

В.Н.Кравец

МНОГОЛЕТНЯЯ ИЗМЕНЧИВОСТЬ И ОЦЕНКА БАЛАНСА СЕРОВОДОРОДА В ЧЕРНОМ МОРЕ

Проанализирована многолетняя изменчивость среднегодового суммарного содержания сероводорода в отдельных слоях и во всем столбе воды Черного моря. Выявлена тенденция роста запаса сероводорода, особенно проявившаяся за последние десятилетия. Дана количественная оценка основных составляющих баланса H_2S . Показано, что естественная составляющая многолетней изменчивости среднегодового содержания сероводорода в 1976-2000 гг. в 2-3 раза превышала антропогенную.

Введение

Одним из важнейших вопросов, определяющим состояние Черного моря, является содержание в воде сероводорода. Его многолетней изменчивости содержания сероводорода и его балансу в Черном море океанологами уделяется большое внимание [1-4, 6-11]. Интерес к этому вопросу особенно обострился в связи с наметившейся тенденцией накопления сероводорода в море в условиях усиленного антропогенного пресса в 1980-1990 гг., о чем свидетельствует резкое увеличение содержания многих органических и неорганических веществ [5]. Наблюдавшиеся в эти годы случаи подъема сероводорода до 60 м в пелагиали, образование сравнительно крупных сероводородных зон в летние сезоны на северо-западном шельфе моря и в районе Южного берега Крыма под влиянием антропогенных факторов [5, 8, 10] создали угрозу биологической продуктивности, рыбному промыслу и рекреационным ресурсам моря. В последующие годы ситуация стабилизировалась и наметилась тенденция к улучшению.

Известно [7-9], что в годы повышенной солнечной активности содержание сероводорода на отдельных горизонтах (150 и 2000 м) увеличивалось, а пониженной – уменьшалось. Однако вопрос о многолетней изменчивости общего содержания сероводорода в море под влиянием естественных и антропогенных факторов во многом остается

открытым. Особенно трудно выделить влияние антропогенного фактора, поскольку недостаточно изучены все его составляющие и механизмы влияния.

Материалы и методики

В основу исследования изменчивости запаса сероводорода в Черном море и его баланса положены материалы наблюдений 1924- 2001 гг. Всего проанализировано более 25000 определений сероводорода на 4271 гидрохимической станции.

В большинстве случаев наблюдения за сероводородом проводились на следующих горизонтах: 75, 100, 125, 150, 200, 250, 300, 400, 500, 600, 800, 1000, 1200, 1500, 2000, а также у дна. Содержание сероводорода определялось объемным йодометрическим методом. В июле и декабре 1990 г. параллельно с объемным применялись фотометрический и электропотенциометрический методы [12]. Все три метода показали хорошую сопоставимость результатов измерений [7].

Результаты и обсуждение

Анализируя годовой ход средних по горизонтам значений концентраций сероводорода можно обнаружить, что его межгодовые колебания на различных глубинах отличаются как по амплитуде, так и фазам достижения экстремума.

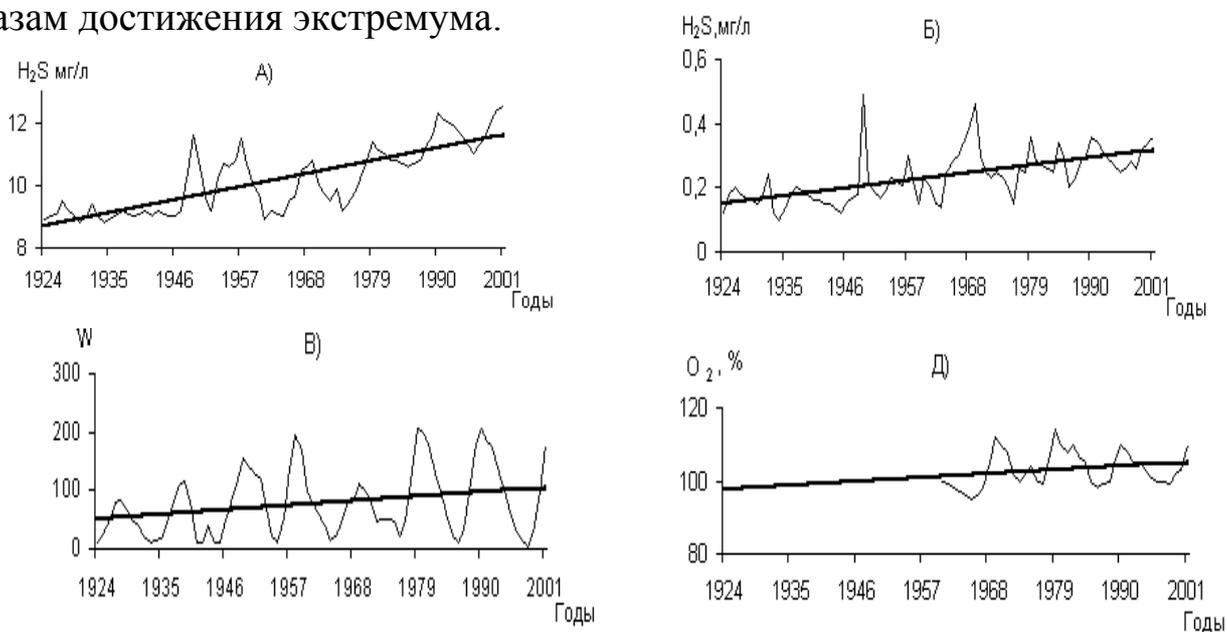


Рис. 1. Многолетние изменения среднегодовой концентрации сероводорода (мг/л) на горизонтах 2000 м (А), 150 м (Б), солнечной активности (В) и концентрации кислорода на глубине 25 м (Д) в прикрымском районе моря в весенне-летний период

Из рис. 1 видно, что содержание сероводорода на горизонтах 150 и 2000 м (кривые А и Б) коррелирует с ходом солнечной активности (кривая В). Коэффициент корреляции равен 0,56 и 0,87 соответственно.

Повышенное содержание растворенного кислорода (более 100 % насыщения) на горизонте 25 м (кривая Д) свидетельствует об интенсификации процесса фотосинтеза в весенне-летний период в годы повышенной солнечной активности.

На рис. 2 приведен ход многолетней изменчивости содержания сероводорода (в кг под 1 м²) в отдельных слоях: 100-200, 200-300, 300-500, 500-1000, 1000-1500, 1500-2000 и 2000-2200 м и в столбе воды 100-2200 м.

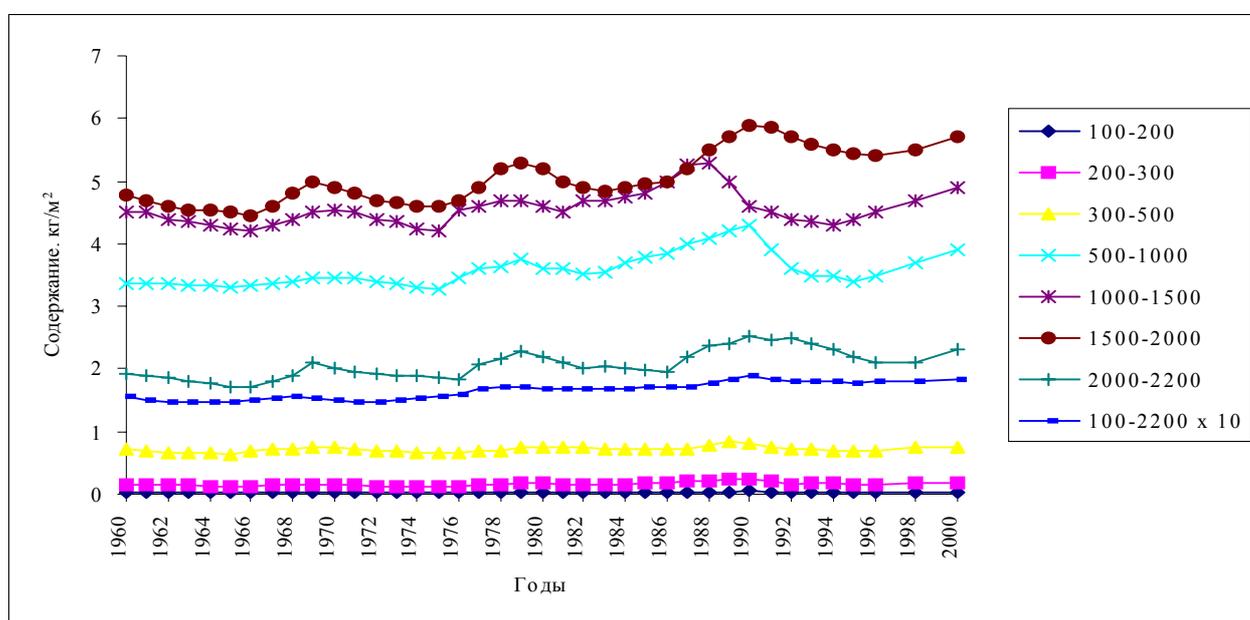


Рис. 2. Многолетняя изменчивость содержания сероводорода (в кг под 1 м²) в различных слоях (100-200, 200-300, 300-500, 500-1000, 1000-1500, 1500-2000, 2000-2200 м) и в столбе воды 100-2200 м Черного моря

Слой 100-200 м. Содержание сероводорода в 1960-1975 гг. было близко к таковому в 1955-1965 гг. [11] и колебалось около среднего значения 25 г·м⁻² (20÷30 г·м⁻²). Начиная с 1976 г. отмечается увеличение содержания сероводорода, достигшее в 1990 г. 40 г·м⁻². В 1924-1926 гг. оно составляло всего лишь 20 г·м⁻². Таким образом, видно увеличение вдвое содержания Н₂S в 1990-х по сравнению с серединой 1920-х годов. Причем, это увеличение происходило снизу, поскольку концентрации сероводорода на глубинах 100 м оставались близкими [1]. Наибольшего роста содержание Н₂S в слое (1,5 г·м⁻²·год⁻¹) достигало в годы аномально

высокой солнечной активности (1969, 1979, 1990 гг.) при средней в 1960-2000 гг. $0,5 \text{ г}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{год}^{-1}$. Эти данные хорошо согласуются с данными С.В. Ильченко и Ю.И. Сорокина [6], согласно которым интенсивность сульфатредукции в слое 100-200 м в 1989 г. увеличилась втрое по сравнению с 1960 г. В основе этой тенденции может лежать возросший за это время уровень первичной продукции [2, 6].

В слое 200-300 м (см. рис.2) тренд роста содержания H_2S в 1960-2000 гг. составил $2 \text{ г}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{год}^{-1}$. Причем, в многолетней изменчивости общего содержания сероводорода имеются два максимума (170 и $200 \text{ г}\cdot\text{м}^{-2}$), приходящиеся на 1969 и 1989-1990 гг. и два минимума (130 и $150 \text{ г}\cdot\text{м}^{-2}$) в 1975 и 1984-1985 гг. По данным [11], среднее по акватории содержание H_2S в этом слое в 1955-1965 гг. равнялось $159 \text{ г}\cdot\text{м}^{-2}$. Изменчивость содержания H_2S в 1960-1990-х годах в центральной глубоководной части моря и на периферии происходило в противофазе: повышение в центральных районах и уменьшение на периферии [9].

В слое 300-500 м среднее по акватории моря содержание H_2S в 1955-1965 гг. составляло $736 \text{ г}\cdot\text{м}^{-2}$ [11]. К 1975 г. оно снизилось до $600 \text{ г}\cdot\text{м}^{-2}$, а к 1990 г. составило $750 \text{ г}\cdot\text{м}^{-2}$.

Таким образом, полученные данные для слоя 300-500 м позволяют сделать вывод о том, что в нем многолетний тренд содержания сероводорода минимален по сравнению с выше и ниже лежащими слоями.

В слое 500-1000 м среднегодовое для всей акватории моря содержание сероводорода колебалось в 1960-2000 гг. от $3,5$ до $4,0 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-2}$. В 1955-1965 гг. оно равнялось $3,4 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-2}$ [11]. Тренд содержания H_2S в слое в 1960-2000 гг. составил $10 \text{ г}\cdot\text{м}^{-2}$.

В слое 1000-1500 м среднегодовое содержание сероводорода в 1955-1965 гг. равнялось $4,5 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-2}$, а в 1960-2000 гг. колебалось от $4,5$ до $4,9 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-2}$ (см. рис. 2). Тренд H_2S в слое в этот период времени составил $12,5 \text{ г}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{год}^{-1}$.

В слое 1500-2000 м среднегодовое содержание H_2S в 1955-1965 гг. равнялось $4,8 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-2}$ [11], а в 1960-2000 гг. колебалось от $4,8$ до $5,7 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-2}$ (см. рис. 2). Тренд общего увеличения содержания сероводорода в слое в рассматриваемый период времени составил $32,1 \text{ г}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{год}^{-1}$.

В слое 2000-2200 м среднегодовое содержание сероводорода в 1955-1965 гг., равнялось $1,92 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-2}$ [11], а в 1960 - 2000 гг., по нашим расчетам

колебалось в пределах $1,92-2,51 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-2}$ с максимумом в 1990 г. Тренд его увеличения в эти годы составил $1,6 \text{ г}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{год}^{-1}$.

Слой 100–2200 м. По нашим расчетам общее содержание сероводорода в столбе воды 100-2200 м под 1 м^2 к началу 1970-х годов снизилось до $14,6 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-2}$ ($15,52 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-2}$ в 1955-1965 гг. [11]), а затем выросло до $18,68 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-2}$ в 1989-1990 гг.; к 1995 г. опять понизилось до $18,06 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-2}$. Согласно рис.2, суммарный тренд увеличения запаса сероводорода за последние 40 лет составил $60 \text{ г}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{год}^{-1}$.

Таким образом, на фоне выявленных средних характеристик временной и пространственной монотонной изменчивости поля сероводорода обнаружены периодические колебания его общего содержания как в отдельных слоях, так и в столбе воды.

За последние 30 лет (см. рис. 2) запас сероводорода в анаэробной зоне возрос на 20%, что свидетельствует об интенсификации динамики его роста [8]. Интенсификацию роста запаса сероводорода в море мы связываем как с естественными (рост интенсивности процесса сульфатредукции по сравнению с 1960 г. [6] в годы повышенной солнечной активности), так и антропогенными факторами. Их роль особенно была значительной в 1980-1990 гг. [2, 4-10].

В таблице представлены среднегодовые концентрации сероводорода и аммония на стандартных горизонтах и их отношение в различные периоды наблюдений.

Среднегодовые концентрации сероводорода и его градиенты в 1990 г. были значительно выше, чем в предшествующий и последующий периоды [7]. Из таблицы следует, что в рассматриваемый период наблюдалось увеличение концентраций аммония на 5-10 % во всем столбе воды. Эти факты свидетельствуют о влиянии антропогенной нагрузки на весь объем моря. Среднегодовая скорость накопления сероводорода в период усиленного антропогенного пресса (А) и повышенной солнечной активности (Е) составила $138 \text{ г}/\text{м}^2$ в год [7]. При уменьшении, а затем стабилизации антропогенной нагрузки и убыли солнечной активности в 1991-1996 гг. происходила убыль сероводорода в количестве $-57 \text{ г}/\text{м}^2$ в год [7].

Таблица

Осредненные по акватории моря концентрации сероводорода (C_1 , μM /л) и аммония (C_2 μM /л) и их отношение (C_1 / C_2) в различные периоды наблюдений

Глубина, м	1960-1965 гг.[11]			1985-1990 гг.			2001 г.		
	C_1	C_2	C_1/C_2	C_1	C_2	C_1/C_2	C_1	C_2	C_1/C_2
100	-	-	-	4	8,0	0,5	5	10,0	0,5
150	0,23	2	0,12	14	12,0	1,17	16	16,0	1,0
200	24	20	1,2	36	20,0	1,8	39,0	28,9	1,35
300	70	35	2,0	84	40,5	2,1	86,0	40,8	2,10
500	139	60	2,32	174	75,0	2,32	180	77,0	2,34
1000	272	80	3,40	309	87,0	3,55	310	87,1	3,56
1500	317	90	3,52	362	94,0	3,85	358	100,0	3,58
2000	344	95	3,62	416	100,0	4,16	409	100,2	4,08

Для средних значений А и Е в 1985-1996 гг. можно записать два уравнения:

$$A + E = 138 \text{ г/м}^2 \text{ в год} \quad (1)$$

$$A - E = -57 \text{ г/м}^2 \text{ в год,} \quad (2)$$

где: А и Е – антропогенная и естественная составляющие многолетней изменчивости содержания сероводорода в море, соответственно.

Следовательно, $A = 40 \text{ г/м}^2 \text{ в год}$; $E = 98 \text{ г/м}^2 \text{ в год}$.

Скорость изменения запаса сероводорода в море (ΔQ , $\text{г/м}^2 \text{ год}$) запишется как:

$$\Delta Q = Q_1 + Q_2 - Q_3, \quad (3)$$

где: Q_1 - скорость образования H_2S за счет микробиологической сульфатредукции, $\text{г/м}^2 \text{ год}$;

Q_2 - скорость поступления H_2S из абиогенных источников, $г/м^2 \cdot год$;

Q_3 - скорость окисления H_2S при его взаимодействии с кислородом, $г/м^2 \cdot год$.

Ежегодная продукция сероводорода в водной толще за счет микробиологической сульфатредукции (Q_1) колеблется в пределах 60-280 $г/м^2$ год [1, 6]. Ее среднее значение в период 1960-1990 гг. равнялась 140 $г/м^2$ год [1].

По экспериментальным данным ИнБЮМ НАНУ [1] в 1988-1989 гг. $Q_1=270$ $г/м^2 \cdot год$, а ИО РАН [6] - 200 $г/м^2$ год. За среднюю величину сульфатредукции принимаем 200 $г/м^2$ год. Такая же величина была получена расчетным путем В.И. Беляевым [3].

Ежегодное окисление сероводорода (Q_3) в зоне взаимодействия его с кислородом по экспериментальным данным [1] равно 130-350 $г/м^2$ год при средней величине 240 $г/м^2$ год [1].

Ежегодное поступление сероводорода (Q_2) из абиогенных источников неизвестно, но по качественным данным (солнечная активность, мощность геотермальных источников на побережье, распределение сульфат-ионов) можно принять – 60-400 $г/м^2$ год (в среднем около 100 $г/м^2$ год) [8, 9]. Следовательно, уравнение (3) может быть записано как:

$$60 \text{ г/м}^2 \text{ год} = 200 \text{ г/м}^2 \text{ год} + Q_2 - 240 \text{ г/м}^2 \text{ год}.$$

Откуда может быть получено: $Q_2 = 100 \text{ г/м}^2 \text{ год}$.

Антропогенная составляющая в 1976-1990 гг., согласно уравнениям (1) и (2) составила 40 $г/м^2$ в год. Такая же цифра (40 $г/м^2$ в 1980-1987 гг.) вытекает из работы [10] для северо-западной части моря.

Авторы работы [2] в 1970 -1980-х гг. отмечают очень резкое (в 5 - 20 раз) возрастание биомассы фитопланктона в северо-западной части Черного моря, связанное с ее эвтрофированием. В период 1986-1991 гг. годовая первичная продукция в центральных районах моря под влиянием процессов эвтрофикации увеличилась до 190 $г С/м^2$ год [2] по сравнению с таковой - 100-120 $г С/м^2$ год в 1960-х гг. [6]. Согласно [7] только прирост первичной продукции в количестве 70-80 $г С$ $м^2/год$ способен продуцировать 38 - 44 $г H_2S/м^2$ в год.

Зная содержание аммония в анаэробной зоне моря, продукцию сероводорода можно вычислить по уравнению сульфатредукции [4]:



Теоретическое отношение концентраций сероводород/аммоний (в $\mu\text{M}/\text{л}$) составляет $53:16 = 3,31$.

Если в верхней части сероводородной зоны на глубинах 100-500 м это соотношение значительно ниже теоретического (см. таблицу) вследствие процессов окисления здесь сероводорода (его недостаток – 40% [4]), то в слое 1000-2000 м оно выше теоретического (3,56 - 4,16 в 1985-2001 гг.). В среднем избыток H_2S составляет 20 % или около 60 г $H_2S/\text{м}^2$ в год, который мы отнесем за счет поступления его из недр Земли.

Исходя из проведенных выше расчетов и литературных данных [1, 7, 8], продукция сероводорода в море в 1980-1990 гг. (300 г $H_2S/\text{м}^2$ в год) превышала его расход на окисление и переход в осадки (240 г $H_2S/\text{м}^2$ в год).

Доминирующую роль в бюджете сероводорода в Черном море (87-96 %) играют естественные факторы: процессы микробиологической сульфатредукции - 200 г $H_2S/\text{м}^2$ в год (>67 %) и поступление из недр Земли - 10-60 г $H_2S/\text{м}^2$ в год (4-20 %). Влияние антропогенных факторов особенно заметно сказалось после 1976 г. – 9-40 г $H_2S/\text{м}^2$ в год (3-13 %) с максимумом в 1990 г.

Выводы

Выявлена тенденция роста запаса сероводорода в Черном море, наиболее сильно проявившаяся в последние десятилетия.

Показан дисбаланс H_2S , происходивший в связи с естественными колебаниями его концентраций и антропогенным прессом 1976 – 1991 гг.

Естественная составляющая многолетней изменчивости среднегодового содержания сероводорода в море в 1976-2001 гг. в 2-3 раза превышала антропогенную.

* *

Проаналізована динаміка вмісту сірководню в Чорному морі за багаторічний період. Виявлена тенденція зростання запасів сірководню, що особливо проявилась в останні десятиріччя. Наведена кількісна оцінка

основних складових балансу H_2S . Показано, що природна складова багаторічної мінливості середньорічного вмісту сірководню в 1976-2000 рр. у 2-3 рази перевищувала антропогенну.

* *

1. Безбородов А.А., Еремеев В.Н. Черное море. Зона взаимодействия аэробных и анаэробных вод. – Севастополь. - 1993. - 298 с.

2. Ведерников В.И., Демидов А.Б. Вертикальное распределение первичной продукции и хлорофила в различные сезоны в глубоководных районах Черного моря // Океанология. -1997.- Т.37, №3. - С. 414-423.

3. Беляев В.И. Моделирование морских систем. - К: Наук. думка, 1987. - 203 с.

4. Коновалов С.К. Субкислородная зона Черного моря: генезис и роль в формировании пространственно-временной изменчивости биогеохимической структуры вод основного пикноклина. Автореф. дисс. ... докт. геогр. наук, 11.00.08. /МГИ НАНУ. - Севастополь, 2002. - 36 с.

5. Гидрометеорология и гидрохимия морей. Том IV. Черное море. Вып.3. Современное состояние загрязнения вод Черного моря. / Губанов В.И., Клименко Н.П., Моница Т.Л. и др. - Севастополь: “Экоси-Гидрофизика”, 1996.- 230 с.

6. Ильченко С.В., Сорокин Ю.И. К оценке образования сероводорода в толще воды Черного моря // Изменчивость экосистемы Черного моря: естественные и антропогенные факторы. - М.: Наука, 1991. - С. 73-77.

7. Кравец В.Н., Губанов В.И. Структура сероводорода в Черном море в условиях усиленного и ослабленного пресса // Экология моря. - 2000. - №51. - С. 91 - 95.

8. Кравец В.Н. Динамика сероводорода в Черном море (1960-1991 гг.) // Тр. Укр НИГМИ. - 1998. - Вып.246. – С. 188 - 193.

9. Рябинин А.И., Кравец В.Н. Современное состояние сероводородной зоны Черного моря (1960–1986 годы). - М.: Гидрометеиздат, 1989.- 230 с.

10. Леин А.Ю., Иванов М.В. Продукция сероводорода в осадках шельфа и баланс сероводорода в Черном море // Микробиология. -1990. - Вып. 5. - Т.59.- С. 921-928.

11. Скопинцев Б.А. Формирование современного химического состава вод Черного моря. - Л.: Гидрометеиздат, 1975.- 336 с.

12. Руководство по морским гидрохимическим исследованиям / Под ред. *С.Г. Орадовского*. - РД 52.10.243-92.-С-П.: Гидрометеоздат, 1993. - С. 54 - 62.