

Градуировочные коэффициенты определялись с использованием образцовых буферных растворов с концентрациями растворенного в воде сероводорода 100 и 1000 мкМ, приготовленных в сертифицированной химической лаборатории МГИ.

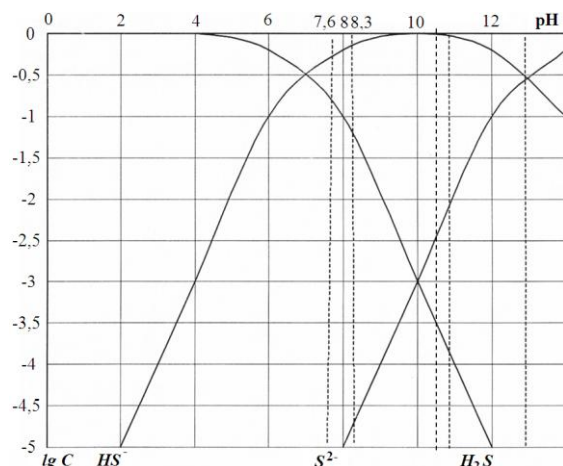
Коэффициенты влияния определялись в данном случае опытным путем в лабораторных и натурных условиях.

Так, коэффициент влияния солености на измерение растворенного сероводорода определялся в лабораторных условиях по следующей методике.

Приготавливались в двух емкостях, на основе буферного раствора с pH равным 9,18 объемом 0,5 л растворы растворенного в воде сероводорода с концентрациями 100 и 1000 мкМ соответственно. Для создания в емкостях солевого раствора заданной солености, например, 14; 18 и 22 ‰ в буферный раствор добавлялось последовательно соответствующее количество соли KCl и последовательно производились измерения растворенного в воде сероводорода. Затем по данным измерений, по функциональной зависимости (прямо-пропорциональной) растворенного в воде сероводорода от солености определялся коэффициент влияния солености K_S .

Коэффициент влияния K_{pH} определялся по функциональной зависимости измерительного канала сульфид-ионов от величины pH, которая определялась по данным измерения растворенного сероводорода в емкостях с концентрациями сероводорода 100 и 1000 мкМ для двух буферных растворов с 9,18 и 6,86 pH.

В [10] и на рис.4 приведены для наглядности результаты двухступенчатой диссоциации сероводорода в зависимости от pH водной среды, которая получена путем логарифмирования выражения (1). На рис.4 приведена пунктирная линия 9,18 pH – значение pH буферного раствора, который используется при градуировке измерительного канала сероводорода ГХМ.



Р и с . 4 . Результаты двухступенчатой диссоциации сероводорода в зависимости от pH среды.

Из рис.4 наглядно видно, что в черноморском диапазоне изменения pH (от 7,6 до 8,3 pH) величина pS^{2-} линейно зависит от pH и поэтому коэффициент влияния pH (K_{pH}) определялся по двум точкам для прямо-пропорциональной зависимости.

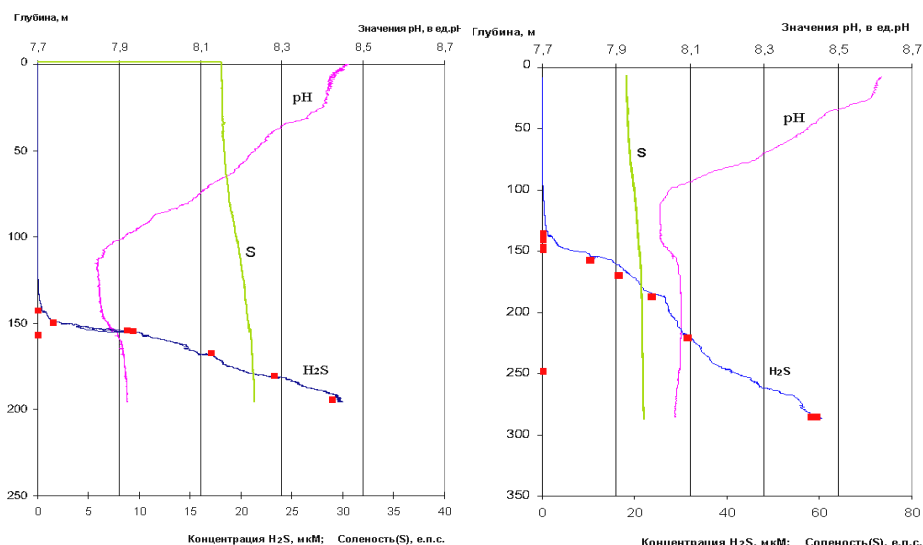
Влияние температуры оценивалась по результатам измерений ИК сероводорода в образцовом растворе с концентрацией 1000 мкМ, температура которого изменялась в диапазоне от 5 до 21 °С.

Влияние гидростатического давления оценивалось в натуральных условиях методом сличения данных измерений растворенного в воде сероводорода на различных глубинах, полученных с помощью гидрохимического комплекса, с данными определения растворенного сероводорода йодометрическим методом синхронно отобранных проб воды.

Проверка работоспособности комплекса ГАП-ГХМ в натуральных условиях осуществлялась методом сличения данных измерения концентрации сероводорода комплекса с синхронными данными определения концентрации сероводорода йодометрическим методом проб воды, отобранных батометрами комплекса.

Зондирования осуществлялись со скоростью 0,5 м/с, пробы батометрами отбирались при подъеме на остановках. Профили солёности определялись по данным измерений комплекса ГАП-АК-16Р. На рис.5 представлены вертикальные профили солёности, pH и концентрации растворенного сероводорода, полученные по результатам зондирований № 11241634, 11241815 комплекса ГАП-ГХМ при движении вверх и концентрации растворенного в воде сероводорода проб воды синхронно отобранных батометрами комплекса ШИК-03. Из рис.5 видно, что профили концентрации растворенного сероводорода хорошо совпадают с соответствующими результатами проб воды, что говорит о правильном определении функций влияния, определенных в лабораторных условиях, рассмотренных выше. Результаты сличения по H_2S данных измерений ГАП-ГХМ и химического анализа отобранных проб по сероводороду этих зондирований.

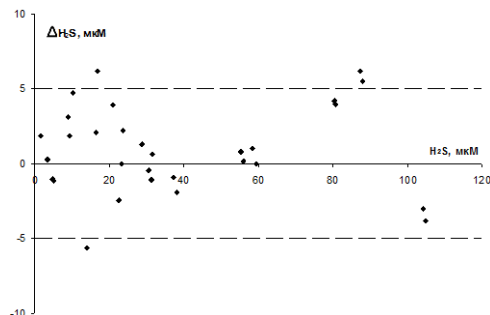
На рис.6 представлена разность синхронных измерений сероводорода Δ_{H_2S} комплекса ГАП-ГХМ и химического анализа проб воды в зависимости от диапазона измерений сероводорода. На рис.6 пунктирными линиями обозначена допустимая погрешность измерения растворенного в воде сероводорода комплекса. Как видно из рис.6, основной массив данных не превышает допустимой погрешности измерения, а превышение в нескольких точках допустимых значений была обусловлена не герметичностью батометров.



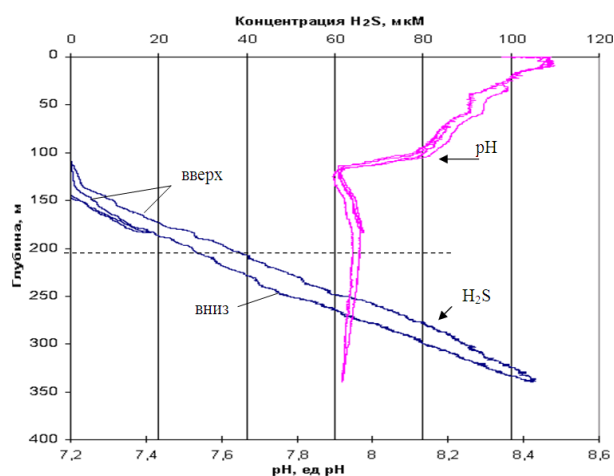
Р и с . 5. Вертикальные профили солености S , pH и H_2S зондирования ГАП-ГХМ №11241634 (а) и №11241815 (б) и соответствующие данные H_2S проб воды батометров ШИК-03 (маркер) в 7-ой экспедиции ЭС «Сапфир»(2009 г.).

Для разработки методики оперативного измерения растворенного в воде сероводорода с помощью комплекса ГАП-ГХМ, в особенности при определении верхней границы залегания сероводородной зоны и при поиске аномальных концентраций сероводорода в придонных областях, потребовалось произвести исследования динамических характеристик измерительного преобразователя сульфид-ионов (ИПС) ГХМ в лабораторных и натурных условиях. Оценка динамических характеристик ИПС в натурных условиях производилась по вертикальным профилям растворенного в воде сероводорода при зондировании комплекса вниз – вверх. На рис.7 представлены вертикальные профили H_2S и pH при зондировании комплекса вниз – вверх и на рис.8 – режим движения комплекса. Расхождение профилей сероводорода вниз – вверх между собой обусловлено инерционностью ИПП H_2S , что и создает динамическую ошибку равную половине расхождения показаний C_{H_2S} на одном горизонте H_i :

$$\Delta C_{H_2S(дин.)} = 0,5 \times (C_{H_i(вниз)} - C_{H_i(вверх)}). \quad (5)$$



Р и с . 6. Расхождение синхронных измерений сероводорода Δ_{H_2S} комплекса ГАП-ГХМ и химического анализа проб воды в зависимости от диапазона измерения растворенного в воде сероводорода. ($\Delta_{H_2S} = H_{2S_{ГХМ}} - H_{2S_{проб}}$) по всему сравниваемому массиву данных.



Р и с . 7 . Вертикальные профили растворенного в воде сероводорода и рН зондирования № 07310843 (5-ая экспедиция ЭС «Сапфир»).

По величине динамической ошибке и вертикальной скорости изменения концентрации сероводорода можно определить постоянную времени ПИП H_2S в реальных условиях:

$$\Delta C_{H_2S(\text{дин.})} = \tau_{\text{ПИП}} \times dC/dt \approx \tau_{\text{ПИП}} \times \Delta C / \Delta H \times V_z, \quad (6)$$

где $\tau_{\text{ПИП}}$ – постоянная времени ПИП сероводорода; dC/dt – скорость изменения концентрации сероводорода; $\Delta C / \Delta H$ – крутизна вертикального профиля концентрации сероводорода; V_z – скорость зондирования.

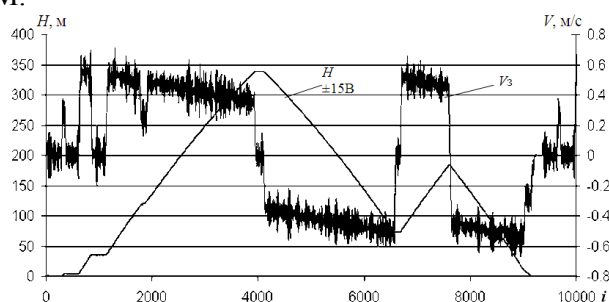
В данном случае, как видно из рис.7, 8, постоянная времени ПИП H_2S не превышает $\tau_{\text{ПИП}} \leq 10$ с.

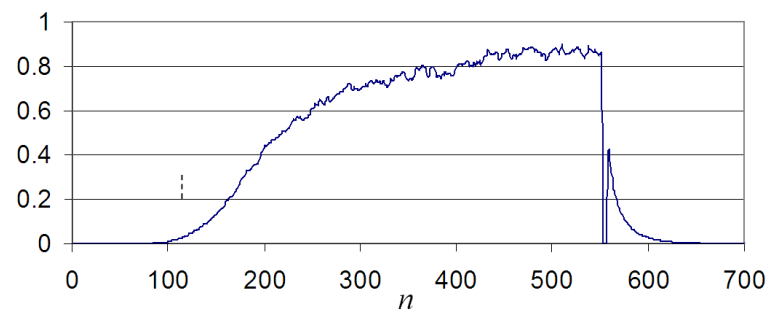
Из профилей H_2S , приведенных на рис.7, видно, что граница сероводородной зоны при вхождении составляет 150 м а при выходе приблизительно 115 м, причем это расхождение остается и при перемещении комплекса вниз – вверх через сероводородную границу на незначительную глубину (на рис.7 – малая петля профилей), т.е наблюдается как бы запаздывание показаний ИПС при вхождении в сероводородную зону примерно на 70 с. Для выяснения причин этого расхождения были проведены оценки динамических характеристик ИПС в лабораторных условиях.

В объем оценок динамических характеристик ИПС в лабораторных условиях входило:

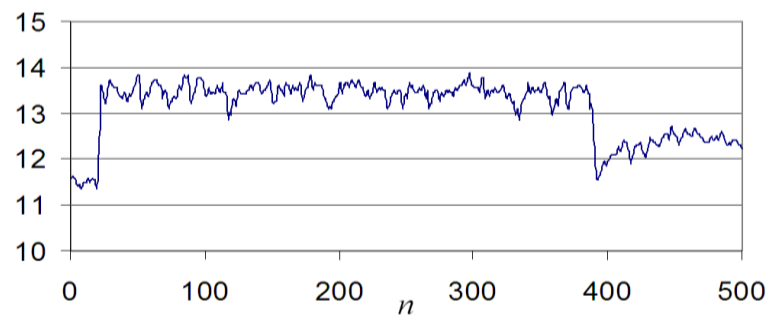
- определение времени запаздывания и постоянной времени (τ) переходного процесса после длительного нахождения ПИПС ИПС в растворе с нулевой концентрацией ионов;
- оценка влияния скорости движения буферного раствора на постоянную времени ПИПС;
- оценка постоянной времени ПИПС при различных скачкообразных изменениях концентрации ионов S^{2-} в буферном растворе в диапазоне концентрации от 10 до 1000 мкМ.

Р и с . 8 . Режим движения комплекса ГАП-ГХМ при зондировании № 07310843. Изменение глубины и скорости погружения комплекса от времени (от номера отсчета).

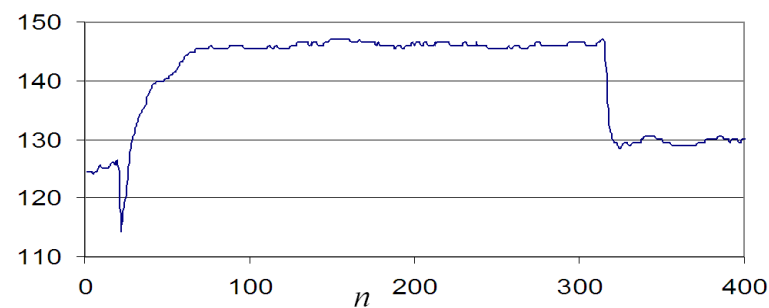




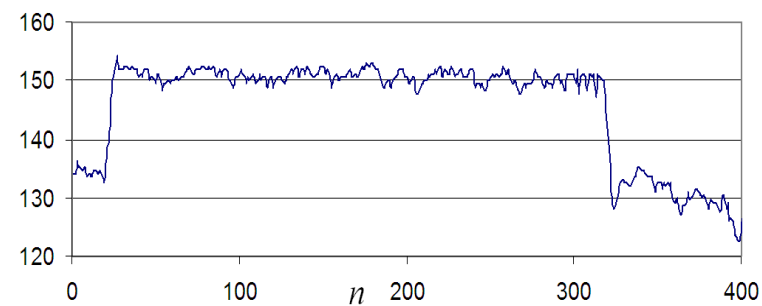
Р и с . 9 . Результат измерения ИПС ГХМ в функции от времени (n – от числа отсчетов) при скачкообразном изменении концентрации ионов S^{-2} от 0 до ~ 1 мкМ и обратно до 0.



Р и с . 10 . Результат измерения ГХМ при скачкообразном изменении концентрации ионов S^{-2} от $\sim 11,5$ до $\sim 13,5$ мкМ и обратно при скорости перемешивания $\sim 0,5$ м/с. $\tau_{\text{пер.фр}} = 0,6$ с, $\tau_{\text{зад.фр}} = 0,5$ с.



Р и с . 11 . Результат измерения ГХМ при скачкообразном изменении концентрации ионов S^{-2} от ~ 125 до ~ 145 мкМ и обратно при скорости перемешивания $\sim 0,2$ м/с. $\tau_{\text{пер.фр}} = 2,9$ с, $\tau_{\text{зад.фр}} = 1$ с.



Р и с . 12 . Результат измерения ГХМ при скачкообразном изменении концентрации ионов S^{-2} от ~ 135 до ~ 150 мкМ и обратно при скорости перемешивания $\sim 0,5$ м/с. $\tau_{\text{пер.фр}} = 1$ с, $\tau_{\text{зад.фр}} = 1$ с.

На рис.9 – 12 представлены некоторые результаты измерения ГХМ при оценках динамических характеристик ИПС.

Положительные скачки концентраций создавались путем быстрого вливания в емкости дозатором соответствующего объема раствора с концентрацией 1000 мкМ, отрицательные скачки концентрации - путем выливания части раствора и быстрого вливания соответствующего объема буферного раствора с нулевой концентрацией. Измерения и регистрация производились до окончания переходного процесса.

Из результатов измерения, приведенного на рис.9, видно, что время запаздывания t_z равно времени от момента создания скачка концентрации ионов S^{-2} (первый отсчет показаний) и до появления выходного сигнала (на 100-ом отсчете показаний) на уровне разрешающей способности ГХМ (не более 0,01 мкМ) составляет: $t_z = 100/4 = 25$ с (при частоте кадров ГАП равном 4 Гц). Постоянная времени переднего фронта, от момента появления сигнала до уровня 0,63 от установившегося значения, $\tau_{пер.фр}$ составила 32 с, заднего $\tau_{зад.фр}$ 2,8 с.

Результаты экспериментальных оценок динамических характеристик ИПС показали, что:

- время запаздывания ПИПС (рис.9) после длительного нахождения ПИПС в растворе с нулевой концентрацией составляет ~ 25 с и постоянная времени при положительном скачке в диапазоне от 0 до 1 мкМ составляет ~ 32 с. Постоянная времени на отрицательный скачок от 1 до 0 мкМ составляет ~ 3 с;
- разрешающая способность ИП в диапазоне измерения от 0 до 1 мкМ (рис.9) не хуже 0,01 мкМ;
- постоянная времени ПИП ИП уменьшается в 1,5 – 2 раза при увеличении скорости перемешивания примерно от 0,2 до 0,5 м/с и при дальнейшем увеличении скорости не изменяется;
- при концентрациях растворенных в воде ионов S^{-2} более 5 мкМ (рис.10 – 12) постоянная времени ПИП не превышает 3 с и не зависит от величины скачка концентрации в заданном диапазоне измерений.

По результатам исследования динамических характеристик можно сделать следующие выводы:

- в связи со значительным временем выхода ПИПС на рабочий режим, после длительного нахождения ПИПС в измеряемой среде с нулевой концентрацией сульфид-ионов и перемещении его в зону с малыми концентрациями сульфид-ионов, при проведении натурных измерений по определению границы залегания сероводородной зоны, для более точного измерения этой границы, измерения концентрации сероводорода модулем ГХМ необходимо производить методом зондирования при подъеме;
- модуль ГХМ позволяет производить измерение концентрации растворенного в воде сероводорода и в диапазоне от 0 до 5 мкМ с разрешающей способностью не хуже 0,01 мкМ;
- скорость перемещения ГХМ в измеряемой среде (скорость зондирования) должна составлять 0,5 – 1 м/с, при подходе к границе сероводородной зоны уменьшена до 0,25 – 0,5 м/с.

На рис.13 представлены результаты натурных измерений комплексом ГАП-ГХМ при поиске аномальных концентраций H_2S в придонной области.

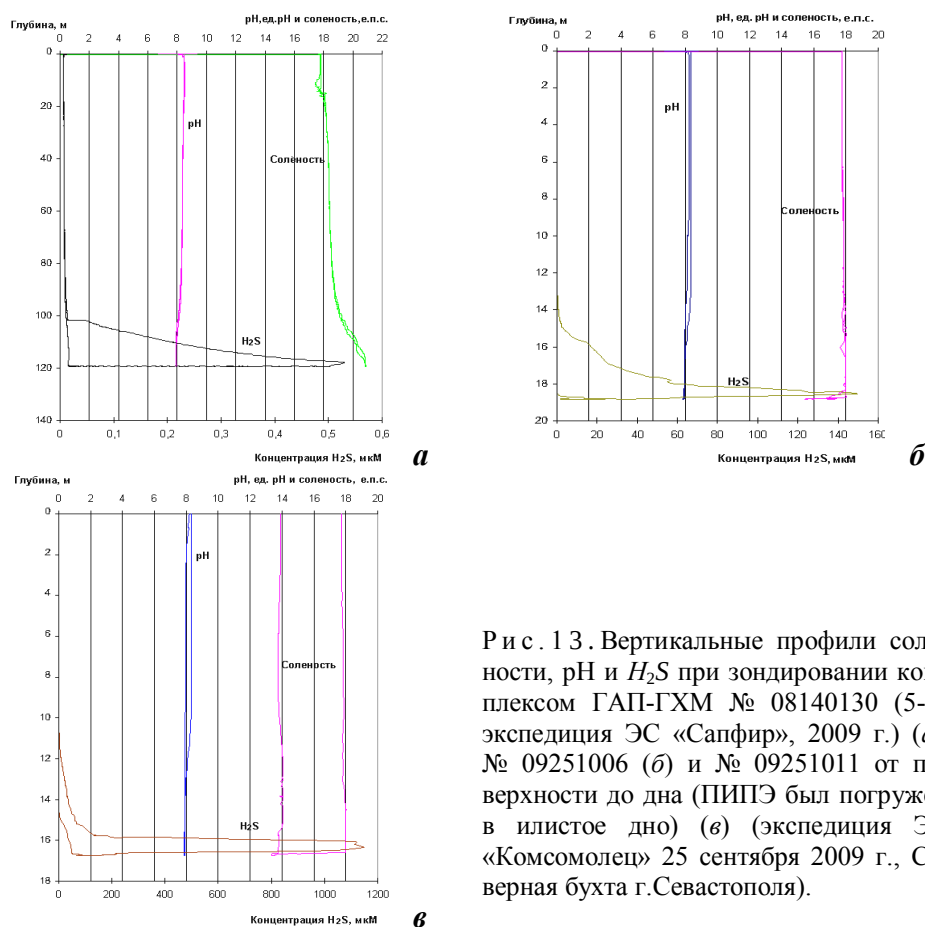


Рис. 13. Вертикальные профили солености, pH и H_2S при зондировании комплексом ГАП-ГХМ № 08140130 (5-ая экспедиция ЭС «Сапфир», 2009 г.) (а), № 09251006 (б) и № 09251011 от поверхности до дна (ПИПЭ был погружен в илистое дно) (в) (экспедиция ЭС «Комсомолец» 25 сентября 2009 г., Северная бухта г.Севастополя).

На рис.13, а представлены результаты измерения комплексом ГАП-ГХМ в шельфовой зоне в придонной области не зараженной, как предполагалось, сероводородом. В результате проведенного такого зондирования была обнаружена у дна сероводородная зона с малыми концентрациями, не превышающими 1 мкМ.

Данное зондирование выполнялось со скоростью $\sim 0,4$ м/с с длительной, около 5 мин, остановкой у дна. Данные измерения показали возможность обнаружения с помощью ГХМ зон сероводорода с малыми концентрациями от 0,1 до 1 мкМ, что позволит обнаруживать и идентифицировать генерирующие сероводородные зоны.

При проведении экологического мониторинга Северной бухты в г.Севастополе с помощью гидрохимического комплекса была обнаружена у дна генерирующая сероводородная зона. Так, на рис.13, б представлены вертикальные профили H_2S , pH и солености, выполненные в обнаруженной сероводородной зоне 25 сентября 2009 г. комплексом ГАП-ГХМ в Северной бухте при движении комплекса вниз и вверх. Зондирование осуществлялось со скоростью 0,2 м/с с остановкой у дна.

Как видно из рис.13, б максимальная концентрация сероводорода превышает 140 мкМ и аномалия сероводорода просматривается по скачку со-

лености на профиле солености. Совпадение профилей солености при спуске и подъеме между собой, свидетельствует о том, что первичные измерительные преобразователи комплекса в грунт дна не погружались и измеренный сероводород содержит водная масса.

В данной экспедиции была выполнена попытка измерения концентрации сероводорода в данной зоне до самого дна с погружением ПИП комплекса ГАП-ГХМ в илистый грунт.

На рис.13, в представлены результаты зондирования комплексом вниз – вверх в этом же районе с погружением ПИП ГАП в илистый грунт.

Из результатов измерений (рис.13, в), по профилям солености вниз – вверх, видно, что в данном случае ПИПР комплекса ГАП погружался в илистый грунт дна. Так, при данном зондировании в калибровочное отверстие ПИПР электропроводности ГАП-АК-16Р попал илистый грунт, что вызвало резкое уменьшение электрической проводимости и солености и дало такое расхождение профилей спуска – подъема солености. ПИП ГХМ размещены (рис.3) выше ПИП ГАП и в грунт они не погружались, что видно по профилям вниз – вверх рН и H_2S . В Северной бухте было обнаружено аномальное значение концентрации растворенного сероводорода для данного района, зону генерации сероводорода, максимальное значение измеренной концентрации сероводорода, как видим, превышает 1100 мкМ.

Выводы. Проверка работоспособности глубоководного гидрохимического комплекса в натурных условиях показала, что расхождение данных измерений концентрации растворенного в воде сероводорода комплекса с результатами химического анализа синхронно отобранных проб не превышает погрешности измерения растворенного в воде сероводорода в пределах изменчивости основных гидрофизических параметров (температуры, солености, рН, гидростатического давления).

По результатам натурных измерений была разработана методика проведения измерений сероводорода методом зондирования и показана возможность оперативного обнаружения зон выделения сероводорода в придонной области в диапазоне концентрации растворенного в воде сероводорода от 0,1 до 1000 мкМ и границы залегания сероводородных зон с высокой точностью.

Результаты проектирования и испытаний показали работоспособность глубоководного гидрохимического комплекса, который может быть использован для оперативного измерения растворенного в воде сероводорода в диапазоне глубин от 0 до 2000 м.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Алекин О.А., Ляхин Ю.И.* Химия океана.– Л.: Гидрометеиздат, 1984.– 343 с.
2. *Cline J.D.* Spectrophotometric determination of hydrogen sulfide in natural water // *Limnology and Oceanography.*– 1968.– 14.– P.454-458.
3. *Делахей П.* Новые приборы в электрохимии.– М.: Ин. лит., 1957.– 341 с.
4. *Алексеев В.Н.* Количественный анализ.– М.: Химия, 1972.– 504 с.
5. *Савенко В.С.* О диссоциации сероводорода в морской воде // *Химия моря.*– 1976.– т.XVI, вып.4.– С.34-48.

6. *Забурдаев В.И., Иванов А.Ф., Греков Н.А. и др.* Предварительные результаты использования сульфидсеребряного электрода в зондирующих приборах для измерения концентрации сульфидов (сероводорода) // *Диагноз состояния экосистемы Черного моря и зоны сопряжения суши и моря.*– Севастополь: МГИ НАН Украины, 1997.– С.170-172.
7. *Внуков Ю.А., Коновалов С. К., Романов А.С.* Оценка возможности использования зондирующих комплексов для количественного определения сульфидов // *Морской гидрофизический журнал.*– 2003.– № 4.– С.80-84.
8. *Кирющенко И.Г., Шаповалов Ю.И.* Барокомпенсированный первичный измерительный преобразователь с твердотельным чувствительным элементом.– Патент Украины №83574 МПК G01K 1/00 от 25.07.2008 г.– Бюл. № 14.– 2008.
9. *Кирющенко И.Г.* Барокомпенсированный первичный измерительный преобразователь с твердотельным чувствительным элементом.– Патент Украины № 84072 МПК G01K 1/00 от 10.09.2008 г.– Бюл. № 17.– 2008.
10. *Никитин А.В., Никитин А.А.* Анализ условий работы измерительных средств при определении состава природной воды и ее экологического состояния // *Системы контроля окружающей среды.*– Севастополь: МГИ НАНУ, 1998.– С.72-73.

Материал поступил в редакцию 15.10.2010 г.