



УДК 551.464.34 (262.5)

**В. Н. Еремеев**<sup>1</sup>, акад. НАН Украины, директор Океанологического центра НАН Украины,

**С. К. Коновалов**<sup>2</sup>, докт. геогр. наук, зав. отделом

<sup>1</sup> Океанологический центр НАН Украины,  
Институт биологии южных морей им. А. О. Ковалевского Национальной академии наук Украины,  
Севастополь, Украина

<sup>2</sup> Морской гидрофизический институт Национальной академии наук Украины,  
Севастополь, Украина

## **К ВОПРОСУ О ФОРМИРОВАНИИ БЮДЖЕТА И ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КИСЛОРОДА И СЕРОВОДОРОДА В ВОДАХ ЧЕРНОГО МОРЯ**

Обсуждаются основные этапы исследований и современные представления о гидрохимической структуре вод Черного моря. Обобщены данные многолетних исследований особенностей распределения кислорода и сероводорода в толще вод. Рассматриваются основные процессы, определяющие эволюцию, устойчивость распределения и особенности формирования бюджета базисных компонент биогеохимической структуры моря. Приводятся количественные оценки бюджета кислорода и сероводорода, анализируется зависимость отдельных составляющих и бюджета в целом от внешних естественных и антропогенных факторов.

**Ключевые слова:** бюджет сероводорода, бюджет кислорода, Черное море

Первой профессиональной научной публикацией по гидрохимии Черного моря является, видимо, изданный в 1890 г. научный отчет Н. И. Андрусова [2] об участии в черноморской глубоководной экспедиции. Именно в этой работе было, в частности, отмечено наличие сероводорода в глубинных водах моря. Более чем столетний период проведения гидрохимических исследований в регионе принес немало научных открытий, интереснейших экспериментальных данных и теоретических обобщений, представляющих в своей совокупности постоянно развивающуюся систему знаний о химической структуре и биогеохимической эволюции этого уникального бассейна. Наиболее полная из изданных библиография опубликованных материалов по океанографии Черного моря [20] содержит около 2000 наименований, но является далеко не исчерпы-

вающей. История региональных океанографических исследований включает несколько этапов, на рубеже которых существенно изменялись методы и методология проведения работ, а полученные данные позволяли выйти на новый уровень представлений о гидрохимическом режиме вод Черного моря и механизме процессов, которые определяют изменчивость его гидрохимической структуры на различных пространственно-временных масштабах [31, 40, 43, 67].

Монография А. Б. Скопинцева [31], являющаяся классическим фундаментальным трудом в области химической океанографии, подвела итог этапу «первоначального» накопления знаний и данных по гидрохимии черноморского бассейна с позиций достигнутых к середине 60-х годов теоретических представлений и доступных аналитических возможнос-

тей. Рассмотренный в ней экспериментальный материал позволил выявить и объяснить закономерности распределения и динамики значительного числа компонент химического состава вод открытой части моря. В работе [31] вертикальное распределение гидрохимических элементов и трансформация форм их существования анализировались, в первую очередь, с учетом основной особенности Черного моря: наличия в его глубинах сероводорода и отсутствия кислорода на горизонтах ниже ~100 – 200 м. Пространственная и временная изменчивость вертикальной гидрохимической структуры рассматривались как совокупный результат взаимодействия поверхностных аэробных и глубинных анаэробных вод в результате вертикальной циркуляции (перемешивания), а также влияния комплекса средообразующих биолого-геохимических процессов, происходящих с участием органического вещества.

Период 1970 – 1980-х годов характеризовался значительным ростом интенсивности гидрохимических исследований Черного моря, модернизацией используемых и внедрением новых аналитических методов, увеличением количества, расширением номенклатуры и повышением точности собираемой информации. Был получен огромный массив экспериментальных данных, содержащий результаты стандартных гидрохимических исследований на всей акватории моря в различные сезоны года и рекогносцировочные оценки широкого спектра ранее недоступных для измерения параметров.

В связи с обострившейся дискуссией о возможности экологически опасного подъема уровня анаэробных вод и предполагаемой роли в этом процессе антропогенных факторов, приоритетными направлениями исследований этого периода стали долговременный мониторинг положения границы сероводородной зоны и проблемы оценки качества морской среды.

Различными организациями выполнялись систематические наблюдения, позволившие диагностировать состояния Черного моря и

его сероводородной зоны по основным гидрохимическим параметрам.

В то же время были продолжены и интенсифицированы исследования фундаментального характера. Следует отметить работы, направленные на изучение биохимических процессов сульфатредукции в различных слоях вод и верхнем слое осадков [32, 33] и исследование форм серы [14, 15], ориентированные на анализ особенностей процессов окисления сероводорода [6] и закономерностей многолетних изменений глубины появления сероводорода [5]. Обобщающие монографии [5, 29, 33] в значительной степени отражают основное содержание и итоги данного этапа гидрохимических исследований Черного моря.

Важно отметить, что именно в этот период была выполнена серия экспериментов [7, 24, 25], позволивших оценить точность определения кислорода и сероводорода традиционными вариантами метода объемного титрования [59]. Было доказано, что использование общепринятой модификации метода Винклера [59] приводит к появлению значительных систематических ошибок при определении концентрации растворенного кислорода (особенно в слое вод, примыкающему к границе анаэробной зоны), в связи с «загрязнением» анализируемых проб атмосферным кислородом [24]. Величина ошибки может составлять 5 – 15  $\mu\text{M}$  и существенно варьировать в экспедиционных условиях. Кроме того, было показано, что систематические ошибки в определении концентрации сероводорода при установлении соотношения тиосульфата и йода по пробам поверхностной воды также могут достигать значимых величин 3 ÷ 5  $\mu\text{M}$  [25]. Эти результаты стимулировали в дальнейшем проведение тщательного анализа и ревизии имеющихся массивов исторических данных и полученных на их основе выводов.

В конце 1980-х годов, в первую очередь в работах [3, 5], наметилась отчетливая тенденция активного использования гидрофи-

зических характеристик среды при изучении формирования и особенностей динамики гидрохимической структуры вод Черного моря. Так, А. А. Безбородов с сотрудниками [3] пытались найти определенное значение величины условной плотности, а затем вертикального градиента условной плотности, которому бы соответствовало положение верхней границы сероводорода. Влияние изменения плотности воды на распределение физических, химических и биологических характеристик экосистемы Черного моря анализировалось в работе [12]. Предпринимались попытки установить корреляционную зависимость положения нижней границы ( $8^{\circ}\text{C}$ ) холодного промежуточного слоя и верхней границы сероводорода [10]. Различные корреляционные соотношения глубины появления сероводорода и физических характеристик соответствующих слоев вод приводятся в [29].

Во всех этих работах авторы отмечают статистический характер корреляционных связей распределения химических и физических параметров и указывают на возможность использования этих зависимостей для анализа средних величин. В отличие от упомянутых выше публикаций, в [68] утверждалось, что величина условной плотности может использоваться для «прямого практического» определения границы появления сероводорода в водах Черного моря. Тем самым игнорировалась роль биогеохимических процессов в формировании гидрохимической структуры вод анаэробной зоны бассейна и ее пространственно-временной изменчивости.

Другой особенностью этого периода является более активное и обоснованное использование численных диагностических моделей, описывающих гидрохимическую структуру [1, 8, 9, 34]. Как правило, это – модели, включающие набор параметризаций в биогеохимическом блоке, которые не связаны бюджетом элементов и общей стехиометрией биогеохимических процессов, а регулируются

подбором формальных коэффициентов. По этой причине такие модели с успехом могут быть адаптированы для описания наблюдаемых особенностей гидрохимической структуры, однако не позволяют исследовать бюджет и возможные изменения в гидрохимической структуре в результате внешних воздействий.

К концу 1980-х годов сформировались условия (методологические, технические, методические, организационные) перехода к современному этапу гидрохимических исследований Черного моря на основе общего экосистемного подхода к использованию интегрированных систем наблюдений и широкой международной кооперации. Это привело к существенному повышению требований к качеству получаемых данных, их систематизации и анализу. Гидрохимические исследования становятся важной составляющей крупных региональных международных проектов, включающих междисциплинарное изучение влияния физических, геологических, гидрохимических и биологических процессов на распределение и динамику основных средообразующих компонентов экосистемы, а также эволюцию биогеохимической структуры моря в целом [11, 17, 41].

В настоящей работе представлен авторский анализ современных представлений об основных процессах, определяющих распределение, динамику и бюджет кислорода и сероводорода в Черном море – фундаментальных факторов, регулирующих функционирование и устойчивость Большой Черноморской экосистемы.

**Распределение кислорода и сероводорода.** Обобщенные кривые вертикального распределения кислорода и сероводорода в водах Черного моря, по данным экспедиционных исследований 1993 – 2005 гг., полученным с помощью современных сертифицированных на международном уровне методов анализа и отбора проб [22, 46], приведены на рис. 1.

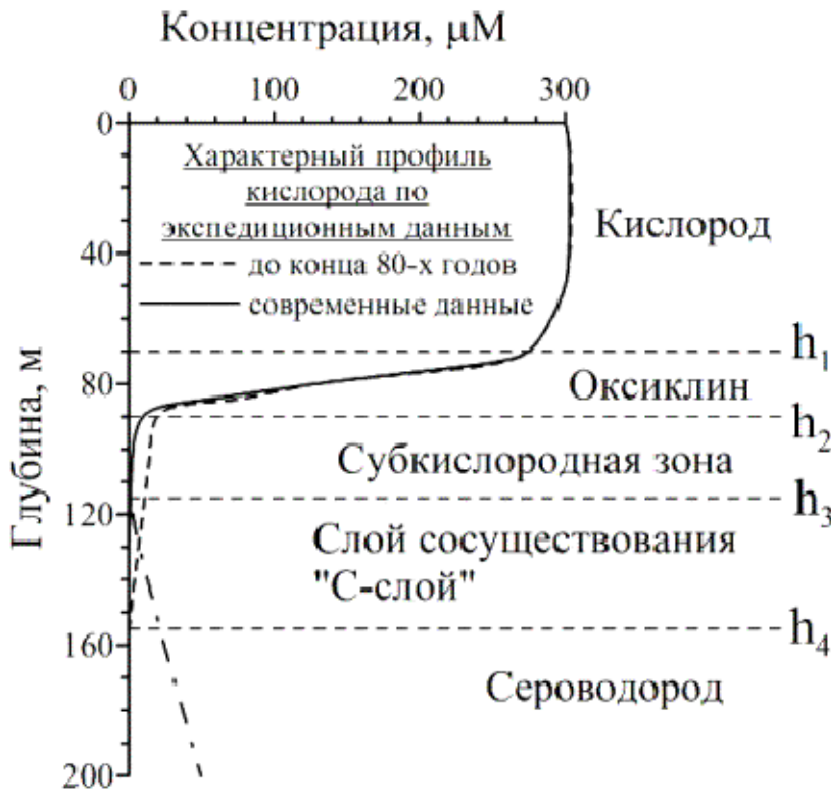


Рис. 1 Схема субкислородной зоны и слоя сосуществования кислорода и сероводорода («С-слоя») в водах Черного моря

Fig. 1 A plot of the suboxic zone and the layer of co-presence of oxygen and sulfide ("C-layer") in the Black Sea waters

В общем случае существует поверхностный слой воды ( $0\text{м} - h_1$ ) с концентрациями кислорода, близкими к величинам его растворимости (90 – 110 % насыщения). Тонкая структура распределения кислорода в этом слое в значительной степени зависит от протекания процессов фотосинтеза, дыхания организмов, окисления органического вещества, а также интенсивности прогрева и охлаждения вод и скорости обмена с атмосферой и соседними слоями. Глубина  $h_1$ , как правило, соответствует величине условной плотности 14.4 – 14.6, т.е. положению минимальных значений температуры холодного промежуточного слоя (ХПС). Вследствие известных особенностей вертикальной стратификации вод Черного моря и влияния гидродинамических процессов на форму изопикнических поверхностей, толщина слоя ( $0\text{м} - h_1$ ) закономерно изменяется по акватории бассейна. При этом минимальные величины концентрации кислорода на одном и том же горизонте наблюдаются в центральной

части, а максимальные – на периферии глубоководной акватории (рис. 2).

Холодный промежуточный слой является наиболее заглубленным структурным компонентом вод Черного моря, который обновляется в результате конвективного перемешивания в зимний период. Обновление воды ХПС в разные годы происходит с различной интенсивностью, а средняя продолжительность одного цикла составляет 5 лет [60].

Содержание кислорода в ХПС в значительной степени определяется скоростью вентиляции этого слоя, и до начала периода интенсивной эвтрофикации вод бассейна (1970-е годы) степень насыщенности ХПС кислородом приближалась к 100%-ному уровню в период холодных зим (рис. 3).

В отличие от вышележащих слоев вод, ежегодное обновление и продукция кислорода (за счет процессов фотосинтеза) в которых маскируют возможные эффекты проявления

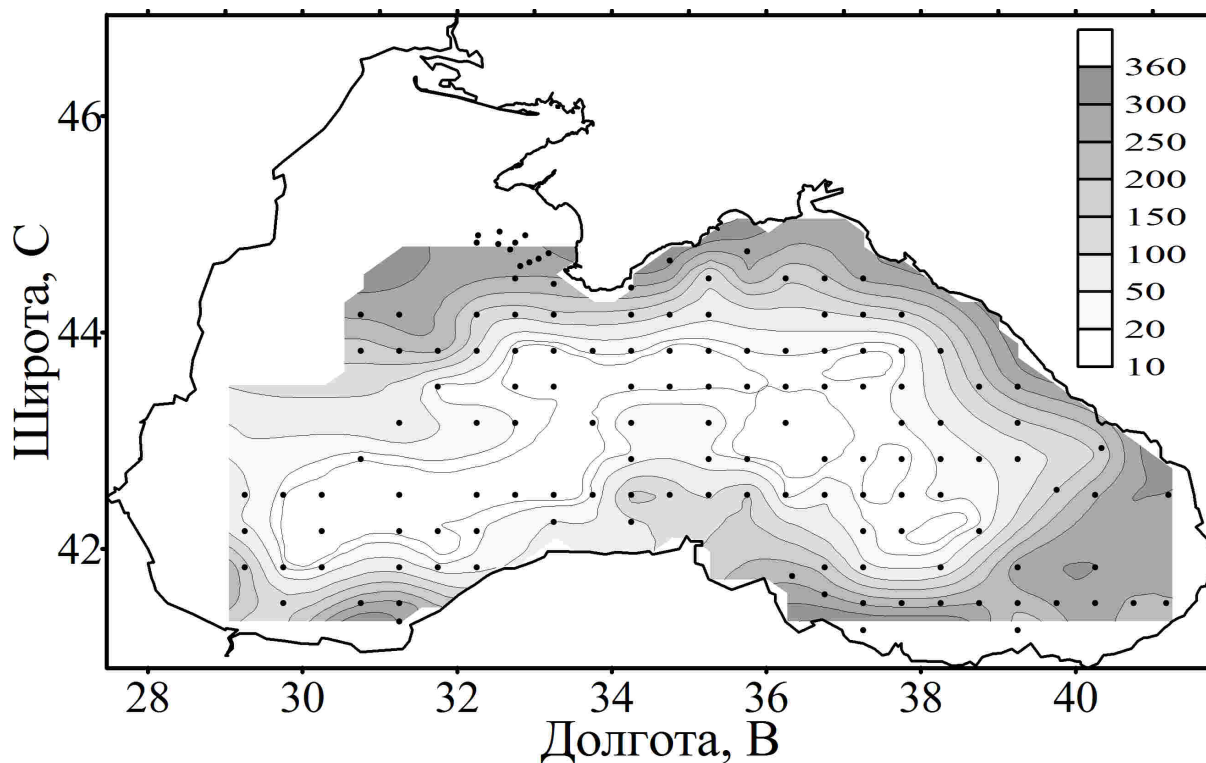


Рис. 2 Распределение величин концентрации кислорода ( $\mu\text{M}$ ) на горизонте 75 м по данным экспедиционных исследований НИС «Профессор Колесников» в 1992 г.

Fig. 2 The oxygen concentration ( $\mu\text{M}$ ) at the depth of 75 m on the time of the 1992 RV “Professor Kolesnikov” cruise

изменений климата и уровня эвтрофикации, ХПС является тем подповерхностным элементом гидрологической структуры моря, для которого отмечена достаточно выраженная многолетняя изменчивость (рис. 3).

Величины концентраций кислорода в ХПС, начиная с 1960 г., изменялись в диапазоне 220 – 330  $\mu\text{M}$ , что близко к диапазону вариаций содержания кислорода в поверхностном слое с учетом сезонных изменений растворимости в процессе охлаждения и прогрева вод. Однако степень насыщенности ХПС кислородом, в отличие от вышележащих вод, уменьшалась от 95 – 100 % в 1960-х гг. до 65 – 70 % во второй половине 1980-х, а затем вновь возросла до 85 – 90 % во второй половине 1990-х (рис. 3).

В слое вод ( $h_1 - h_2$ ) располагается оксиклин (рис. 1), где концентрация кислорода уменьшается от  $\sim 250 - 350$  до  $\sim 10 - 20$   $\mu\text{M}$ . Толщина этого слоя существенным образом зависит от особенностей стратификации вод и изменяется по площади моря, увеличиваясь от центральных районов моря (областей циклонических круговоротов) к периферическим. Соответственно изменяются и величины вертикальных градиентов, достигая экстремально высоких величин ( $40 - 50$   $\mu\text{M}\cdot\text{л}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$ ) в центральных областях циклонических круговоротов. Нижней границе оксиклина (глубине  $h_2$ ) соответствует величина условной плотности 15.6 – 16.0. В работе [5]  $h_2$  определена как глубина, на которой наблюдается резкое изменение величины вертикального градиента концентрации кислорода.

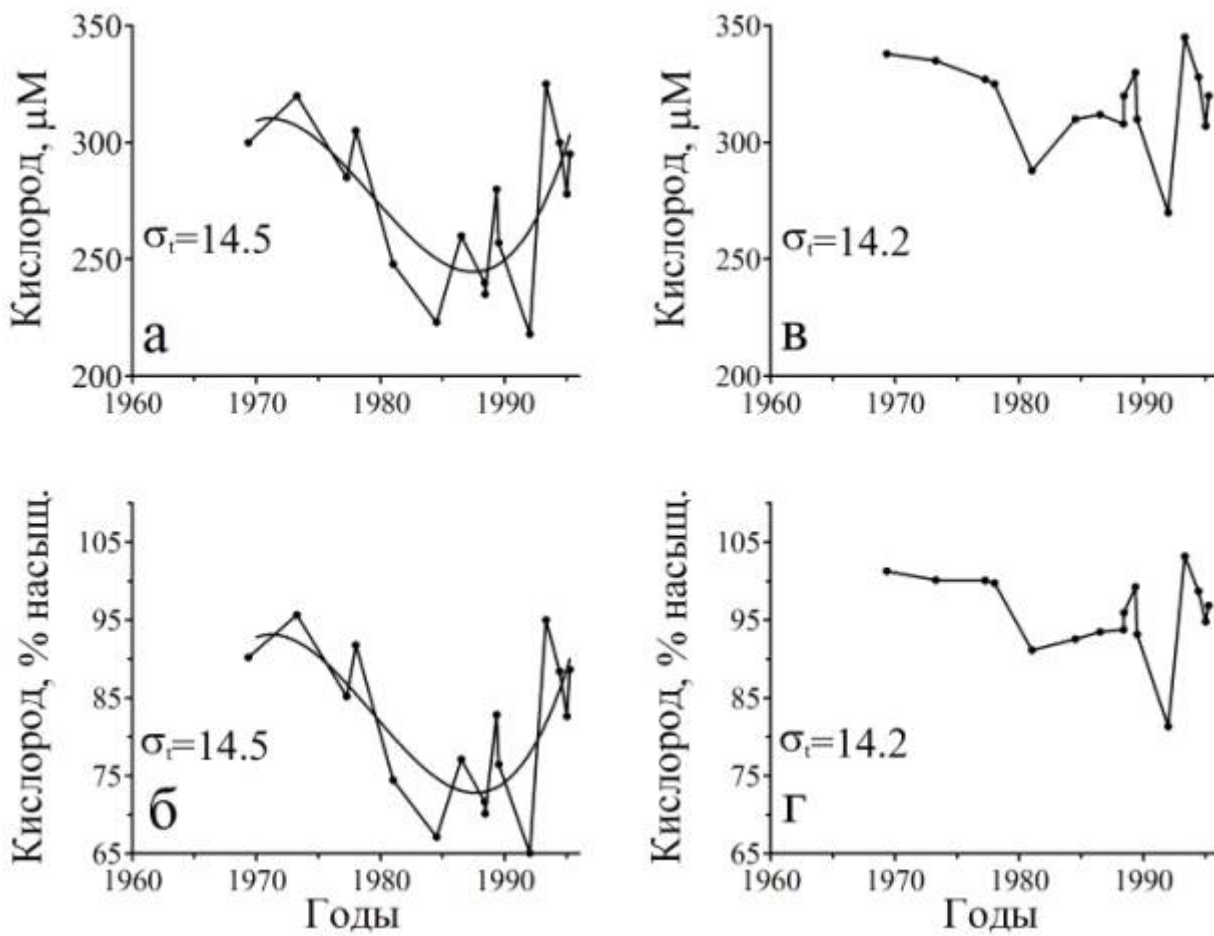


Рис. 3 Многолетние изменения концентрации и степени насыщения вод кислородом на глубине залегания условной плотности 14.5 (а и б) и 14.2 (в и г)

Fig. 3 The long-term data on the oxygen concentration and saturation at the depth of sigma-t 14.5 (a and b) and 14.2 (c and d)

Содержание кислорода в слое оксиклина зависит от соотношения потока кислорода из ХПС и скорости потребления кислорода на окисление органического вещества. Учитывая линейную зависимость диффузионного потока кислорода из ХПС в более глубокие слои вод от вертикального градиента его концентрации и то, что этот градиент определяется прежде всего величиной концентрации кислорода в ХПС, можно предполагать тесную взаимосвязь интенсивности вентиляции вод и содержания кислорода.

Данные для нескольких характерных периодов в 1970-е и 1980-е годы (рис. 4) подтверждают зависимость, близкую к линейной

между температурой и концентрацией кислорода в слое оксиклина и пикноклина. Действительно, более низким температурам, как индикатору более интенсивной вентиляции вод в зимний период, соответствуют более высокие концентрации кислорода.

Резкое уменьшение содержания кислорода в слое пикноклина в конце 1970-х и начале 1980-х годов может быть связано лишь с его более интенсивным потреблением, поскольку величины температуры в ХПС и в слое пикноклина не дают оснований предполагать значительного уменьшения интенсивности вентиляции вод.

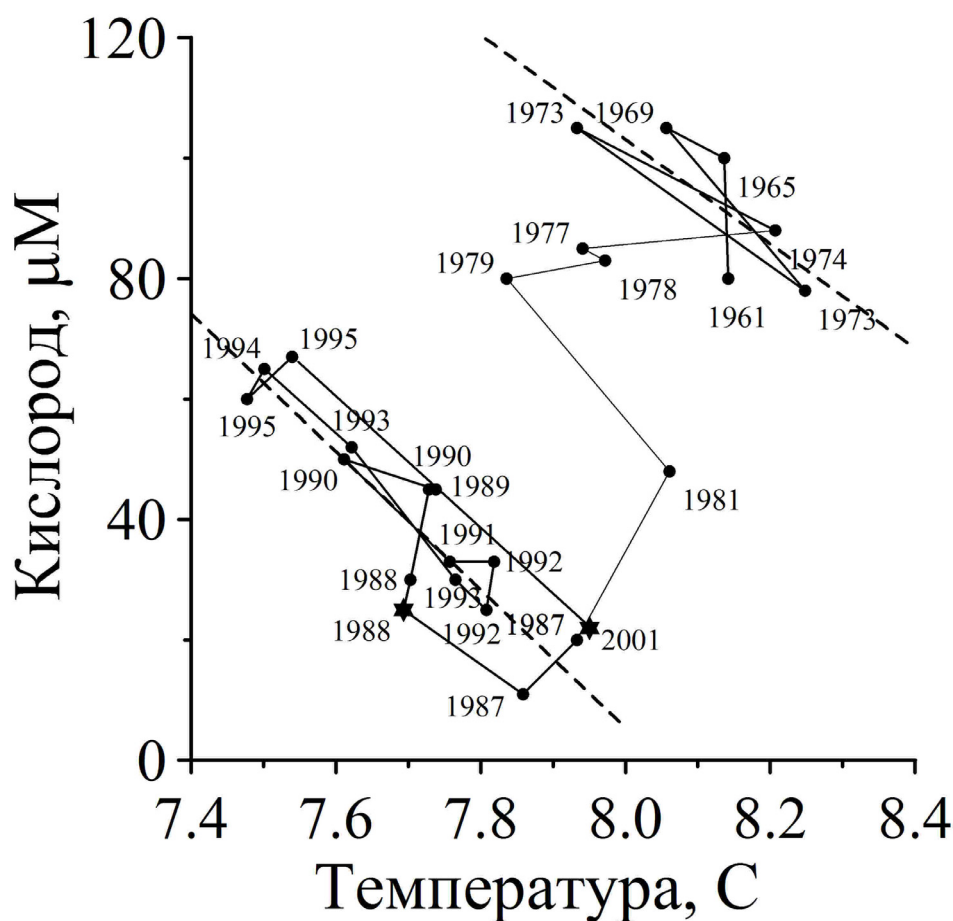


Рис. 4 Т – О диаграмма свойств вод Черного моря на глубине средней части основного пикноклина ( $\sigma_t=15.4$ ).

Fig. 4 The T – O diagram for the Black Sea waters at the depth of the middle pycnocline ( $\sigma_t=15.4$ ).

В работах [21, 54] показано, что уменьшение содержания кислорода сопровождалось стехиометрическим увеличением концентрации нитратов, фосфатов и силикатов. Такие изменения в биогеохимической структуре вод моря подтверждают интенсивное расходование кислорода на окисление органического вещества, экспортная продукция которого увеличилась из-за высокой скорости эвтрофикации моря в тот период.

Опубликованные данные о межгодовых и многолетних изменениях в распределении кислорода в водах Черного моря позволяют сделать следующие выводы:

- Концентрация кислорода в верхнем перемешанном слое изменяется в диапазоне 250 – 350  $\mu\text{M}$ , достигая максимальных значений в зимний период из-за повышения растворимости кислорода с понижением температуры, но оста-

ваясь в пределах 90 – 110 % насыщения;

- Концентрация кислорода в холодном промежуточном слое достигает величин, характерных для 100 %-ного насыщения вод кислородом, в периоды интенсивной вентиляции этого слоя вод (рис. 3) и может уменьшаться до 70 % насыщения в результате ослабления вентиляции ХПС и, вероятно, увеличения экспортной продукции органического вещества;

- Величины концентраций кислорода в слое оксиклина изменяются от максимальных значений в ХПС до  $\sim 10 - 20 \mu\text{M}$  на его нижней границе. Распределение концентраций кислорода в слое оксиклина зависит как от стратификации вод, так и от потоков кислорода и органического вещества, отражая возможные климатические изменения в интенсивности вентиляции вод ХПС и изменения величины экспортной продукции моря.

Глубже оксиклина (рис. 1) расположен слой ( $h_2 - h_3$ ) малых значений и низких величин вертикального градиента концентрации кислорода, где его содержание менее  $10 \mu\text{M}$  и, как правило, варьирует в диапазоне  $3 - 5 \mu\text{M}$ . Глубина  $h_3$ , на которой концентрации кислорода уменьшается до  $1 - 2 \mu\text{M}$ , достигая аналитического нуля при его определении модифицированным методом Винклера [46], чаще всего, меньше или равна глубине  $h_4$  – уровню аналитически значимого появления сероводорода ( $2 - 3 \mu\text{M}$  по принятому в МГИ НАН Украины методу иодометрического титрования). Результаты работ сотрудников МГИ НАН Украины [46, 57], полученные в рамках международных экспедиционных исследований (1991 – 2005 гг.), показывают, что структурно выраженного, надежно зафиксированного при существующих технологических возможностях слоя одновременного присутствия аналитически значимых концентраций кислорода и сероводорода в водах Черного моря не наблюдается. Согласно данным [63, 65], глубина  $h_3$  всегда меньше  $h_4$ . Слой вод ( $h_2 - h_3$ ) был идентифицирован термином “субкислородный”.

Таким образом, одним из наиболее существенных результатов в области гидрохимических исследований Черного моря последнего периода является экспериментальное доказательство отсутствия слоя сосуществования кислорода с сероводородом с аналитически значимыми величинами концентраций. При этом было показано наличие слоя предельно низких (менее  $5 \mu\text{M}$ ) концентраций кислорода над верхней границей ( $1 \mu\text{M}$ ) обнаружения сероводорода [6, 65], причем толщина этого слоя может достигать  $50 \text{ м}$  и для него характерна выраженная пространственно-временная изменчивость [59]. Полученные данные потребовали пересмотра представлений о механизмах взаимодействия кислорода и сероводорода [54, 63], а также природе и интенсивности процессов формирования вертикальной гидрохимической структуры вод Черного моря [21].

Важно отметить, что расшифровка понятия «субкислородного» слоя качественно отличается от терминов слой «дефицита кислорода» или «переходная зона» [36]. В отличие от последних, определение понятия «субкислородного» слоя предполагает наличие предельно низкой величины как концентрации, так и вертикального градиента концентраций кислорода. Из этого следует, что ни адвективный, ни диффузионный механизмы переноса не могут обеспечить в нем достаточное поступление кислорода, способное компенсировать потоки сероводорода и других химических соединений из анаэробной зоны моря.

В подавляющем большинстве работ, опубликованных в конце 1980-х – начале 1990-х гг. и посвященных вопросам гидрохимии кислорода в водах Черного моря, данные о его вертикальном распределении в среднем соответствовали графику, воспроизводимому пунктирной линией на рис. 1. Согласно этим представлениям, наблюдался слой вод ( $h_3 - h_4$ ), где одновременно присутствовали кислород и сероводород в концентрациях  $5 - 25 \mu\text{M}$ , хотя в литературе имеются сведения о величинах концентрации сероводорода на границе “С-слое” до  $60 \mu\text{M}$  [35] и его вертикальной протяженности до  $150 \text{ м}$ .

Сама по себе идея «С-слоя» является естественным результатом развития представлений о процессах формирования биогеохимической структуры вод Черного моря. Действительно, поскольку в верхнем слое вод содержится кислород, в нижнем – сероводород и поскольку вертикальные градиенты этих веществ указывают на формирование встречных вертикальных потоков, а другие процессы, обеспечивающие значимую интенсивность потребления сероводорода отсутствуют, вполне логично воспринимается схема вертикального распределения с наличием «С-слоя», в котором кислород и сероводород присутствуют одновременно, взаимодействуют и определяют общий окислительно-восстановительный



баланс моря. Имевшиеся в распоряжении гидрохимиков до конца 1980-х годов экспедиционные данные не противоречили этим представлениям [13, 16, 29, 35]. Однако позже было установлено, что массово применявшаяся до начала 1990-х годов методика определения и отбора кислорода может приводить к получению существенно завышенных величин концентрации в пробах воды с малым его содержанием [7]. Тем не менее, часть исследователей продолжает настаивать на доказанности наличия «С-слоя» в гидрохимической структуре вод бассейна [26, 30, 73, 74].

Именно по этой причине необходимо еще раз отметить, что работами международной Американо-турецкой экспедиции [31] и работами МГИ НАН Украины по национальным программам [27, 28] в период 1988 – 1994 гг. были получены научные материалы, основанные на использовании новых и модифицированных аналитических методов, свидетельствующие об отсутствии «С-слоя», по крайней мере в качестве универсального структурного компонента вод, и наличии «субкислородного» слоя.

И хотя публикации [6, 7] обоснованно поставили под сомнение универсальность традиционных представлений о механизмах формирования гидрохимической структуры вод на границе аэробной и анаэробной зон, в монографии [5] авторы вновь возвращаются к обсуждению и детальному анализу возможности существования и основных параметров «С-слоя», приводят балансовые оценки процессов окисления сероводорода в предположении, что константа скорости окисления сероводорода составляет  $3.3 \cdot 10^{-3} \text{ мМ}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$  при содержании сероводорода до  $4.5 \text{ мМ}$  и кислорода до  $7.6 \text{ мМ}$ . Это объяснялось тем, что количество новых экспериментальных материалов было крайне ограниченным и объективно недостаточным для отказа от уже сложившихся на тот момент времени гипотез и представлений о балансе вертикальных потоков кислорода и сероводо-

рода в водах Черного моря, при полном понимании авторами [5] назревшей необходимости их ревизии и корректировки на основании уточненных современных экспериментальных данных.

Во время международных экспедиций на НИС KNORR в весенне-летний период 2001 и 2003 гг. [66] и на НИС ENDEAVOR в зимний период 2005 г. (неопубл. данные) с помощью прецизионных измерений было подтверждено отсутствие слоя сосуществования в непосредственной близости от пролива Босфор и в других специфических районах, где вертикальные потоки кислорода дополняются интенсивным поступлением кислорода с интрузиями смеси мраморноморской и черноморской воды.

В целом, из имеющейся информации не следует, что субкислородная зона должна рассматриваться в качестве универсального компонента биогеохимической структуры всех аэробно-анаэробных морских систем, но для Черного моря этот феномен является фундаментальной особенностью его гидрохимической структуры. «С-слой» может образовываться при наличии потоков кислорода и сероводорода, способных компенсировать их убыль при взаимодействии. «С-слой» является типичной особенностью ряда анаэробных фьордов. Примером может служить фьорд Фрамварен [38], где сероводород обнаруживается на глубинах менее 20 м, т.е. на нижней границе верхнего перемешанного слоя, а вертикальные градиенты концентрации кислорода и сероводорода вблизи границы анаэробной зоны достигают десятков и сотен  $\text{мМ} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ . Для Черного моря характерна совершенно другая ситуация. Здесь вертикальные градиенты концентрации для взаимодействующих компонентов не превышают  $1 \text{ мМ} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ , а период полуреакции окисления на границах «С-слоя» сероводорода кислородом не превышает нескольких часов. Время обновления вод на этих глубинах должно составлять не более нескольких дней для того, чтобы поддерживать анали-

тически значимые концентрации кислорода и сероводорода. В действительности, время обновления вод на глубинах залегания верхней границы сероводородной зоны составляет несколько лет и может достигать десятилетия [60]. Таким образом, результаты расчетов, как и экспедиционные данные, указывают на отсутствие и невозможность существования устойчивого «С-слоя» в Черном море.

Глубины появления сероводорода изменяются по акватории глубоководной части Черного моря от 80 – 110 м в центре до 160 – 250 м на периферии. Общий характер пространственно-временной изменчивости этого параметра рассматривался подробно в работах [29, 31]. В связи с возникшей дискуссией о возможности подъема границы анаэробных вод и появлением публикации [63] о значительных изменениях и флуктуациях глубины залегания сероводорода А. А. Безбородовым и В. Н. Еремеевым [4, 5] был проведен анализ всего исторического массива данных о распре-

делении сероводорода в водах Черного моря, который подтвердил отсутствие однонаправленного тренда в положении верхней границы анаэробных вод. Пространственно-временная изменчивость положения этой границы определяется в первую очередь синоптическими и сезонными вариациями гидрологической структуры вод моря. Глубине появления сероводорода в водах Черного моря в среднем соответствует величина условной плотности 16.18 (на массиве 800 станций). Близкие величины условной плотности приведены в работах [12, 68] и других исследователей.

Совместный анализ изменений глубины появления сероводорода и параметров вертикальной стратификации вод Черного моря за весь период наблюдений [49], выполненный по единой методике, позволил показать, что данные [63] в целом отражают реальные квазипериодические синхронные изменения в гидрохимической и гидрологической структуре вод моря (рис. 5).

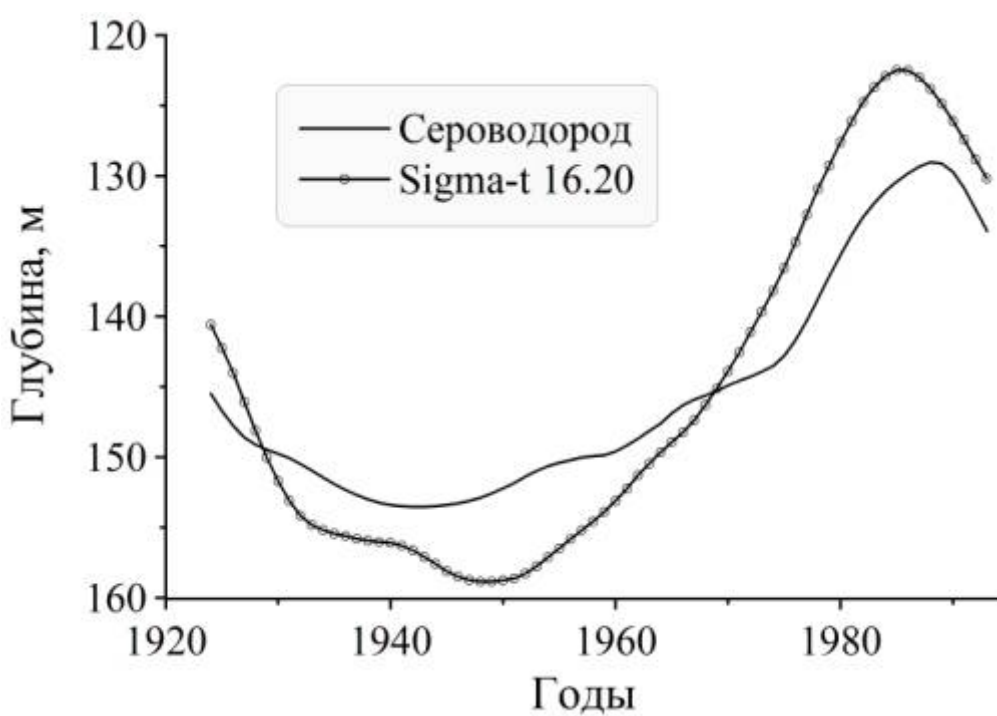


Рис. 5 Глубина границы анаэробной зоны ( $3 \mu\text{M}$  сероводорода) и изопикнической поверхности 16.20 в период с 1920 по 1995 гг.

Fig. 5 The depth of the sulfide onset ( $3 \mu\text{M}$  of sulfide) and of sigma-t 16.20 from the 1920s to 1990s

Начиная с работ [12, 41], вертикальное распределение гидрохимических параметров стали анализировать преимущественно с привязкой к шкале условной плотности. В этом случае основные особенности вертикального распределения гидрохимических характеристик, как правило, проявляются в достаточно узких интервалах изменения условной плотности. Из этого обстоятельства, конечно, не следует вывод о строго изопикническом характере распределения и перераспределения химических компонентов, при котором процессы диапикнического переноса вещества и биохимические процессы внутри отдельных плотностных слоев должны характеризоваться одинаковыми величинами интенсивности на всей акватории моря, а те или иные особенности гидрохимической структуры вод моря, например, глубина появления сероводорода, наблюдаться при одних и тех же величинах условной плотности [68]. Имеющиеся данные являются лишь подтверждением известного факта, что изопикнический перенос намного интенсивнее диапикнического, поскольку требует меньших энергетических затрат. Вертикальная стратификация вод Черного моря и интенсивный изопикнический обмен приводят к выравниванию распределения гидрохимических компонент относительно шкалы плотности. Тем не менее, именно биогеохимические процессы определяют продукцию и потребление химических компонент. Поэтому при анализе процессов, формирующих гидрохимическую структуру вод моря, следует учитывать диапикнические потоки вещества и биохимические процессы внутри отдельных плотностных слоев воды. Так, в работе [18] нами рассматривался результат интенсивного зимнего конвективного перемешивания поверхностных вод моря, проявляющийся, в частности, в отчетливом нарушении изопикнического распределения нитратов в зимне-весенний период. Аналогичная картина наблюдается и в распределении кислорода [19]. Вследствие изопикнического перемешивания

вертикальное распределение нитратов и кислорода восстанавливалось при переходе от весеннего к осеннему сезону.

Пример влияния биогеохимических процессов на гидрохимическую структуру представлен на рис. 6. Поступление значительных количеств органического вещества с северо-западного шельфа приводит к более интенсивной продукции сероводорода и смещению границы его появления в слои вод с меньшими значениями условной плотности. С другой стороны, интенсивное окисление сероводорода кислородом, поступающим с горизонтальными интрузиями смеси мраморноморских и черноморских вод, приводит к тому, что глубине появления сероводорода в прибосфорском секторе соответствуют большие значения условной плотности, по сравнению с приводимыми в публикациях средними значениями [53].

Вертикальное распределение сероводорода (рис. 7) с разной степенью подробности описано в нескольких работах, начиная с [31]. Осредненный вертикальный профиль характеризуется наличием линейного участка до глубин 500 – 800 м, многократным уменьшением вертикального градиента концентрации в слое 800 – 1200 м, слабым увеличением концентрации сероводорода с глубиной в слое 1200 – 1700 м, скачком концентрации на верхней границе и, в среднем, относительно однородным распределением сероводорода внутри придонного слоя [23]. Международные экспедиционные исследования последних лет (НИС KNORR в 2001 и 2003 гг., а также НИС ENDEAVOR в 2005 г.) позволили обнаружить и подтвердить сложившуюся ранее точку зрения [5] о существовании значительных аномалий вертикального распределения сероводорода вблизи слоя донных осадков (рис. 7), которые, очевидно, связаны как с наличием источников поступления сероводорода из донных отложений, так и с его интенсивным локальным потреблением, обусловленным биогеохимическими и физико-химическими факторами.

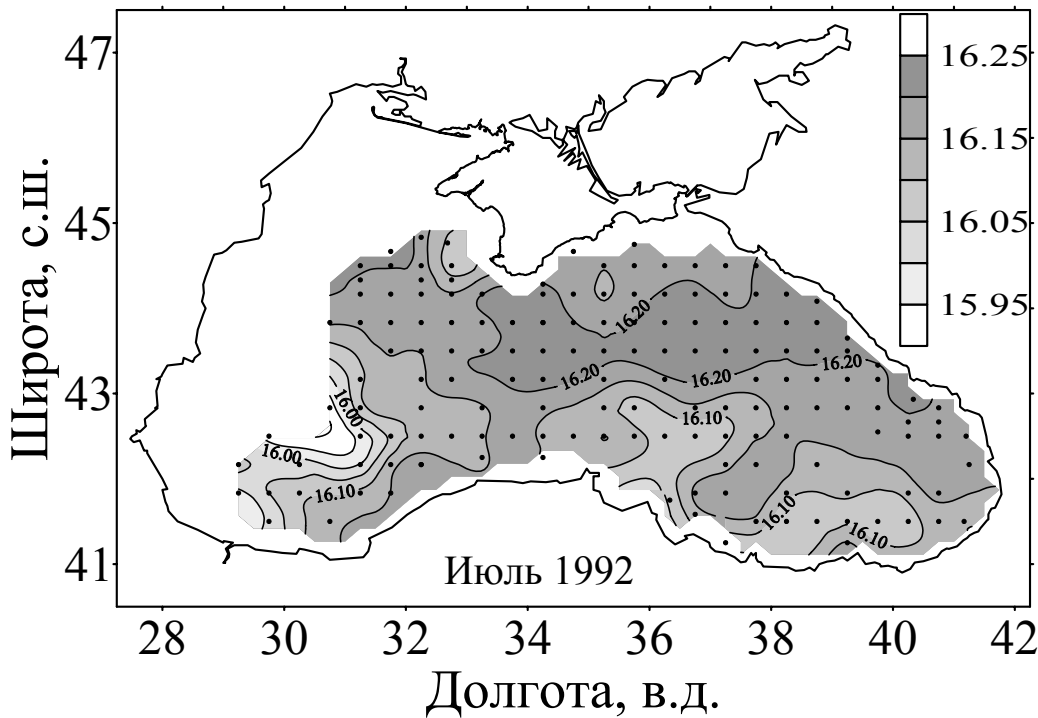


Рис. 6 Величина условной плотности на границе появления сероводорода ( $3 \mu\text{M}$ ) в различных районах Черного моря по данным экспедиционных исследований НИС «Профессор Колесников» в 1992 г.  
 Fig. 6 Sigma-t values at the sulfide onset ( $3 \mu\text{M}$ ) over the Black Sea during the 1992 RV “Professor Kolesnikov” cruise

Опубликованные данные о распределении и эволюции распределения сероводорода в водах моря позволяют сделать следующие обобщения:

- для верхней границы появления сероводорода выявлены существенная пространственно-временная изменчивость (синоптическая, сезонная, межгодовая) глубины ее залегания при отсутствии однонаправленного многолетнего тренда в поле средних величин [5], выраженная связь колебаний границы анаэробных вод с изменениями стратификации вод моря на различных временных масштабах [4, 49], а также незначительные вариации положения границы сероводородной зоны относительно поверхностей условной плотности как по акватории моря (рис. 6), так и во времени (рис. 8);
- факт линейного увеличения концентрации сероводорода с глубиной до 500 – 600 м [5] пока не получил общепризнанного объяснения,

хотя по результатам многолетних исследований является неизменной особенностью его распределения;

- имеющиеся экспедиционные данные (рис. 9) свидетельствуют об изменении концентраций сероводорода как в верхней, так и в нижней части анаэробной зоны на протяжении нескольких десятилетий, что, согласно [50], может быть связано с изменением уровня эвтрофикации бассейна;
- относительная однородность распределения сероводорода в придонном однородном слое глубоководной части моря [5, 23] может нарушаться аномалиями как повышенной, так и пониженной концентрации в непосредственной близости от границы донных осадков (рис. 7), что связано с наличием различных по своей природе источников и стоков сероводорода в слое осадков, например, проявлений газовой разгрузки или процессов пиритизации.

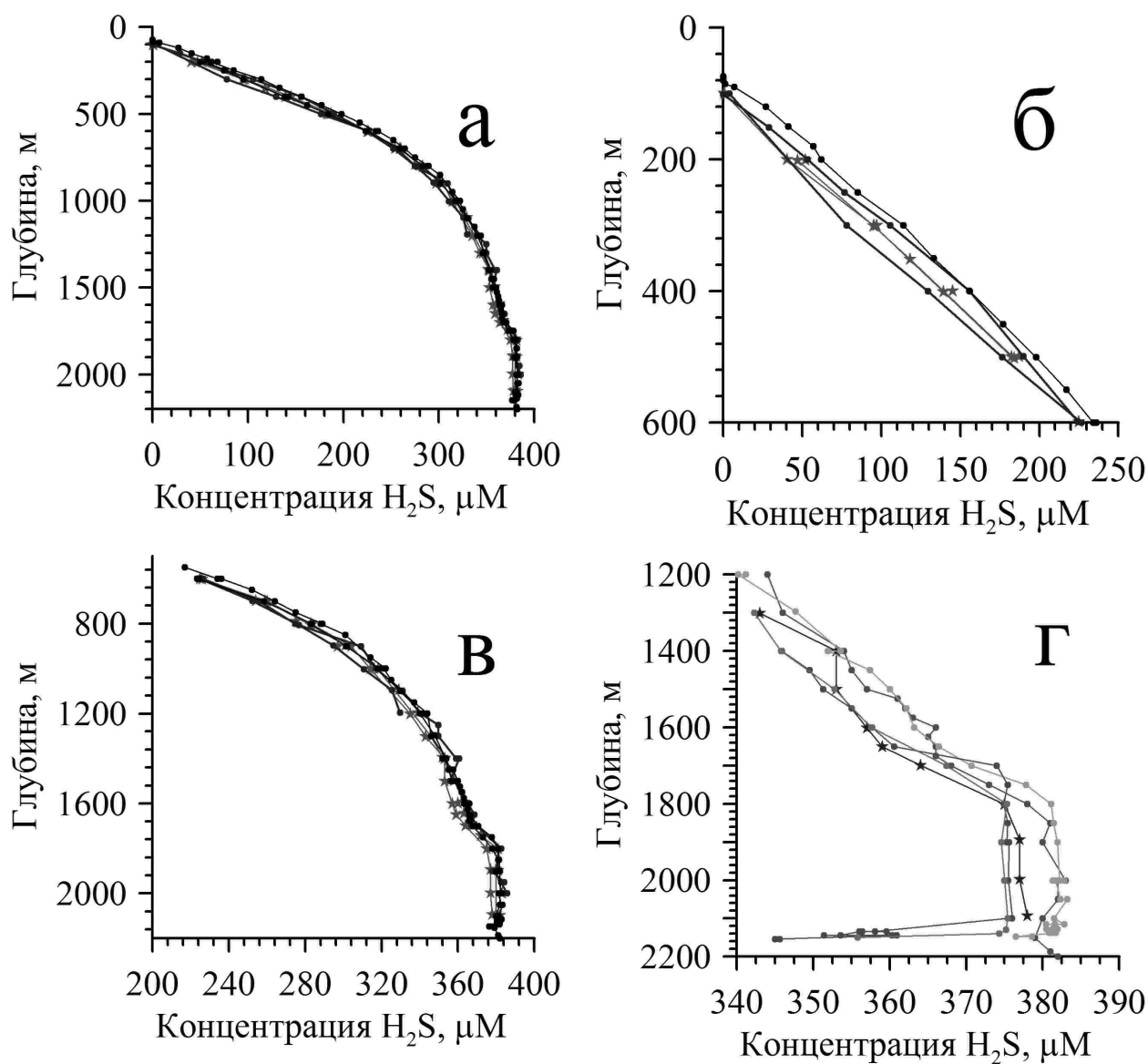


Рис. 7 Вертикальное распределение сероводорода во всем анаэробном слое (а) и в отдельных слоях анаэробной зоны (б, в, г)

Fig. 7 The vertical distribution of sulfide through the entire anoxic zone (a) and in individual layers (b, c, d)

Несмотря на то, что основные особенности распределения и пространственно-временной изменчивости распределения кислорода и сероводорода в Черном море известны достаточно хорошо, многие вопросы, связанные с количественными оценками вклада и

качественного влияния различных физических, химических и биологических процессов на эволюцию гидрохимической структуры и динамику современного состояния ее основных средообразующих компонентов, остаются дискуссионными.

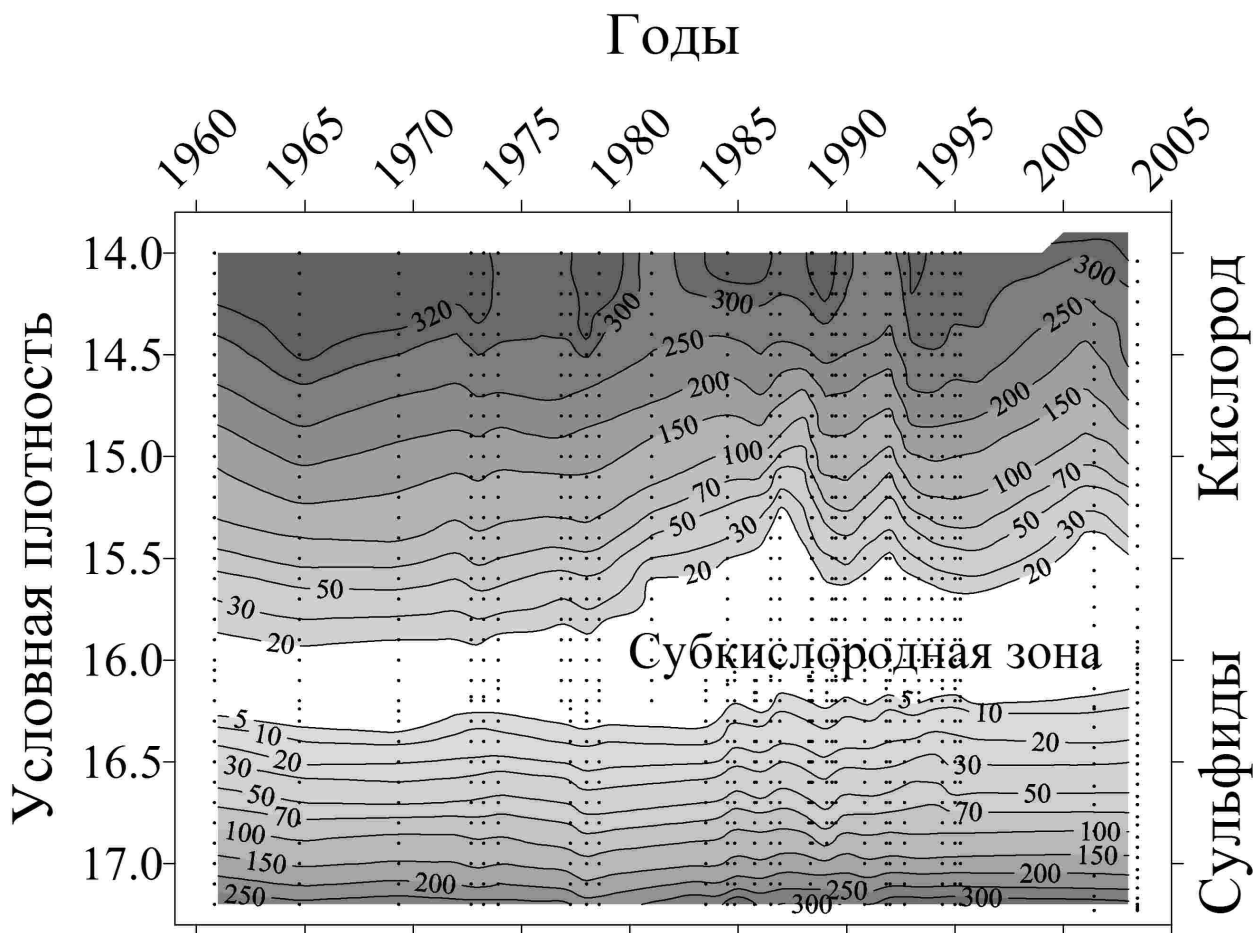


Рис. 8 Эволюция распределения кислорода и сероводорода относительно условной плотности  
 Fig. 8 Inter-annual variations in the distribution of oxygen and sulfide vs. sigma-t

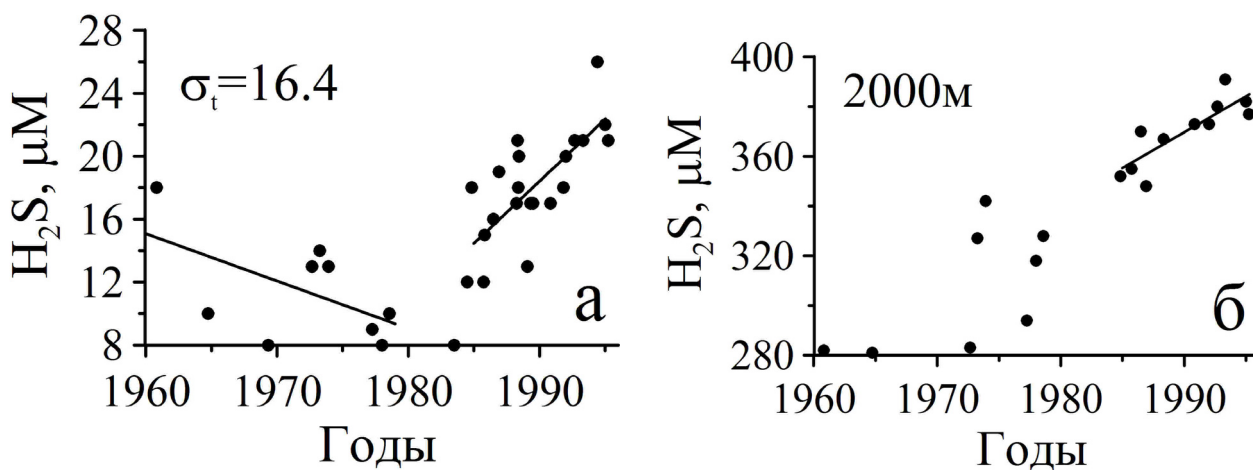


Рис. 9 Эволюция величин концентрации сероводорода на глубине изопикнической поверхности 16,4 (а) и на горизонте 2000 м (б)  
 Fig. 9 Temporal variations in the concentration of sulfide at sigma-t 16.4 (a) and at the depth of 2000 m (b)

Углубленные исследования роли и механизмов воздействия таких фундаментальных факторов, как изменение климата и трофности вод, на структурные перестройки в бассейне возможны либо при анализе статистически значимых (длинных) рядов комплексных наблюдений в реперных точках и данных, характеризующих всю или большую часть акватории моря, либо на основании численных оценок величин потоков и полного и дифференцированного бюджета биогеохимических компонент экосистемы. Поскольку сбор комплексной океанографической информации для всей толщи вод моря с высоким пространственно-временным разрешением является в настоящее время весьма дорогостоящей и практически малодоступной для реализации задачей, построение, использование и совершенствование численных моделей, учитывающих стехиометрию биогеохимических процессов, представляется крайне необходимым и перспективным направлением научного поиска.

**Бюджет кислорода и сероводорода вод Черного моря.** Обсуждение вопроса о стационарности и устойчивости биогеохимической структуры вод бассейна либо возможных существенных изменений в ней, связанных, в частности, с балансом средообразующих компонентов, кислорода и сероводорода, предполагает полный анализ бюджета и его отдельных составляющих. Весьма эффективным подходом к реконструкции полного бюджета биогеохимических компонентов является численное моделирование при условии, что модель физического обмена градуирована и адаптирована к термохалинной структуре, а система биогеохимических параметризаций учитывает влияние и бюджет каждого из участвующих в процессе химических соединений, если последним нельзя обоснованно пренебречь. Одной из реализаций обозначенного подхода можно считать развиваемую в последние годы модель физического обмена и биогеохимических превращений, представленную в [42,

46, 55, 68]. Поскольку в ней предполагается изопокический характер распределения физических и биогеохимических параметров, постулируемая пространственная однородность полей исследуемых характеристик позволяет свести решение трехмерной задачи к одномерной. В модели учитываются процессы адвекции и диффузии, а также поступление и трансформация мраморноморских вод. Биогеохимические процессы представлены в виде набора химических уравнений [55], каждое из которых является уравнением материального баланса и баланса зарядов. Скорость протекания этих процессов описывается уравнениями формальной химической кинетики или уравнениями типа Михаэлиса – Ментен. Важной особенностью данной модели является то, что в ней рассматриваются все слои вод, за исключением фотической зоны. Изменения скорости химических процессов определяются только вариациями концентраций участвующих веществ. Поэтому, например, скорость прямого взаимодействия кислорода и сероводорода не имеет в модели, как и в природе, искусственных ограничений, а определяется величинами вертикальных потоков кислорода и сероводорода на границе анаэробной зоны. Поскольку рассматривается практически вся толщина вод моря, то вертикальное распределение биогеохимических параметров в оксиклине, субкислородной зоне, верхней и средней части анаэробной зоны, т.е. слоях, достаточно удаленных от границ модельной области, зависит в первую очередь от процессов, протекающих непосредственно в этих структурных образованиях.

Данная модель использовалась для оценки вертикальных потоков биогеохимических компонент в столбе вод Черного моря [51, 52], изучения процессов формирования субкислородной зоны [55] и возможных трансформаций в структуре аэробной зоны в результате наблюдаемых изменений уровня эвтрофикации моря [55]. Как представляется, она позволяет получить достаточно реалистичное

численное описание наблюдаемой биогеохимической структуры вод бассейна (рис. 10).

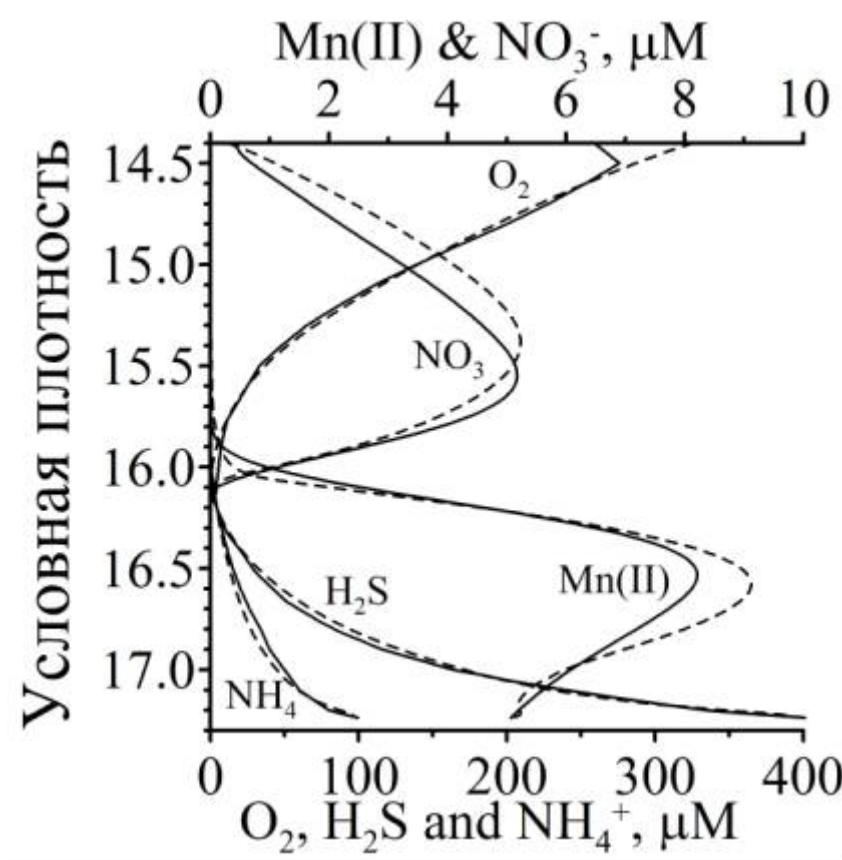


Рис. 10 Распределение кислорода, сероводорода, аммония, нитратов и растворенного марганца по данным численных экспериментов (пунктирные линии) и результатам натуральных наблюдений (сплошные линии)

Fig. 10 The profiles of oxygen, sulfide, ammonium, nitrate, and dissolved manganese from numerical experiments (dashed lines) and from observations (solid lines)

В настоящей работе мы использовали эту модель для анализа бюджета кислорода и сероводорода (рис. 11) и оценки значимости различных процессов и факторов для его стабильности. Полное описание модели и постановка комплексной задачи, что представляет самостоятельный интерес, изложены в работе [50].

Прежде всего, отметим, что бюджет кислорода зависит от его диффузионного потока из ХПС. Хотя сам по себе данный вывод тривиален, поскольку это единственный источник кислорода для рассматриваемого столба вод, величина потока и интенсивность потребления кислорода в более глубоких слоях вод таковы, что естественные колебания концентрации кислорода в ХПС приводят к изменениям концентрации кислорода того же масштаба в слое оксиклина в течение 2 – 5 лет.

Таким образом, наблюдавшееся в конце 1970-х и в 1980-е годы уменьшение концентрации кислорода в ХПС из-за интенсивной эвтрофикации моря и прогнозируемое уменьшение интенсивности вентиляции вод из-за потепления климата вызывает достаточно быстрый негативный отклик в состоянии экосистемы моря – уменьшение запаса кислорода в аэробной части моря и уменьшение толщины этой части за счет расширения субкислородной зоны. В условиях высокой трофности вод и возрастающей экспортной продукции органического вещества зависимость распределения кислорода от его потока из ХПС приводит к наблюдаемым довольно существенным изменениям в биогеохимической структуре аэробной зоны с характерным инерционным интервалом в несколько лет.



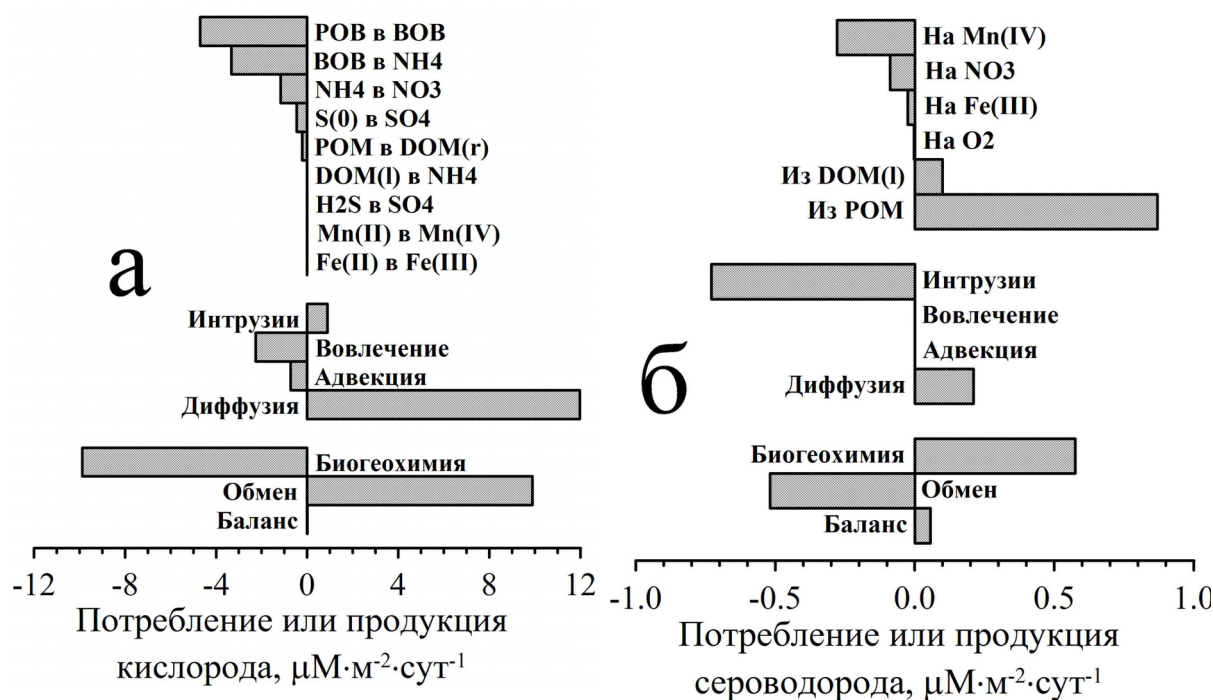


Рис. 11 Бюджет кислорода (а) и сероводорода (б) по результатам численных экспериментов  
 Fig. 11 The numerically reconstructed budget of oxygen (a) and sulfide (b)

Результаты анализа бюджета кислорода (рис. 11) показывают, что подавляющая часть вертикального потока кислорода из ХПС расходуется на окисление растворенного и взвешенного органического вещества в слое оксиклина, а также на окисление аммония, являющегося одним из первоначальных продуктов окисления органического вещества. Анализ бюджета кислорода для более узких слоев вод показывает, что в верхней части оксиклина кислород расходуется преимущественно на окисление растворенного органического вещества. Это приводит к наблюдаемому в Черном море и других районах Мирового океана [47] относительному дефициту неорганического азота по отношению к дефициту кислорода (кажущемуся потреблению кислорода). Более активное, по сравнению с растворенным органическим веществом, окисление взвешенного органического вещества с величиной C:N близкой к соотношению Редфилда и аммония в средних и нижних слоях оксиклина приводит к тому, что отношение наблюдаемой концентра-

ции нитратов к величине дефицита кислорода становится близким к стехиометрическому соотношению [54]. Преимущественное расходование кислорода в аэробной зоне Черного моря на окисление органического вещества показывает, что эта часть экосистемы моря практически не отличается от других аэробных морских систем.

Часть вертикального потока кислорода, достигающая верхней границы и расходуемая внутри субкислородной зоны, составляет 4 %, а доля вертикального потока кислорода, достигающая верхней границы сероводорода, не превышает 0.1 %. Эти данные согласуются с современными представлениями о вертикальном распределении кислорода и сероводорода в переходном слое от аэробных к анаэробным водам. Показано [63], что вертикальный градиент концентрации кислорода в субкислородной зоне недостаточен, чтобы компенсировать поток сероводорода из анаэробной зоны. Для объяснения устойчивости положения верхней границы анаэробных вод было предложено

[63] рассмотреть ряд химических соединений (окисленные формы гидроксидов железа и марганца, нитраты, нитриты и др.), которые могли бы выполнять роль окислителей сероводорода. Не вдаваясь в подробный анализ этих гипотез, отметим лишь, что все они предполагают отсутствие прямого взаимодействия кислорода с сероводородом. Таким образом, как данные прямых наблюдений указывают на отсутствие «С-слоя», так и результаты численного моделирования подтверждают, что вертикальный поток кислорода из ХПС, который может достигнуть границы анаэробных вод, составляет слишком малую величину, недостаточную для окисления сколько-нибудь значимых количеств сероводорода.

Важно отметить, что до 12 % потока кислорода из ХПС вовлекается в смесь мраморноморских и черноморских вод, которая в виде интрузий поступает в анаэробную зону [53]. Именно этот поток кислорода и обеспечивает, как будет показано ниже, окисление

значительной части сероводорода. В любом случае, эта составляющая более чем в 100 раз превышает оценки вертикального потока кислорода на верхней границе анаэробной зоны. Достаточно важным для понимания гидрохимической динамики и структуры субкислородной зоны является тот факт, что количество кислорода, поступающего с интрузиями смеси мраморноморских и черноморских вод, уменьшается с глубиной, по закону степенной функции [51]. Соответствующие оценки показывают, что влияние этого потока кислорода, также как и само проявление интрузий трансформированных мраморноморских вод, в значительной степени ограничены глубиной 500 – 700 м [53, 69]. Экспериментальные данные, графически представленные на рис. 12а, демонстрируют характерное снижение интенсивности интрузий с глубиной в западной части Черного моря, а рис. 12б иллюстрирует биогеохимические следствия поступления кислорода с этими интрузиями.

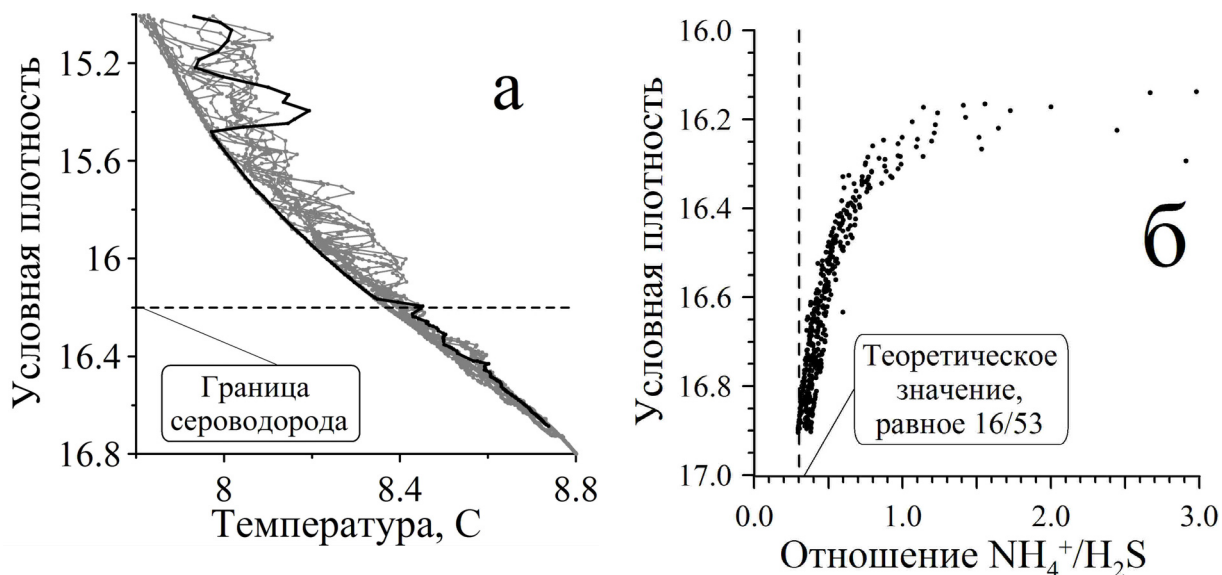


Рис. 12 Аномалии температуры (по данным международных экспедиционных исследований на НИС KNORR в 2003 г.), величина которых пропорциональна объему интрузий трансформированных мраморноморских вод, (а) и изменение отношения концентраций аммония и сероводорода (по данным международных экспедиционных исследований на НИС KNORR в 1988 г.) в результате поступления кислорода с интрузиями (б).  
Fig. 12 Anomalies in temperature (data from the 2003 KNORR expedition), which are proportional to the volume of the Bosphorus plume intrusions, (a) and variations in the ratio of ammonium to sulfide (data from the 1988 KNORR expedition) due to intrusion of oxygen (b).

Как известно, аммоний в присутствии сероводорода практически не окисляется, или же окисляется намного менее интенсивно, по сравнению с сероводородом. Следовательно, отношение концентраций аммония и сероводорода должно оставаться постоянным при отсутствии сколько-нибудь значимого по интенсивности биогеохимического процесса с участием одного из этих продуктов окисления органического вещества в анаэробных условиях, либо относительное содержание аммония должно увеличиваться при потреблении сероводорода. Реальные изменения данного отношения указывают на прогрессирующее уменьшение относительного содержания сероводорода при переходе от больших глубин к границе анаэробной зоны. При этом направленность и количественные оценки изменения, а также дефицита сероводорода вполне соответствуют схеме стехиометрического окисления сероводорода кислородом, поступающим с интрузиями трансформированных мраморно-морских вод [54].

Степенной характер функции увеличения потока кислорода с интрузиями приводит к тому, что, согласно расчетам, лишь многократное увеличение вертикального потока сероводорода способно вызвать значимые изменения в положении границы анаэробной зоны, а это, в свою очередь, возможно лишь при многократном возрастании всего запаса сероводорода в Черном море. Учитывая достаточно большой запас сероводорода, но малые скорости роста его концентраций (рис. 9), при сохранении современных тенденций эволюции состояния Большой черноморской экосистемы следует ожидать медленных многолетних изменений в положении границы анаэробных вод относительно условной плотности, что подтверждается результатами наблюдений (рис. 8) и опубликованными данными [36].

В отличие от границы собственно сероводородной зоны, наличие линейной зависимости концентрации кислорода в слое оксик-

лина от его потока из ХПС и величины экспортной продукции определяет возможность значительных колебаний в положении верхней границы субкислородной зоны (рис. 8). Слабая корреляция изменений положения верхней и нижней границы субкислородного слоя объясняется различиями биогеохимических факторов, управляющих этими процессами.

При оценке параметров бюджета сероводорода (рис. 11), который соответствует биогеохимической структуре аэробной, субкислородной и анаэробной зон (рис. 10), получается, что только немногим более 80 % сероводорода продуцируется в столбе воды, а почти 20 % поступает в воду из осадков наиболее глубокой части моря. Доля сероводорода, поступающая из осадков, скорее всего, составляет несколько большую величину, поскольку в рамках используемой модели сероводород, продуцируемый в верхнем слое осадков материкового склона, включается в величину его продукции в столбе воды. Однако распределение и перераспределение вкладов между индивидуальными процессами и источниками не изменяет суммарной равновесной величины продукции сероводорода, которая составляет  $2.1 \cdot 10^{11}$  моль/год или  $7.1 \cdot 10^{12}$  г/год. Распределение скорости продукции сероводорода по вертикали показывает, что менее 20 % сероводорода генерируется в слое вод глубже 1000 м. Рассчитанная суммарная продукция сероводорода хорошо согласуется с данными [32, 37], но в 2 – 3 раза меньше величины, опубликованной в [61], и практически в 4 – 7 раз меньше оценки, предложенной в [68].

Результаты работ [61, 68] основаны либо на данных прямых радиоизотопных измерений скорости сульфатредукции, либо на предположениях о доле первичной продукции, которая может поступать в анаэробную зону моря. Величина продукции сероводорода  $(30 - 50) \cdot 10^{12}$  г/год принимается авторами [68] в качестве наиболее достоверной и с ней сравниваются все другие. Причем считается, что

большая часть, а именно  $(20 - 40) \cdot 10^{12}$  г/год, обеспечивается продукцией сероводорода в слоях вод глубже 500 м, несмотря на известные оценки величины потока органического углерода, которые во много раз меньше необходимых для поддержания такого уровня. Кроме того, расчеты продукции сероводорода по увеличению концентрации неорганического углерода в [68] основываются на предположении, что среднее время обновления глубинных вод моря составляет  $\sim 150$  лет, хотя данные гидрофизических исследований и модельные расчеты [70], анализ эволюции вертикального распределения фреонов [60] показывают, что период обновления глубинных вод составляет в несколько раз большую величину, и, следовательно, реальная скорость продукции сероводорода должна быть приблизительно на порядок меньше. При вычислении восходящего потока сероводорода из глубинных слоев анаэробной зоны, который должен уравнивать его продукцию для сохранения стационарного профиля распределения, авторы [68] используют величины коэффициента вертикальной диффузии, приблизительно на порядок превышающие современные оценки значений этого параметра [52]. Остается также без ответа вопрос о природе и величине потока окислителей в слое выше 500 м, необходимых для компенсации избыточного количества сероводорода. Косвенно остаются без ответа вопросы о потоке органического вещества, обеспечивающего условия интенсивного продуцирования сероводорода, об эквивалентной продукции, потоке и окислении аммония, о транспорте соли из глубинных вод и механизмах сохранения стационарного профиля солености. В заключение необходимо еще раз отметить, что оценки количества окисляемого сероводорода вблизи границы анаэробной зоны, приводимые в [5], на которые ссылаются авторы [68], получены при условии использования всех имевшихся до начала 1990-х годов данных о распределении кислорода и сероводорода. Эти данные, как

показано позже многими исследователями, в том числе авторами [7, 13], включали информационный массив с завышенными вследствие методических погрешностей значениями концентрации кислорода на границе анаэробных вод. Их использование, естественно, давало неадекватно высокие расчетные скорости окисления сероводорода. Необходимо подчеркнуть, что предлагаемая нами величина общей продукции сероводорода, равная  $7.1 \cdot 10^{12}$  г/год, является равновесной, т.е. такой, которая соответствует балансу окислителей и восстановителей в море, а также интенсивности вертикальных обменных процессов, обусловленных реально существующей вертикальной стратификацией вод Черного моря.

При величине суммарной равновесной продукции сероводорода, равной  $7.1 \cdot 10^{12}$  г/год, становятся объяснимыми многие парадоксы бюджета и распределения сероводорода в глубоководной части бассейна. Потребление сероводорода складывается из его окисления кислородом интрузий трансформированных мраморноморских вод (65 %), окисления оседающими гидроксидами марганца (25 %) и железа (2 %), а также нитратами (немного менее 8 %). Доля сероводорода, окисляемая за счет вертикального потока кислорода на границе анаэробной зоны, составляет  $\sim 0.3$  %. Таким образом, окислительно-восстановительный бюджет сероводорода является сбалансированным в значительной степени за счет интрузий кислорода с трансформированными мраморноморскими водами, а малый вертикальный поток кислорода на границе анаэробной зоны, который не мог бы компенсировать полный вертикальный поток сероводорода, оказывается достаточным, для нейтрализации адекватно низкой доли остаточного сероводорода.

Окисление 65 % продукции сероводорода кислородом интрузий внутри анаэробной зоны вполне адекватно объясняет формирование линейного вертикального профиля распределения сероводорода в ее верхней части

(рис. 7) и характерный профиль величины отношения концентраций аммония и сероводорода (рис. 12б), который отклоняется от стехиометрического отношения по мере приближения к границе анаэробной зоны. Интересно отметить, что авторы [68] показали потребление сероводорода, превышающее его продукцию, во всем слое анаэробной зоны выше 500 м, то есть на глубинах, существенно превышающих все из имеющихся оценок положения нижней границы «С-слоя», оставив этот факт без разъяснения. Вместе с тем, именно характерные особенности вертикального распределения объемов кислорода, поступающего с интрузиями трансформированных мраморно-морских вод [51], определяют прогрессирующий дефицит относительного содержания сероводорода при переходе от более глубоких слоев вод к границе анаэробной зоны и формирование линейного вертикального профиля распределения сероводорода. Последнее возможно, исходя из балансовых соотношений, именно при условии, что кислород интрузий обеспечивает окисление большей части продукции сероводорода.

В [55] в рамках численных экспериментов было показано, что предположение о нулевом содержании кислорода в трансформированных мраморно-морских водах приводит к вполне ожидаемым результатам. Во-первых, форма профиля содержания сероводорода в верхней части анаэробной зоны перестает быть линейной и становится аналогичной профилю аммония, а отношение концентраций аммония и сероводорода вплоть до границы анаэробной зоны остается постоянным и определяется стехиометрией процесса анаэробной трансформации органического вещества. Во-вторых, как это и следует из оценок вертикальных потоков окислителей, в первую очередь кислорода, вблизи границы анаэробной зоны, биогеохимическая структура становится нестационарной и изменяется характерным образом. Граница появления сероводорода смещается

вверх, субкислородная зона исчезает, а в области оксиклина образуется «С-слой», в котором достигается окислительно-восстановительный баланс потоков восстановителей из анаэробной и окислителей из аэробной зон.

**Заключение.** Авторы публикаций по проблеме последствий эвтрофикации Черного моря, как правило, не обсуждают очень важный вопрос об изменениях уровня первичной и экспортной продукции во всем бассейне и возможном влиянии этих интегральных изменений на его биогеохимическую структуру. Вместе с тем, представляется достаточно очевидным, что 5 – 6-кратное увеличение поступления соединений только неорганического азота в квазизамкнутую акваторию Черного моря, должно приводить к значительному увеличению интенсивности первично-продукционных процессов. Например, в работах [50, 54] анализировалось наблюдавшееся в 1970-е и 1980-е годы увеличение запаса биогенных элементов в слое оксиклина, которое было стехиометрически пропорционально увеличению дефицита (кажущегося потребления) кислорода, что отчетливо указывало на увеличение продукции и потока органического вещества. Общее увеличение запаса биогенных элементов в море было соизмеримо с их количеством, дополнительно поступающим из береговых источников. Очевидно, что увеличение запаса аммония в анаэробной зоне предполагает пропорциональное увеличение продукции сероводорода.

Сравнение рассчитанной нами величины равновесной продукции сероводорода ( $7.1 \cdot 10^{12}$  г/год) с оценками продукции сероводорода по данным прямых измерений скорости сульфатредукции [32, 61] и косвенным оценкам по величине первичной продукции [73, 76] и потоку органического углерода [42, 48], полученными авторами цитируемых публикаций в различные периоды, указывает на возможность в том числе неблагоприятного качественного изменения реальной продукции сероводорода и качественного изменения соотно-

шения его реальной и равновесной продукции в глубоководной части бассейна. Анализ и обобщение имеющейся информации приводят к выводу о том, что реальная продукция сероводорода в Черном море до начала периода интенсивной эвтрофикации составляла  $(4-7) \cdot 10^{12}$  г/год, т.е. была равной или несколько меньшей равновесной величины, и, следовательно, концентрации сероводорода в анаэробной зоне должны были оставаться постоянными или медленно снижаться. Реальная продукция сероводорода в период интенсивной эвтрофикации могла достигать  $(11 - 25) \cdot 10^{12}$  г/год, а по данным [68], даже  $(30 - 50) \cdot 10^{12}$  г/год, что должно приводить к росту запаса сероводорода в анаэробной зоне и, как следствие, потенциально возможному подъему ее границ. Принимая величину реальной продукции сероводорода равной  $24 \cdot 10^{12}$  г/год [61], можно оценить скорость роста концентрации сероводорода [52], которая в слое глубже 1000 м должна составлять  $\sim 0.5 - 0.8$  % в год. Данные прямых измерений указывают на рост запаса сероводорода со скоростью до 0.5 % в год. Конечно, надежность таких оценок нельзя преувеличивать. На качественном уровне они могут рассматриваться как сигнал о формировании той или иной тенденции в функционировании экосистемы.

В заключение необходимо подчеркнуть, что прогнозирование тенденций и определение базисных параметров процессов эволюции биогеохимической структуры Черного моря является весьма актуальной задачей фундаментальной и прикладной региональной гидрохимии моря. Увеличение продукции се-

роводорода не может привести к немедленно эквивалентному увеличению потока сероводорода из анаэробной зоны и подъему границы анаэробных вод. Рост запаса сероводорода в анаэробной зоне происходит достаточно медленно, предоставляя возможность реализовать черноморскому сообществу те или иные программы и сценарии по регулированию и ограничению эвтрофикации бассейна и, таким образом, уменьшить или предотвратить наступление нежелательных, а при определенных условиях даже кризисных последствий.

Установленная закономерность изменения с глубиной количества кислорода, поступающего с интрузиями трансформированных мраморноморских вод, создает буферный эффект и предопределяет необходимость адекватного и опережающего увеличения потока сероводорода для подъема границы его распространения, что является естественным фактором сдерживания для развития процесса увеличения объема анаэробной зоны. Тем не менее, наблюдаемое медленное смещение границы распространения сероводорода в слои с меньшими значениями условной плотности и увеличение концентраций сероводорода в анаэробной зоне подтверждает выводы данной работы о наличии тенденций к превышению его равновесной продукции. Сохранение наблюдаемой тенденции может привести к долгосрочным изменениям и структурной перестройке биогеохимической системы бассейна, следствием которых станет постепенное уменьшение толщины слоя кислородсодержащих вод моря, снижение его репродукционного потенциала и экологической устойчивости.

1. Айзатулин Т. А., Леонов А. В. Математическое моделирование динамики сероводородной зоны в Черном море. Анализ влияния интенсивности потребления кислорода, мощности источников сероводорода и вертикального обмена // Водные ресурсы. – 1990. - № 1. - С. 95 – 110.
2. Андрусов Н. И. Предварительный отчет об участии в черноморской глубоководной экспеди-

ции // Изв. императорского Русского географ. общества. – 1890. - 26, № 5. - С. 398 – 409.

3. Безбородов А. А. Связь границы сероводородной зоны с плотностной структурой вод в Черном море // Докл. АНУ, сер. Б. – 1990. - 12. - С. 3 – 7.

4. *Безбородов А. А., Еремеев В. Н.* Изменчивость структуры зон  $O_2$ - $H_2S$  в Черном море. “Драматическая” или синоптическая? // Морск. гидрофизич. журн. – 1991. - № 1. - С. 59 – 68.
5. *Безбородов А. А., Еремеев В. Н.* Черное море. Зона взаимодействия аэробных и анаэробных вод. - Севастополь, 1993. – 299 с.
6. *Безбородов А. А., Еремеев В. Н., Романов А. С.* Экспериментальные исследования процесса окисления сероводорода в Черном море. // Докл. АНУ, сер. Б. – 1989. - № 2. - С. 3 – 6.
7. *Безбородов А. А., Новоселов А. А.* Новые данные о распределении кислорода на границе аэробных вод в Черном море. Пересмотр устоявшихся представлений. - Севастополь: МГИ АНУ. Деп. ВИНТИ, 1989, №6773-В 89. – 18 с.
8. *Беляев В. И.* О связи распределения сероводорода в Черном море с вертикальным переносом его вод // Океанология. – 1974. - **14**, № 3. - С. 421 – 425.
9. *Беляев В. И., Совга Е. Е.* Математическая модель экосистемы сероводородной зоны Черного моря // Морской гидрофизический журнал. – 1991. - № 6. - С. 42 – 54.
10. *Брянцев В. А., Фащук Д. Я., Айзатулин Т. А.* Динамика верхней границы сероводородной зоны Черного моря: анализ натуральных наблюдений и результаты моделирования // Океанология. – 1988. - **28**, № 3. - С. 236 – 242.
11. *Бурлакова З. П., Еремеева Л. В., Коновалов С. К.* Бюджет и потоки взвешенного органического углерода и азота по данным их вертикального распределения в глубоководной части Черного моря // Морск. гидрофизич. журн. – 2003. - № 3. - С. 34 – 49.
12. *Виноградов М. Е., Налбандов Ю. Р.* Влияние изменения плотности воды на распределение физических, химических и биологических характеристик экосистемы Черного моря // Океанология. – 1990. - **30**, № 5. - С. 769 – 777.
13. *Волков И. И., Виноградов М. Е., Лукашов Ю. А.* О слое существования кислорода и сероводорода в глубоководной части Черного моря // Докл. АН СССР. – 1990. - **314**, № 2. - С. 475 – 479.
14. *Волков И. И., Жабина Н. Н.* Метод определения восстановленных форм серы в морской воде // Океанология. – 1990. - **30**, № 5. - С. 778 – 782.
15. *Волков И. И., Розанов А. Г., Демидова Т. П.* Соединения неорганической восстановленной серы и растворенный марганец в воде Черного моря / Зимнее состояние экосистемы открытой части Черного моря (ред. М. Е. Виноградов). - М.: ИО РАН, 1992. - С. 38 – 51.
16. *Губанов В. И., Кондратьев С. И., Коновалов С. К.* Исследование в слое сосуществования сероводорода и растворенного кислорода в Черном море в 1990 году // Труды ГОИН. – 1992. - № 205. - С. 81 – 88.
17. *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 // Морск. гидрофизич. журн. – 2001. - № 1. - С. 64 – 82.
18. *Еремеев В. Н., Коновалов С. К., Романов А. С.* Исследование формирования вертикальной структуры полей биогенных элементов в водах Черного моря методом пространственного изопикнического анализа // Морск. гидрофизич. журн. – 1996. - № 6. – С. 23 – 38.
19. *Еремеев В. Н., Коновалов С. К., Романов А. С.* Особенности распределения кислорода и сероводорода в водах Черного моря в зимне-весенний период // Морск. гидрофизич. журн. – 1997. - № 4. - С. 32 – 46.
20. *Еремеев В. Н., Обри Д., Мамаев В. О.* Библиография работ по Черному морю за 1974-1994.
21. *Коновалов С. К.* Субкислородная зона Черного моря: Генезис и роль в формировании пространственно-временной изменчивости биогеохимической структуры вод основного пикноклина: дисс. ... докт. геогр. наук. - МГИ НАН Украины, Севастополь, 2001.
22. *Коновалов С. К., Романов А. С.* Спектрофотометрический и иодометрический методы определения сероводорода в Черном море: сравнение результатов анализа // Морск. Гидрофизич. журн. – 1998. - № 4. - С. 70 – 80.
23. *Неретин Л. Н., Волков И. И.* К вопросу о вертикальном распределении сероводорода в глубоководных слоях Черного моря // Океанология. - 1995. - **35**, № 1. - С. 66 – 71.
24. *Новоселов А. А.* Вопросы методики определения аэробной и анаэробной зон в Черном море // Комплексные океанографические исследования Черного моря. - Севастополь: МГИ АНУ, 1989. - С. 124 – 130.
25. *Новоселов А. А., Романов А. С.* Некоторые методические проблемы при исследовании сероводородной зоны Черного моря // Совершенствование управления развитием рекреационных систем. - Севастополь: МГИ АН УССР. Деп. ВИНТИ, 1985, №7791-В855. - С. 359 – 372.
26. *Овчинников И. М., Виноградов М. Е.* Зимние исследования экосистемы Черного моря (21-й рейс научно-исследовательского судна «Ви-

- тязь", 9 февраля - 8 апреля 1991 // *Океанология*. – 1991. - 31, № 6. - С. 1081 – 1085.
27. *Отчет о работах в 30 рейсе 02.04.94-30.04.94* НИС “Профессор Колесников”. – Севастополь, МГИ НАН Украины, 1994. – 214 с.
  28. *Отчет о работах в рейсе 30.04.94-15.05.94г.* НИС “Гидрооптик”. – Севастополь, МГИ НАН Украины, 1994. – 168 с.
  29. *Рябинин А. И., Кравец В. Н.* Современное состояние сероводородной зоны Черного моря (1960 - 1986). – Москва: Гидрометеиздат, 1990. – 230 с.
  30. *Сапожников В. В., Сапожников М. В.* Вертикальное распределение и оценка максимальных концентраций основных биогенных элементов в Черном море // *Океанология*. – 2002. - 42, № 6. - С. 831 – 837.
  31. *Скопинец Б. А.* Формирование современного химического состава Черного моря. - Л.: Гидрометеиздат, 1975. – 336 с.
  32. *Сорокин Ю. И.* Экспериментальные исследования редукции сульфатов при помощи 35S // *Микробиология*. – 1962. - 31, № 3. - С. 402 – 410.
  33. *Сорокин Ю. И.* Черное море: Природа, ресурсы. – М., Наука, 1982. – 217 с.
  34. *Станев Е. В.* Одномерная модель распространения кислорода и сероводорода в Черном море // *Морской гидрофизический журнал*. – 1987. - № 3. - С. 35 – 40.
  35. *Фащук Д. Я., Айзатулин Т. А., Себах Л. К.* Особенности современного состояния слоя сосуществования кислорода и сероводорода в Черном море // *Современное состояние экосистемы Черного моря*. - М.: Наука, 1987. - С. 29 – 41.
  36. *Якушев Е. В., Лукашев Ю. Ф., Часовников В. К., Чжу В. П.* Современное представление о вертикальной гидрохимической структуре редокс-зоны Черного моря // *Комплексные исследования северо-восточной части Черного моря* (Отв. Ред. А.Г. Зацепин, М.В. Флинт). - Москва: Наука, 2002. - С. 119 – 132.
  37. *Albert D. B., Taylor C., Martens C. S.* Sulfate reduction rates and low molecular weight fatty acid concentrations in the water column and surficial sediments of the Black Sea // *Deep-Sea Research*. - 1995. – 42. – P. 1239 – 1260.
  38. *Anderson L. G., Dyrssen D., Hall P. O. J.* On the sulphur chemistry of a super-anoxic fjord, Framvaren, South Norway // *Marine Chemistry*. – 1988. – 23. – P. 283 – 293.
  39. *Black Sea Oceanography. Results from the 1988 Black Sea expedition.* (Guest Editor J.M.Murray) // *Deep-Sea Research*. – 1991. – 38, 2a. - P. 655 – 1266.
  40. *Black Sea Oceanography // Oceanography*. – 2005. - 18, № 2. – P. 14 – 133.
  41. *Codispoti L. A., Friederich G. E., Murray J. W., Sakamoto C. M.* Chemical variability in the Black Sea: implications of continuous vertical profiles that penetrated the oxic/anoxic interface // *Deep-Sea Research*. – 1991. – 38, № 2a. - P. 691 – 710.
  42. *Deuser, W. G.* Organic-carbon budget of the Black Sea // *Deep-Sea Research*. - 1971. – 18. – P. 995-1004.
  43. *Environmental degradation of the Black Sea: Challenges Remedies* (Editors S. Besiktepe et al.). – NATO ASI series. Kluwer Academic Publishers, The Netherlands Series 2. Environmental Security, 1999. – 56. – 393 p.
  44. *Eremeev V. N., Ivanov L. I., Samodurov A. C., Duman M.* Bottom Boundary Layer in the Black Sea: A simple model of formation // *Sensitivity of North Sea, Baltic Sea and Black Sea to anthropogenic and climatic changes* (Editors E. Ozsoy and A. Mikaelyan). - NATO/ASI Series, Kluwer, Dordrecht, 1997. - 2/27. – P. 275 – 284.
  45. *Gregoire M., Beckers J. M., Friederich J.* et al. Nitrogen budget on the shelf and slope area of the Black Sea basin as inferred from modeling experiments // *Oceanography of the Eastern Mediterranean and Black Sea* (Ed. A. Yilmaz). - Proceeding of the “Second International Conference on Oceanography of the Eastern Mediterranean and Black Sea: Similarities and Differences of Two Interconnected Basins”, TUBITAK Publishers, Ankara, Turkey, 2003. - P. 314 – 321.
  46. *Ivanov L. I., Samodurov A. S.* The Role of Lateral Fluxes in Ventilation of the Black Sea // *Journal of Marine Systems*. – 2001. – 32. – P. 159 – 174.
  47. *Kahler P., Koeve W.* Marine dissolved organic matter: can its C:N ratio explain carbon overconsumption? // *Deep-Sea Research I*. – 2001. – 48. - P. 49 – 62.
  48. *Karl D. M., Knauer G. A.* Microbial production and particle flux in the upper 350 m of the Black Sea // *Deep-Sea Research*. – 1991. – 38, № 2a. - P. 921 – 942.
  49. *Konovall S. K., Eremeev V. N., Suvorov A. M., Khaliulin A. Kh., Godin E. A.* Climatic and anthropogenic variations in the sulfide distribution in the Black Sea // *Aquatic Chemistry*. – 1999. – 5. - P. 13 – 27.



50. *Kononov S. K., Ivanov L. I., Murray J. W., Ereemeeva L. V.* Eutrophication: a plausible cause for changes in hydrochemical structure of the Black Sea anoxic layer // Environmental degradation of the Black Sea: Challenges Remedies (S. Besiktepe et al. eds.). – NATO ASI series. Kluwer Academic Publishers, The Netherlands Series 2. Environmental Security, 1999. – **56**. – P. 61 – 74.
51. *Kononov S. K., Ivanov L. I., Samodurov A. S.* Oxygen, nitrogen and sulphide fluxes in the Black Sea // Mediterranean Marine Science. – 2000. – **1/2**. – P. 41 – 59.
52. *Kononov S. K., Ivanov L.I., Samodurov A.S.* Fluxes and Budget of Sulphide and Ammonia in the Black Sea Anoxic Layer // Journal of Marine Systems. – 2001. – **31**, №1-3. – P. 203 – 216.
53. *Kononov S. K., Luther III G. W., Friederich G. E.* et al. Lateral injection of oxygen with the Bosphorus plume-fingers of oxidizing potential in the Black Sea // Limnology and Oceanography. – 2003. – **48**. – P. 2369 – 2376.
54. *Kononov S. K., Murray J. W.* Variations in the chemistry of the Black sea on a time scale of decades (1960 – 1995) // Journal of Marine Systems. – 2001. – **31**, № 1 - 3. – P. 217 – 243.
55. *Kononov S. K., Murray J. W., Luther G. W.* et al. Oxygen fluxes, redox processes and the Suboxic zone in the Black Sea // Oceanography of the Eastern Mediterranean and Black Sea (Ed. A. Yilmaz). - Proceeding of the “Second International Conference on Oceanography of the Eastern Mediterranean and Black Sea: Similarities and Differences of Two Interconnected Basins”, TUBITAK Publishers, Ankara, Turkey, 2003. - P. 566 – 577.
56. *Kononov S. K., Murray J. W., Luther G. W., Tebo B. M.* Processes controlling the Redox budget for oxic/anoxic water column of the Black Sea // Deep-Sea Research, in press.
57. *Kononov S., Romanov A., Basturk O.* et al. “Report of the NATO TU-Black Sea chemistry group meeting for the initiation of a data base and evaluation of the existing biochemical data in the Black Sea riparian countries held in Erdemli-Turkey on 17-28 April 1995”. - Printed in the Institute of Marine Sciences Middle East Technical University, P.O.Box. 28, 33731 Erdemli-Icel Turkey, 1995. – 29 p.
58. *Kononov S., Romanov A., Salihoglu I.* et al. Inter-calibration of CoMSBlack-93a chemical data; unification of methods for dissolved oxygen and hydrogen sulfide analyses and sampling strategies of CoMSBlack-94a cruise. - Report of Institute of Marine Sciences, Erdemli, Turkey, March 1994. – 26 p.
59. *Kononov S., Tugrul S., Basturk O. Salihoglu I.* Spatial isopycnal analysis of the main pycnocline chemistry of the Black Sea: seasonal and interannual variations // Sensitivity to change: Black Sea, Baltic Sea and North Sea (Edited by E.Ozsoy and A.Mikaelyan). - NATO ASI Series. Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, Series 2: Environment, 1997. – **27**. – P. 197 – 210.
60. *Lee B.-S., Bullister J. L., Murray J. W., Sonnerup R. E.* Anthropogenic chlorofluorocarbons in the Black Sea and the Sea of Marmara // Deep-Sea research I. – 2002. – **49**. – P. 895 – 913.
61. *Lein A. Yu., Ivanov M. V.* On the sulfur and carbon balances in the Black Sea // Black Sea oceanography (Editors E. Izdar and J.W. Murray ). - Kluwer Academic Publishers, 1991. – P. 307 – 318.
62. *Methods of seawater analysis* (Editors K. Grashoff, M. Erhardt, K. Kremling). - Verlag Chemie, GmbH, 1983. – 367 p.
63. *Murray J. W.* Unexpected changes in the oxic/anoxic interface in the Black Sea // Nature. – 1989. – **337**. – P. 411 – 413.
64. *Murray J. W., Codispoti L. A., Friederich G. E.,* Oxidation-Reduction Environments. The suboxic zone in the Black Sea // Aquatic Chemistry: Interfacial and Interspecies Processes (Editors Chin Pao Huang, Charles R. O'Melia and James J. Morgan). - ACS Advances in Chemistry Series, 1995. – **244**. – P. 157 – 176.
65. *Murray J. W., Izdar E.* The 1988 Black Sea Oceanographic Expedition: Overview and new Discoveries // Oceanography. – 1989. – **2**. – P. 15 – 21.
66. *Murray J.W., Kononov S.K., Romanov A.,* et al. 2001 R/V Knorr Cruise: New Observations and Variations in the Structure of the Suboxic Zone // Oceanography of the Eastern Mediterranean and Black Sea (Ed. A. Yilmaz). - Proceeding of the “Second International Conference on Oceanography of the Eastern Mediterranean and Black Sea: Similarities and Differences of Two Interconnected Basins”, TUBITAK Publishers, Ankara, Turkey, 2003. - P. 545 – 557.
67. NATO TU-BLACK SEA PROJECT ECOSYSTEM MODELING AS A MANAGEMENT TOOL FOR THE BLACK SEA (Editors L. Ivanov, T. Oguz). – Symposium on Scientific Results, NATO ASI Series, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, Series 2. Environmental Security, 1998. – **47**. – 765 p.

68. *Neretin L. N., Volkov I. I., Bottcher M. E., Grinenko V. A.* A sulfur budget for the Black Sea anoxic zone // *Deep-Sea Research I.* – 2001. – **48.** – P. 2569 – 2593.
69. *Ozsoy E., Latif M. A., Tugrul S., Unluata U.* Exchanges with the Mediterranean, fluxes, and boundary mixing processes in the Black Sea // *Bulletin de l'Institut oceanographique Monaco.* – 1995. – P. 1 – 25.
70. *Ozsoy E., Top Z., White G., Murray J. W.,* Double diffusive intrusions, mixing and deep convection processes in the Black Sea // *Black Sea Oceanography* (Editors E. Izdar and J.W. Murray). – Kluwer Academic Publishers. Printed in the Netherlands, 1991. – P. 17 – 42.
71. *Samodurov A. S., Ivanov L. I.* Processes of ventilation of the Black Sea related to water exchange through the Bosphorus // *NATO TU-Black Sea project ecosystem modeling as a management tool for the black sea* (Editors L. Ivanov and T. Oguz). – Symposium on scientific results. NATO ASI Series. Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, 1998. – **2/47(2).** – P. 11 – 38.
72. *Saydam C., Tugrul S., Basturk O., Oguz T.* Identification of the oxic/anoxic interface surfaces in the Black Sea // *Deep-Sea Research I.* – 1993. – **40,** № 7. – P. 1405 – 1412.
73. *Sorokin Yu. I.* On the primary production and bacterial activities in the Black Sea // *J. Cons. perm. int. Explor. Mer.* – 1964. – **29.** – P. 41 – 54.
74. *Sorokin Y.I.* On the Structure of the Black Sea Redox Zone // *Oceanology.* – 2005. – **45.** – P. 51 – 60.
75. *Sorokin Y. I., Sorokin P. Y., Avdeev V. A., Sorokin D. Y., Ilchenko S. V.* Biomass, production and activity of bacteria in the Black Sea, with special reference to chemosynthesis and the sulfur cycle // *Hydrobiologia.* – 1995. – **308.** – P. 61 – 76.
76. *Stelmakh L. V., Yunev O. A., Finenko Z. Z. et al.* Peculiarities of seasonal variability of primary production in the Black Sea // *NATO TU-Black Sea project ecosystem modeling as a management tool for the black sea* (Editors L. Ivanov and T. Oguz). – Symposium on scientific results. NATO ASI Series. Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, 1998. – **2/47(2).** – P. 93 – 104.

Поступила 13 мая 2006 г.

**До питання про формування бюджету і закономірності розподілу кисню і сірководню у водах Чорного моря.** В. М. Єремєєв, С. К. Коновалов. Обговорюються основні етапи досліджень і еволюція уявлень про гідрохімічну структуру вод Чорного моря. Узагальнені дані багаторічних досліджень розподілу кисню і сірководню і обговорюються основні процеси, що визначають еволюцію і стійкість розподілу і бюджету цих компонент біогеохімічної структури морити. У роботі приводяться кількісні оцінки становлячих бюджету кисню і сірководню, обговорюється залежність індивідуальних становлячих і всього бюджету від зовнішніх природних і антропогенних чинників.

**Ключеві слова:** бюджет сірководню, бюджет кисню, Чорне море

**On the budget and the distribution of oxygen and sulfide in the Black Sea waters.** V. N. Eremeev, S. K. Kononov. The overall period of the Black Sea chemical oceanography has been split in major phases to trace the evolution of the basic hypotheses on its chemical oceanography. Results of the long-term monitoring of the distribution of oxygen and sulfide in the Black Sea waters have been overviewed to discuss the major processes responsible for the observed distributions and their temporal variations. These data have been also utilized to evaluate and quantify the budget and individual components of the budget of oxygen and sulfide. The importance of natural and anthropogenic factors for individual components and the overall budget of oxygen and sulfide is discussed.

**Key words:** Sulfide budget, oxygen budget, Black Sea