

УДК 551.579.68

ВОЗОБНОВЛЕНИЕ СЕРОВОДОРОДНОГО ЗАРАЖЕНИЯ ВОДНОЙ ТОЛЩИ ГЛУБОКОВОДНЫХ ВПАДИН КАСПИЙСКОГО МОРЯ

© 2013 г. Академик М. В. Иванов, А. С. Саввичев, А. А. Клювиткин, А. Л. Чульцова,
Е. Е. Захарова, И. И. Русанов, А. Ю. Леин, академик А. П. Лисицын

Поступило 29.05.2013 г.

DOI: 10.7868/S0869565213230187

Детальное изучение гидрологических и гидрохимических особенностей Каспийского моря началось в первой трети XX в. В экспедиции 1901 г. А.А. Лебединцева [1], 1914–1915 гг. Н.М. Книповича [2] и серии экспедиций, возглавлявшихся С.В. Бруевичем, в 1933–1934 гг. [3, 4] были изучены соленость, солевой состав, а также распределение биогенных элементов и растворенного кислорода в разных районах Каспия в поверхностных горизонтах и по вертикальным профилям через водную толщу. Именно в этот период в придонных водах Дербентской впадины в Среднем Каспии и Южной впадины Южного Каспия (рис. 1) было обнаружено присутствие невысоких концентраций (0.2–0.4 мл/л) сероводорода, причем сероводород обнаруживался с глубин 600–700 м и до дна [4]. Растворенный кислород в придонных водах глубоководных впадин не обнаруживался либо его содержание не превышало 1 мл/л. Гидрохимические наблюдения первой трети XX в. проходили в условиях стабильного и самого высокого уровня Каспийского моря (рис. 1).

С 1929 г. началось существенное изменение уровня моря, которое продолжалось до 1977 г. и составило 2.9 м (рис. 1). Основные причины – климатические изменения, а с 40-х гг. – зарегулирование речного стока Волги, Урала и других рек Каспийского бассейна [6]. Широкомасштабные исследования изменения гидрохимического режима Каспия в период понижения уровня моря были выполнены лишь в 1958–1962 гг. [7]. Наиболее существенные изменения были зафиксированы в придонных горизонтах глубоководных впадин – значительное увеличение содержания кис-

лорода (до 4–5 мл/л) и полное отсутствие сероводорода [7, 8]. Следует упомянуть, что заметное увеличение содержания кислорода в придонных водах как Дербентской, так и Южной котловины прослеживается уже по данным К.И. Иванова, полученным в 1935–1943 гг., а также обобщенным в книге А.С. Пахомовой и Б.М. Затучной [7].

Как видно из данных, приведенных на рис. 1, с 1978 г. начинается подъем уровня Каспийского моря. К 2000 г. он поднялся почти на 2 м. С 1995 г. сотрудники лаборатории морской экологии ВНИРО возобновили регулярные мониторинговые исследования Каспия. Уже во время экспедиции 2006 г. было обнаружено резкое снижение содержания кислорода в придонных водах Дербентской и Южно-Каспийской впадин – до 0.03 мл/л на глубине 990 м в Южном Каспии. В Дербентской котловине в пробе воды с глубины 780 м содержание кислорода составило 0.24 мл/л. О наступлении анаэробного режима свидетельствовал устойчивый запах сероводорода в придонной пробе Южно-Каспийской впадины [9].

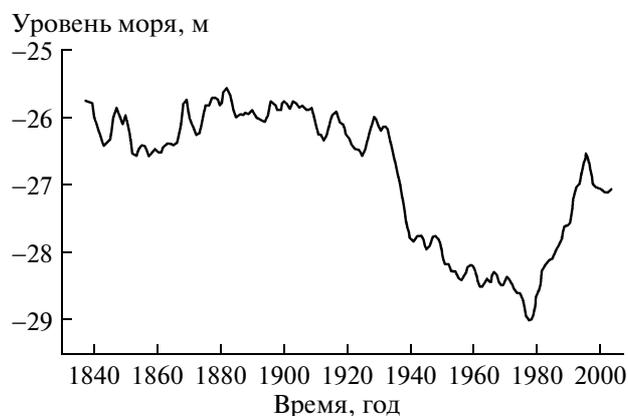


Рис. 1. Изменение уровня Каспийского моря в XX в. по отношению к уровню Мирового океана [5].

Институт микробиологии им. С.Н. Виноградского
Российской Академии наук, Москва

Институт океанологии им. П.П. Ширшова
Российской Академии наук, Москва

Северо-Западное отделение Института океанологии
им. П.П. Ширшова

Российской Академии наук, Архангельск

Авторы данной работы подключились к исследованиям Каспия в 2008 г. Для получения количественных оценок содержания сероводорода и определения его генезиса в программу работ биогеохимического отряда был включен комплекс гидрохимических и микробиологических исследований. Для получения данных, характеризующих температуру, соленость, плотность и содержание растворенного кислорода, использовали STD-зонд Idronaut. Содержание кислорода дополнительно контролировали определением по Винклеру, содержание сероводорода измеряли йодометрическим методом. Пробы воды для микробиологических и биогеохимических анализов отбирали батометром, пробы наддонной воды и верхних горизонтов осадков отбирали мультикорером. Измерение скорости процесса сульфатредукции проводили с использованием краткосрочной инкубации проб воды и осадка с добавкой $\text{Na}_2^{35}\text{SO}_4$ с определением радиоактивности исходного сульфата и новообразованного сероводорода на установке Rakbeta. Первые количественные данные по содержанию сероводорода в Дербентской впадине мы получили в июне 2010 г. во время экспедиции 35-го рейса нис “Рифт”. В придонной пробе воды со ст. 3503 (глубина 750 м) содержание сероводорода составляло 0.5 мл/л. На горизонте 700 м сероводород не был обнаружен.

В июне 2011 г. данные о наличии сероводорода в Дербентской котловине были подтверждены сотрудниками ВНИРО. Содержание сероводорода в придонной воде на ст. 116 (глубина 765 м) составило 0.4 мл/л, а на горизонте 700 м концентрация сероводорода равнялась 0.34 мл/л [10]. Кислород в 50-метровом слое глубинной сероводородной воды отсутствовал. В этой же экспедиции сероводород в количестве 1.2 мл/л был обнаружен в придонной воде (глубина 990 м) на ст. 5 в центральной части Южно-Каспийской котловины [10].

Более детальные исследования распространения и генезиса сероводорода в глубоководных котловинах Каспия мы выполнили во время 39-го рейса нис “Рифт” в конце мая–начале июня 2012 г. на ст. 3907 (глубина 715 м) в Дербентской котловине (42°12.08' с.ш., 49°38.84' в.д.) и на ст. 3916 (глубина 1003 м) в Южно-Каспийской котловине (38°58.47' с.ш., 50°44.40' в.д.) (рис. 2). Гидрохимические разрезы по данным STD до глубины 500 м приведены на рис. 3, а данные по содержанию кислорода, сероводорода и скорости процесса сульфатредукции в водной толще с глубины 500 м до дна собраны в табл. 1. Из приведенных на рис. 3 данных следует, что максимальные изменения всех измеряемых параметров происходят в верхнем 50-метровом слое водной толщи. Температура воды на ст. 3907 опускается с 18 до 5.5°C, а на ст. 3916 с 23.5 до 8°C. Условная плотность возрастает с 5.8 до 7.3 кг/м³ на ст. 3907 и с 5.4 до 9 кг/м³ на ст. 3916. Максимальная концентрация раство-

Таблица 1. Распределение растворенного кислорода, сероводорода и скорость сульфатредукции в воде глубоководных впадин Каспийского моря

Глубина, м	Кислород, мл/л	Сероводород, мкл/л	Скорость сульфатредукции, мкл/л в сутки
Дербентская котловина, ст. 3907			
500	0.8	0	0
640	0.12	0	0.20
650	0	20	0.23
680	0	30	0.32
700	0	60	0.28
710	0	120	—
715	0	120	0.61
Южно-Каспийская котловина, ст. 3916			
500	0.87		
600	0.54		
700	0.31	0	
800	0.27	0	
840	0	0	
860	0	0	
880	0	60	0.84
900	0	120	1.05
1000	0	240	1.27

ренного кислорода в обеих котловинах наблюдается в подповерхностных горизонтах. К горизонту 150 м содержание кислорода снижается до 4.0, а на глубине 500 м составляет менее 1 ppm (рис. 3). Другие параметры водной толщи на глубинах 50–500 м изменяются незначительно: температура воды понижается до 5–6°C, а величины условной плотности и солености медленно увеличиваются (рис. 3).

Таким образом, в водной толще Дербентской и Южно-Каспийской впадин в период наших исследований в конце мая–начале июня 2012 г. мы наблюдали устойчивую температурную и гидрохимическую стратификацию водной толщи. Как следует из данных табл. 1, в нижней 175-метровой толще на ст. 3907 и в 120-метровой толще на ст. 3916 обнаруживался растворенный сероводород, содержание которого увеличивалось от верхней границы его обнаружения к придонным горизонтам водной толщи. Результаты экспериментов с добавкой $\text{Na}_2^{35}\text{SO}_4$ показали, что во всех пробах сероводородной воды происходит современный процесс микробной сульфатредукции, суточная скорость которого минимум на 2 порядка величин ниже, чем содержание сероводорода. Из этого следует, что обнаруженные концентрации сероводорода могли образоваться не менее чем за 100 дней, а на нижних горизонтах — даже за

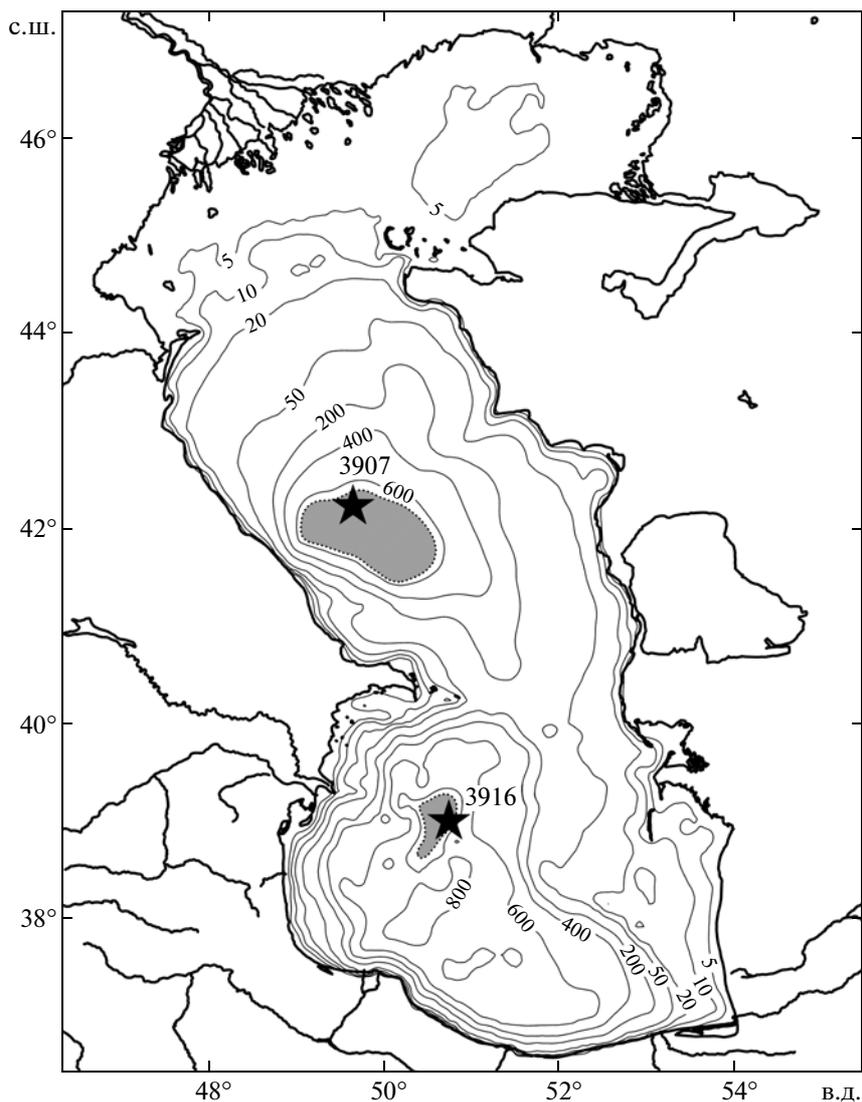


Рис. 2. Расположение станций 3907 (Дербентская котловина) и 3916 (Южно-Каспийская котловина). Экспедиция нис “Рифт”, май–июнь 2012 г.

более длительный период времени: 200 дней на горизонте 715 м на ст. 3907 и 190 дней на горизонте 1000 м на ст. 3916.

Скорость сульфатредукции была исследована и в верхних горизонтах восстановленных осадков Каспийского моря (табл. 2). Во всех изученных осадках активный процесс сульфатредукции обнаружен уже в самом верхнем горизонте осадков, отобранных мультикорером, а на ряде станций этот процесс зафиксирован и в слое наддонной воды, контактирующей с наилком.

Из приведенных выше данных следует, что в последние годы в глубоководных впадинах Среднего и Южного Каспия появился сероводород. Если учесть, что после экспедиции С.В. Бруевича присутствие сероводорода в Каспийском море не наблюдали, то это новое появление сероводорода

заслуживает тщательного изучения с теоретической и прикладной точек зрения, с учетом высокой химической активности и токсичности этого соединения. Тот факт, что в Дербентской котловине сероводород обнаружен уже в течение трех лет подряд (2010–2012 гг.), а в Южно-Каспийской впадине он зафиксирован два года подряд (2011, 2012 гг.), позволяет утверждать, что его появление не является следствием каких-то особых обстоятельств [11], а свидетельствует о существенных изменениях в гидрологических и гидрохимических условиях в современном состоянии Каспийского моря. Об этом же свидетельствует и то, что сероводородное заражение наблюдается в 135-метровой толще вод Дербентской котловины и в 120-метровой толще вод Южно-Каспийской котловины (табл. 1).

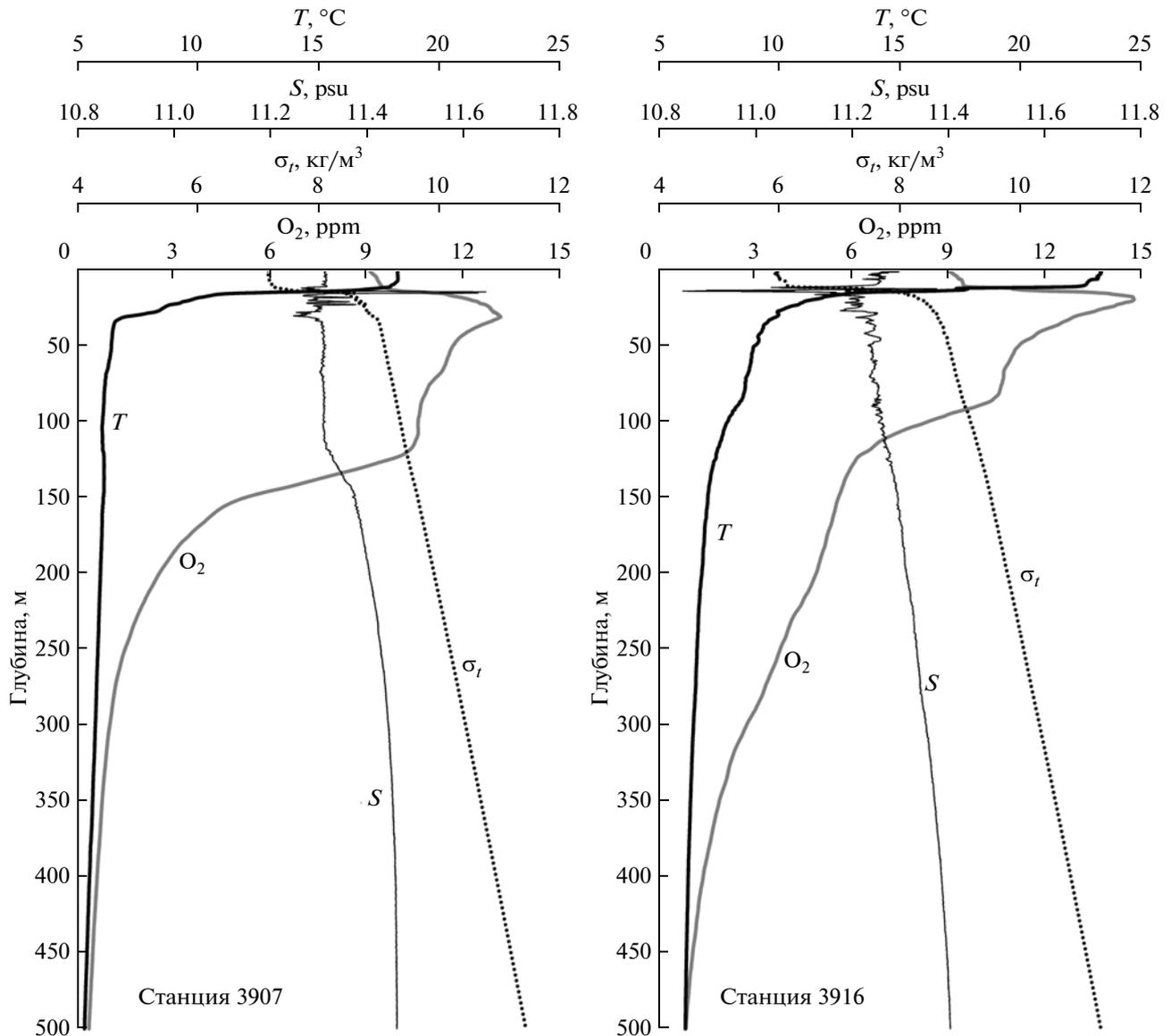


Рис. 3. STD-профили распределения температуры (T), кислорода (O_2), солёности (S), условной плотности (σ_t) в водной толще станций 3907, 3916.

Особенно интересно, что изменение гидрохимического режима глубоководных впадин происходит одновременно с изменениями уровня моря. Сероводородное заражение глубоководных впадин Каспия наблюдали во всех экспедициях, работавших в первой трети XX в., когда уровень Каспия был стабильно высоким (рис. 1). В период резкого падения уровня Каспия (с начала 30-х гг. до 1977 г.) сероводород не обнаруживали, а после практически полного восстановления уровня на рубеже XXI в. он снова появился. Большинство исследователей связывают понижение уровня моря с масштабным строительством плотин и созданием каскада водохранилищ на Волге и других реках, питающих Каспийское море, что, конечно,

привело к уменьшению объема речного стока. Однако необходимо обратить внимание на то, что снижение уровня Каспия началось на несколько лет раньше начала заполнения первого и не самого крупного волжского водохранилища. Речь идет о Рыбинском водохранилище, заполнение которого началось в 1941 г. Максимальное падение уровня моря наблюдали до начала зарегулирования стока Волги – в 1929–1941 гг. (рис. 1). Следовательно, климатические факторы играли не меньшую роль в изменении гидрологического и гидрохимического режимов Каспия, чем хозяйственная активность.

По данным С.В. Бруевича, в первой трети XX в. во время наиболее высокого стояния уровня

Таблица 2. Суточная интенсивность сульфатредукции в наддонной воде, наилке и верхних горизонтах осадков (мкг S/дм³) Каспийского моря

Станция 18, глубина 717 м, ноябрь 2008 г.		Станция 2, глубина 400 м, июнь 2010 г.		Станция 3907, глубина 715 м, май 2012 г.		Станция 3916, глубина 1003 м, июнь 2012 г.	
Наддонная вода	4.34	Наддонная вода	3.27	Наддонная вода	2.76	Наддонная вода	1.67
Наиллок	11.3	Наиллок	18.04	Наиллок	5.35	Наиллок	3.44
Осадок 0.5–3.0 см	10.2	Осадок 0–1 см	18.03	Осадок 0–0.5 см	9.47	Осадок 0.5–1.5 см	78.53
Станция 3920, глубина 386 м, июнь 2012 г.		Станция 3908, глубина 400 м, май 2012 г.		Станция 3917, глубина 662 м, июнь 2012 г.		Станция 3919, глубина 415 м, июнь 2012 г.	
Наддонная вода	–	Наддонная вода	0.0	Наддонная вода	0.0	Наддонная вода	–
Наиллок	0.61	Наиллок	0.0	Наиллок	6.08	Наиллок	20.4
Осадок 0.5–3.0 см	3.24	Осадок 0–0.5 см	2.78	Осадок 0–3 см	23.07	Осадок 0–0.5 см	99.0

Каспийских вод, в Среднем и Южном Каспии существовала устойчивая стратификация водной толщи, обусловленная главным образом распределением температуры. Зимнее перемешивание и аэрация подповерхностных вод, как правило, охватывали только верхние 100 м [4]. Лишь в отдельные годы холодные поверхностные воды сползали по склонам глубоководных впадин, аэрируя водную толщу до глубин порядка 500–600 м. В придонных водах Дербентской и Южно-Каспийской впадин сохранялся анаэробный режим и регулярно обнаруживался растворенный сероводород [3, 4].

После начала падения уровня моря вследствие уменьшения объема речного стока началось осолонение поверхностных вод, в результате которого возникли условия для полного осенне-зимнего перемешивания и аэрации водной толщи глубоководных впадин. Уже в 1935–1943 гг. кислород обнаруживали вплоть до максимальных глубин обеих котловин (табл. 3). Такая же картина повторилась и в период активных гидрохимических исследований 1958–1962 гг. и в 1971 г. (табл. 3). Поэтому в течение периода снижения уровня моря сероводород в придонных водах глубоководных котловин отсутствовал. Первые признаки анаэробизации глубинных вод Каспия после начала подъема уровня моря в 1978 г. были обнаружены сотрудниками ВНИРО во время экспедиции 1995 г. Содержание растворенного кислорода в придонных горизонтах Дербентской и Южно-Каспийской

впадин снизилось до 0.2–0.4 мл/л [11]. Содержание кислорода в глубинных водах Каспийских котловин продолжило падать и в 2001–2006 гг., а в 2011 и 2012 гг. во время летних съемок кислород уже не обнаруживался [10].

Данные рис. 3 показывают, что во время наших исследований в экспедиции 39-го рейса нис “Рифт” в водной толще обеих глубоководных котловин наблюдалась четкая стратификация водных масс, обусловленная не столько распределением солёности, сколько значительной разницей величин условной плотности воды поверхностных и более глубинных горизонтов водной толщи. Поскольку величина условной плотности сильно зависит от температуры, очевидно, что в осенне-зимний период профиль условной плотности выравнивается. Однако в это время начинает действовать другой механизм – распреснение поверхностных вод за счет осенне-зимнего сброса пресных вод через плотины гидроэлектростанций. Сопоставление данных по изменению объемов осенне-зимнего и летнего стока показывает, что в 1906–1929 гг. с октября по март сток Волги составлял всего 23% от объема годового стока. После начала регулирования стока Волги в 1942 г. объем зимнего стока увеличился до 42–43% от годового. На этом уровне зимний сток сохранялся, по крайней мере, до 1982 г. [6].

Распреснение препятствует полноценному зимнему перемешиванию водной толщи Дербентской и Южно-Каспийской котловин, поэтому в нижних горизонтах обеих впадин сохраняется анаэробный режим и обнаруживается сероводород, продуцируемый сульфатредуцирующими бактериями в водной толще и донных осадках (табл. 1, 2). Тот факт, что сероводород в глубинных водах Дербентской котловины обнаруживается ежегодно в течение трех последних лет, говорит о том, что в условиях повышающегося уровня Каспия его экосистема возвращается к состоянию первых 30 лет XX в., когда сероводород в глубоководных котловинах Каспия обнаруживался постоянно.

Таблица 3. Содержание растворенного кислорода в придонных водах Дербентской котловины в ранние годы, мл/л

Период наблюдения				
1934 г.	1935–1942* гг.	1958–1962* гг.	1971 г.	1995 г.
1.42 [3]	0.95 [7]	3.34 [7]	4.73 [11]	0.2–0.4 [11]

Примечание. * Среднегодовые данные.

Авторы благодарны экипажу нис “Рифт” и коллегам, принимавшим участие в экспедициях 2010 и 2012 гг., за плодотворное сотрудничество. Исследования частично финансировались из грантов по Программам фундаментальных исследований Президиума РАН № 23 и 28, а также по гранту РФФИ 12–05–00210.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Лебединцев А.А.* Журнал гидрологических и метеорологических наблюдений Каспийской экспедиции. 1904. Тр. Касп. экспедиции. СПб.: Якорь, 1913. Т. 3. 213 с.
2. *Книпович Н.М.* Гидрологические исследования Каспийской экспедиции 1914–1915 гг. Тр. Касп. экспедиции 1914–1915. Петербург: Первая гос. типография, 1921. 370 с.
3. *Бруевич С.В.* Гидрохимия Среднего и Южного Каспия. М.: Изд-во АН СССР, 1937. 352 с.
4. *Бруевич С.В.* // Природа. 1938. № 4. С. 16–27.
5. *Лебедев С.В., Костяной А.Г.* Спутниковая альтиметрия Каспийского моря. М.: Море, 2005. С. 99–106.
6. *Зонн И.С.* Каспийская энциклопедия. М.: Международ. отношения, 2004. 426 с.
7. *Пахомова А.С., Затучная Б.М.* Гидрохимия Каспийского моря. Л.: Гидрометеиздат, 1966. 343 с.
8. *Салманов М.А.* Роль микроорганизмов и фитопланктона в продукционных процессах Каспийского моря. М.: Наука, 1987. 213 с.
9. *Сапожников В.В., Азаренко А.В., Гращенкова О.К., Кивва К.К.* // Океанология. 2007. Т. 47. № 2. С. 212–215.
10. *Сапожников В.В., Артамонова К.В., Зозуля К.Н., Столярский С.А., Азаренко А.В.* // Океанология. 2012. Т. 52. С. 317–320.
11. *Сапожников В.В., Мордасова В.В., Метревели М.П.* // Океанология. 2010. Т. 50. № 4. С. 524–535.