

ПОЛОЖЕНИЕ ВЕРХНЕЙ ГРАНИЦЫ СЕРОВОДОРОДНОЙ ЗОНЫ НАД БРОВКОЙ ШЕЛЬФА КРЫМА

С.И. Кондратьев¹, А.В. Масевич², В.Н. Белокопытов³

^{1–3} *Федеральный исследовательский центр «Морской гидрофизический институт РАН», Севастополь, отдел биогеохимии моря, отдел океанографии*

¹ *Ст. науч. сотр., канд. хим. наук; e-mail: skondratt@mail.ru*

² *Мл. науч. сотр.; e-mail: anna_vidnichuk@mhi-ras.ru*

³ *Зав. отделом океанографии, д-р геогр. наук; e-mail: v.belokopytov@gmail.com*

Целью данной работы является обсуждение и выявление причин, по которым над бровкой шельфа Черного моря происходило поднятие верхней границы сероводородной зоны, наблюдавшееся в 2015–2019 гг. Для гидрохимии Черного моря положение этой границы имеет важнейшее значение, поскольку в случае ее поднятия к поверхности моря грозит экологическая катастрофа. С учетом интенсивного межбассейнового водообмена это может повлиять на состояние экосистем Восточного Средиземноморья и Азовского моря.

В статье обсуждаются особенности положения верхней границы сероводорода, определяемой по изосульфиду 3 мкМ, над бровкой шельфа Крыма, полученные по данным экспедиционных исследований Морского гидрофизического института РАН в 2015–2019 гг. Применимо к западному шельфу Крыма, который является частью северо-западного шельфа Черного моря (СЗШ), положение границы сероводорода на бровке имеет особое значение. Возможное «затекание» сероводорода из глубоководной части моря на северо-западный шельф может еще более усугубить и без того не самое благоприятное экологическое состояние придонных вод шельфа, в которых в теплое время года регулярно возникает гипоксия, в некоторых случаях завершающаяся замором рыбы.

Сравнение осредненных профилей концентрации сероводорода в шкале условной плотности σ_t показало, что профили над южным шельфом Крыма (к востоку от м. Херсонес) незначительно отличаются от профилей для глубоководной части моря, сероводородная зона в этих районах появляется на изопикнической поверхности $\sigma_t = 16,15$ кг/м³. Тогда как на СЗШ Черного моря ее появление происходит несколько выше, на $\sigma_t = 16,06–16,09$ кг/м³. Среди профилей 21 станции, выполненных в 2015–2019 гг. на СЗШ, были выделены три станции, на которых сероводород появился неожиданно высоко на глубине 85–90 м. Причины такого подъема оказались связаны исключительно с динамикой вод в начале декабря 2017 г., поскольку в шкале плотностей эти три станции никак не выделялись. Их профили располагались рядом и пересекались со средним профилем по СЗШ, изосульфида 3 мкМ для них располагалась, как и на большинстве других шельфовых станций, на изопикне $\sigma_t = 16,06–16,09$ кг/м³. Были выделены также пять станций, располагающихся над бровкой шельфа, на которых появление сероводорода происходило выше изопикнической поверхности $\sigma_t = 16,0$ кг/м³. Анализ гидрологической обстановки показал, что эти станции находились на периферии антициклонических круговоротов, что во всех случаях способствовало выносу наверх по склону расположенных ниже сероводородсодержащих вод.

Ключевые слова: шельф Черного моря, вертикальные профили сероводорода, изопикнические поверхности, натурные данные

ВВЕДЕНИЕ

Изучение состояния сероводородной зоны, и прежде всего пространственно-временной изменчивости положения верхней границы сероводорода является одной из основных задач гидрохимии Черного моря. В исследовании сероводородной зоны можно отметить несколько важных моментов, которые качественно улучшили понимание ее состояния.

После открытия существования сероводорода в толще вод Черного моря в 1890 г. [Андрусов, 1890] начался период накопления данных об этой особенности данного меромиктического водоема. В течение десятков лет исследовались глубины появления

сероводорода в различных районах моря, результатом обобщения которых была карта распределения глубин появления сероводорода, предложенная в [Безбородов, Еремеев, 1993]. Наиболее важным положением в исследованиях тех лет было наличие зоны сосуществования («С-зоны») кислорода и сероводорода, пространственная и временная изменчивость которой были предметом исследования многих океанологов.

Важнейшим моментом в изучении гидрохимии Черного моря, показавшим отсутствие одновременного существования в водах кислорода и сероводорода (разумеется, в пределах аналитических возможностей используемых методов определе-

ния) стала экспедиция на R/V Knorr в 1988 г. [Black Sea..., 1991; Murray et al., 1989]. Исследования показали, что в Черном море по мере увеличения глубины содержание кислорода уменьшалось, далее на каком-то отрезке по вертикали становилось меньше минимально определяемой концентрации, после чего по мере дальнейшего погружения появлялся сероводород. То есть в толще вод присутствовал или кислород, или сероводород.

Другим фундаментальным успехом в изучении гидрохимии Черного моря примерно в тот же период стал переход от шкалы глубин к шкале плотности при изучении вертикальных профилей отдельных элементов. Этот переход сейчас кажется очевидным для стратифицированного по плотности водоема, достаточно редким примером которого является Черное море. Оказалось, гораздо легче искать закономерности вертикального распределения гидрохимических элементов в шкалах условной или потенциальной плотности σ_t или σ_θ , а не глубины. Результатом работ [Безбородов, 1990; Codispoti et al., 1991; Murray et al., 1995] и постепенного перехода к шкале плотности стал отказ от «С-зоны», которая постепенно трансформировалась от зоны сосуществования сероводорода и кислорода в так называемую «субкислородную зону» – области с низкими, менее 10 мкМ, концентрациями кислорода на вертикальном профиле этого элемента.

Вертикальная протяженность этой зоны определяется положениями ее верхней и нижней границ. За верхнюю принимают, как правило, изолинию с содержанием кислорода 10 мкМ, за нижнюю (она же является верхней границей появления сероводорода) – изолинию с содержанием сероводорода 3 мкМ [Konovalov, Murray, 2001]. Данные величины были выбраны в конце прошлого века условно, выбор их зависел от надежно определявшихся минимальных концентраций, и по мере развития аналитических возможностей мог быть пересмотрен, но существование «субкислородной зоны» остается неизменным и по данным самых недавних исследований [Stanev et al., 2013; Stanev et al., 2018].

Обобщение данных по состоянию «субкислородной зоны» на всей акватории Черного моря показало, что изосульфида 3 мкМ за последние 60 лет не изменяла своего положения в шкале плотности и при небольших отклонениях находилась на изопикнической поверхности $\sigma_t = 16,1 \text{ кг/м}^3$ (рис. 1), тогда как положение изооксигены 10 мкМ изменялось во времени и пространстве [Konovalov et al., 2001]. В недавней работе по «субкислородной зоне»

Черного моря эти выводы – неизменность положения нижней границы и пространственно-временная изменчивость верхней границы – были распространены и на современный период [Кондратьев, Видничук, 2020; Кондратьев, Видничук, 2018]. Следует подчеркнуть, что данный вывод касается только вертикальных распределений кислорода и сероводорода в шкале плотности и никак не затрагивает вопросов, почему и какие изменения произошли в плотностной структуре Черного моря в последние 20 лет.

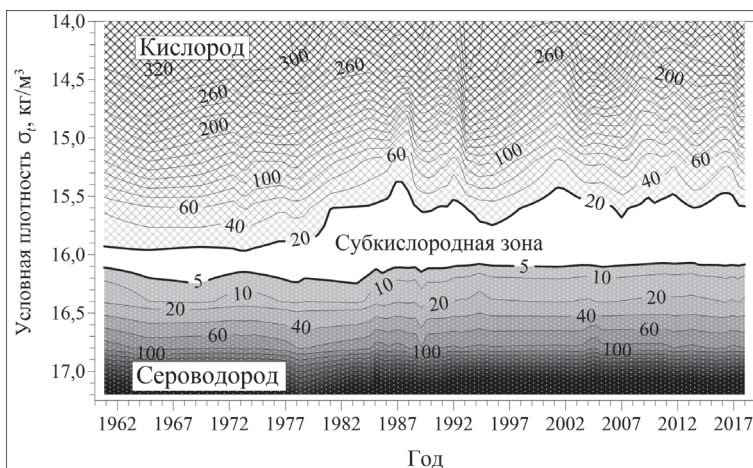


Рис. 1. Распределение кислорода и сероводорода в Черном море по многолетним данным [Кондратьев, Видничук, 2018]

Fig. 1. Vertical distribution of oxygen and hydrogen sulfide in the Black Sea according to multi-year data [Kondratiev, Vidnichuk, 2018]

В 2015–2019 гг. Морской гидрофизический институт выполнил 12 океанографических экспедиций в Черном море в пределах экономической зоны России, в каждой из которых проводился мониторинг состояния субкислородной зоны. Наиболее важные результаты этих натурных исследований для глубоководной части моря были представлены в работе [Кондратьев, Видничук, 2020; Кондратьев, Видничук, 2018], где были отмечены:

- не изменившееся за последние 50 лет положение нижней границы субкислородной зоны на изопикнической поверхности $\sigma_t = 16,15 \text{ кг/м}^3$;

- подтверждена значительная пространственно-временная изменчивость верхней границы субкислородной зоны – изооксигены 10 мкМ.

Кроме изучения глубоководной части Черного моря большое внимание было уделено получению натурных данных о положении нижней границы субкислородной зоны над бровкой шельфа, смыкающего к полуострову Крым. В некоторых случаях было отмечено поднятие этой границы как по шкале глубин, так и по шкале плотности. Анализ особенностей положения этой границы над бровкой шельфа и посвящена данная работа.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Схема расположения гидрохимических станций, выполненных МГИ на бровке шельфа Крыма в 81, 87, 89, 91, 94, 95, 97, 98, 101, 102, 103, 105-м рейсах НИС «Профессор Водяницкий» в 2015–2019 гг., представлена на рис. 2.

Отбор проб для химического анализа производили с помощью кассеты из 12 батометров зондирующего комплекса Seabird – Electronics на глубине

залегания определенных изопикнических поверхностей. Как правило, на шельфе судно по батиметрической карте выводили на глубину 130–150 м, пробы на сероводород отбирали на максимальной глубине (иногда за время дрейфа глубина места значительно изменялась) и далее отбор производился на глубинах залегания изопикн: $\sigma_t = 16,30; 16,20; 16,15; 16,10; 16,05; 16,00; 15,90; 15,80; 15,60$ кг/м³, которые полностью охватывали зону появления сероводорода.

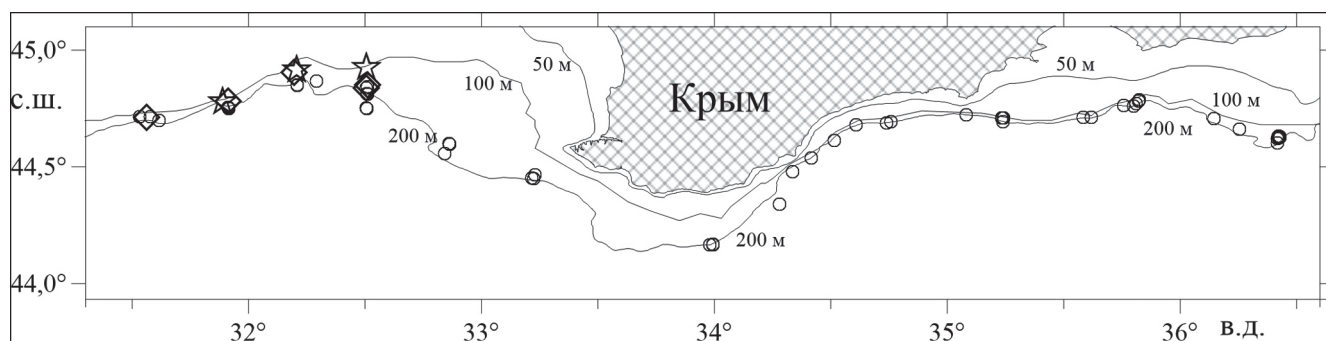


Рис. 2. Расположение гидрохимических станций на кромке шельфа Крыма в рейсах 2015–2019 гг.

Fig. 2. Map of the hydrochemical stations on the Crimea shelf edge in 2015–2019

На станциях глубоководной части Черного моря отбор проб на сероводород производили на большем количестве горизонтов, однако, начиная с изопикны $\sigma_t = 16,30$ кг/м³, отбор шел по ряду изопикн, приведенному выше. Такая схема отбора проб позволяла определить положение верхней границы сероводородной зоны с дискретностью до 0,05 кг/м³, что соответствует дискретности примерно 5 м в шкале глубин.

Содержание сероводорода определяли йодометрическим методом, принимая йодопотребление на изопикне $\sigma_t = 15,8$ кг/м³ за нулевое в соответствии с методикой [Современные методы..., 1992]. За 15 минут до отбора проб мерные 200 мл колбы для фиксации сероводорода продували аргоном.

Расчет скоростей и направления геострофических течений был выполнен по данным зондирования динамическим методом с помощью программы «Гидролог».

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Причины возможного подъема или опускания верхней границы сероводорода над кромкой шельфа. Отдельное внимание в изучении сероводородной зоны Черного моря было привлечено к северо-западному шельфу (СЗШ), на акватории которого, собственно, и образуется большей частью взвешенное органическое вещество, чье разложение впоследствии и приводит к появлению сероводорода.

На СЗШ особо выделяется бровка или край шельфа на глубинах примерно 130–150 м, над которой положение верхней границы сероводорода должно отличаться от глубоководной части моря. Разнонаправленность физических процессов, влияющих на положение верхней границы, создает дополнительные сложности в интерпретации результатов.

Особенности динамики вод вблизи края черноморского шельфа, такие как антициклоническая завихренность течений или опускание вод в придонном экмановском слое вдольберегового течения [Елкин и др., 2017], способствуют заглублению изопикнических поверхностей. Поэтому верхняя и нижняя границы субкислородной зоны над бровкой шельфа должны располагаться глубже, чем в глубоководной части моря. Однако в ряде случаев по экспедиционным данным в шкале плотности наблюдается поднятие или опускание верхней и нижней границ субкислородной зоны, причем в некоторых случаях наблюдаемые перемещения границ совпадают по направленности, а в некоторых – не совпадают.

Наиболее тревожным явлением, связанным с сероводородной зоной в районе СЗШ, является ее поднятие в шкале плотностей, наблюдавшееся ранее [Yakushev et al., 2001; Кондратьев и др., 2007] и в натурных исследованиях МГИ 2015–2019 гг. Существует несколько причин для такого подъема. Одной из них на бровке шельфа могут быть повышенные концентрации опускающегося по склону взвешенного органического вещества (ВОВ).

Если учесть, что в летний период вполне характерным является распространение вод Дуная на восток практически до м. Херсонес [Kubryakov et al., 2018], то образующаяся на СЗШ органическая взвесь не только не в состоянии достичь пролива Босфор, но и в некоторых случаях не выходит за пределы шельфа.

Другой причиной возникновения повышенных концентраций сероводорода в придонных водах шельфа могут быть поровые воды осадков, где содержание сероводорода может быть на несколько порядков выше, чем в придонных водах [Орехова, Коновалов, 2018].

Еще одной причиной такого явления может быть увеличение интенсивности вертикального турбулентного обмена на бровке шельфа. Расчет коэффициента вертикальной турбулентной диффузии по натурным данным для глубоководной части всего Черного моря, сделанный в [Самодуров, Чухарев, 2008; Самодуров и др., 2013], показал, что он достигает своего максимального значения на глубинах около 150 м, т. е. примерно на глубинах появления сероводорода над континентальным склоном.

Возможной причиной увеличения коэффициента турбулентной диффузии над континентальным склоном являются отраженные от склона внутренние волны. Учет этого фактора был проведен в работе [Samodurov, Chukharev, 2017], где на рис. 3 районы повышенного коэффициента диффузии для шельфовых областей Крыма обозначены штриховой линией (именно на этой линии расположены шельфовые станции на схеме, см. рис. 1). Для действия этого фактора требуется, чтобы угол наклона континентального склона имел «благоприятную» величину для отражения внутренних волн, что реализуется в условиях реального рельефа дна.

Чисто биологическое объяснение подъема се-

роводородной зоны на СЗШ было представлено в работах [Luth et al., 1998; Gulin, Stokozov, 2010], где обсуждались вертикальные флуктуации изопикнической поверхности $\sigma_t = 16,2 \text{ кг/м}^3$ на СЗШ между 130 и 165 м в связи с изменчивостью хемоклина. Основное влияние на хемоклин оказывали расположенные на кромке шельфа метановые сипы, над которыми постепенно выросли микробные маты типа кораллов толщиной до 4 м с высокой концентрацией органических соединений, образующихся при окислении метана в матах.

При дальнейшем окислении этих соединений в условиях малых концентраций кислорода последний будет извлекаться из сульфатов, а в результате образовываться сероводород. Образно говоря, на кромке шельфа лежат «кораллы, насыщенные сероводородом». На составленной [Gulin, Stokozov, 2010] карте (рис. 4) представлена «ленточная область» на СЗШ между изобатами 130 и 165 м, имеющая протяженность по горизонтали от 150 до 1100 м (в зависимости от крутизны шельфа), где следует ожидать изменений в положении верхней границы сероводорода.

Еще одной причиной, вполне реальной, но недоступной для объективной оценки, является «шероховатость» дна. Вполне можно представить наличие на кромке шельфа скальных выступов, возле которых изменяется скорость и направленность течений, что приведет к увеличению коэффициента диффузии, далее вертикального обмена с нижележащим слоем сероводорода и подъему нижней границы субкислородной зоны.

Возможно, что наблюдавшийся нами подъем сероводорода в шкале плотности происходит, когда объединяются способствующие такому подъему факторы, однако нельзя исключить вариант, когда действие одного фактора будет заметно больше остальных.

Вертикальные профили сероводорода.

Для выявления особенностей расположения верхней границы сероводорода в исследованных нами районах были выделены шельфовые (глубины не более 200 м) станции (см. рис. 1) и станции в глубоководной части Черного моря с глубинами более 500 м. Предполагая возможные различия в гидрохимии вод СЗШ и шельфа к востоку от м. Херсонес, шельфовые станции были разделены по $33,5^\circ$ в. д., соответственно западнее и восточнее этого меридиана. Для этих трех районов были рассчитаны средние вертикальные профили сероводорода и аппроксимированы ортогональным полиномом (21 станция на СЗШ, 28 на восточном шельфе и 202 в глубоководной части; рис. 5).

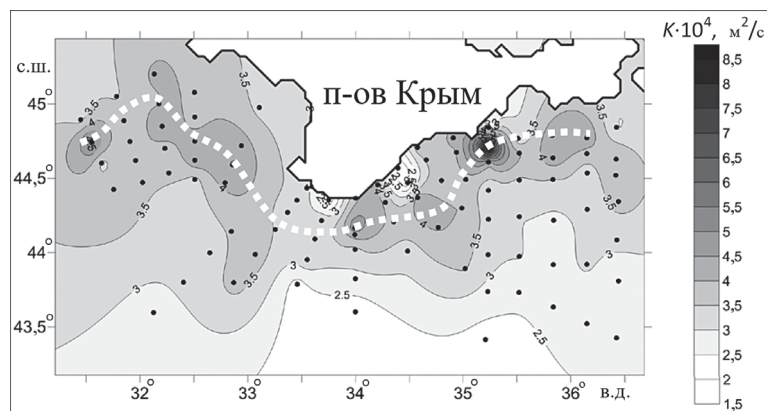


Рис. 3. Распределение коэффициента вертикальной турбулентной диффузии в слое 20–80 м на шельфе Крыма по [Samodurov, Chukharev, 2017]

Fig. 3. Distribution of vertical turbulent diffusion coefficient in the layer of 20–80 m over the Crimea shelf [Samodurov, Chukharev, 2017]

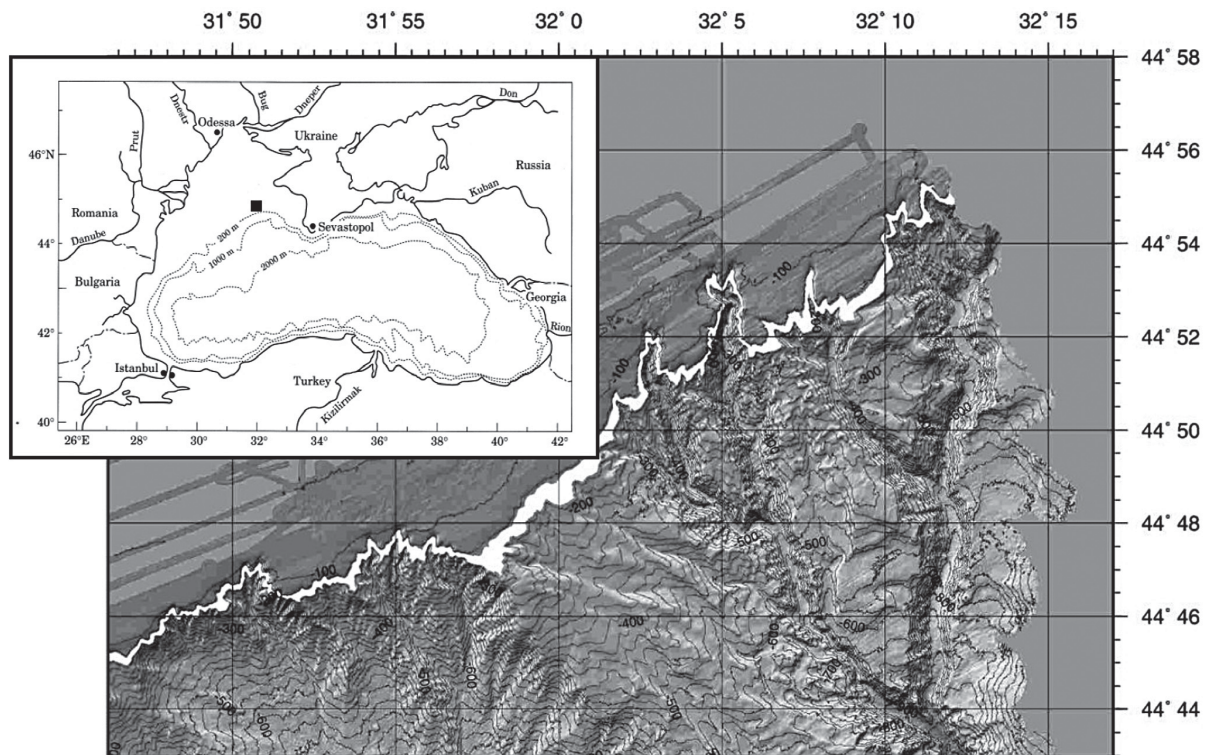


Рис. 4. Область на СЗШ, где на участке морского дна в пределах изобат 130–165 м (выделен белой полосой) располагается зона изменчивости окислительно-восстановительных условий в придонном слое [Gulin, Stokozov, 2010]

Fig. 4. Area in the NWS where the seabed within the isobaths 130–165 m (highlighted with a white stripe) is an area of redox conditions variability in the bottom layer [Gulin, Stokozov, 2010]

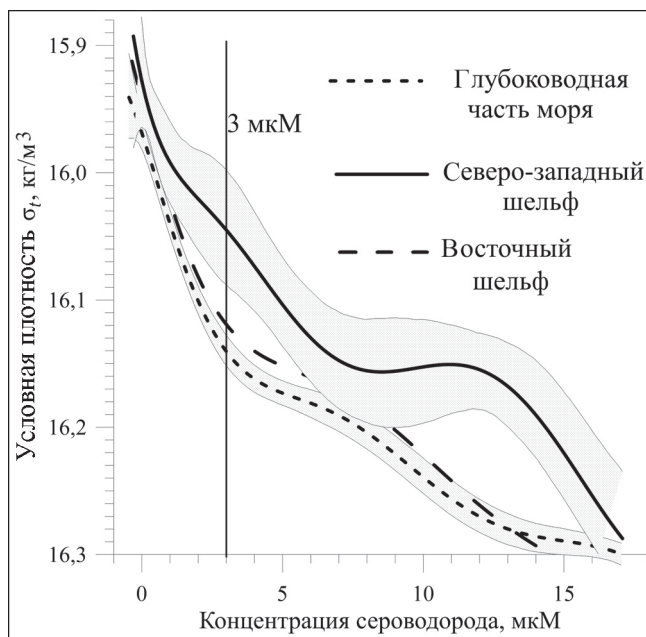


Рис. 5. Осредненные вертикальные профили сероводорода в шкале условной плотности для СЗШ, восточного шельфа Крыма и глубоководной части моря. Закрашенные области обозначают 95%-й доверительный интервал

Fig. 5. Average vertical profiles of hydrogen sulfide in the density scale for the NWS, the Eastern Crimea shelf and the deep sea. Shaded areas represent 95% confidence interval

В шкале глубин все три средних профиля имели сложный характер. Найти характерные отличия между ними не удалось, и в данной работе сравнение этих профилей не приводится. Зато в шкале условных плотностей ясно видно различие вертикальных профилей сероводорода для СЗШ и глубоководной части моря, тогда как профили для «восточного» шельфа Крыма и глубоководной части моря отличаются незначительно (рис. 6). Наиболее важным отличием для профилей является величина условной плотности (или изопикническая поверхность), на которой расположена верхняя граница сероводорода. В глубоководной части моря она располагается на $\sigma_t = 16,15 \text{ кг/м}^3$, на СЗШ на $\sigma_t = 16,05 \text{ кг/м}^3$.

На вертикальных профилях концентраций сероводорода на СЗШ в шкале глубин, представленных на рис. 6А, особое внимание привлекли три станции (выделены звездочками, см. рис. 1), на которых граница сероводорода располагалась значительно выше, чем на всех остальных, на 80–90-метровой глубине. Изменение глубин появления сероводорода на СЗШ вполне обычное явление, в работе [Gulin, Stokozov, 2010] указывается, что размах амплитуды расположения изопикны $\sigma_t = 16,2 \text{ кг/м}^3$ в течение недели может достигать 35 м. Однако подъем сероводородной зоны на СЗШ до глубины 85 м (на таких глубинах следует ожидать появления се-

сероводорода над центром западного циклонического круговорота, а не над континентальным склоном!) по нашим данным был зафиксирован впервые, как правило, верхняя граница сероводорода на шельфе располагалась глубже 100 м [Gulin, Stokozov, 2010].

Причины такого подъема оказались связаны исключительно с динамикой вод в начале декабря 2017 г. (из девяти отмеченных на рис. 6А станций, на которых содержание сероводорода в шкале глубин было явно выше среднего, шесть пришлось на 101-й рейс в декабре 2017 г.). Оказалось, что в шкале плотностей эти три станции (как и остальные, не отмеченные на рисунке) никак не выделялись (см. рис. 6Б). Их профили располагались рядом и пере-

секались со средним профилем по шельфу, изосульфида 3 мкМ для них располагалась, как и на большинстве других шельфовых станций, на изопикне $\sigma_t = 16,06\text{--}16,09 \text{ кг/м}^3$.

Анализ гидрологической структуры вод показал, что причиной поднятия изопикнических поверхностей был циклонический круговорот, образовавшийся на шельфе южнее м. Тарханкут. Возникновение подобных круговоротов над краем шельфа вполне возможно, учитывая сложную динамику вод вокруг Севастопольского антициклона (САЦ), особенно в тот период, когда САЦ начинает перемещаться на юго-запад к м. Калиакра [Попов и др., 2010].

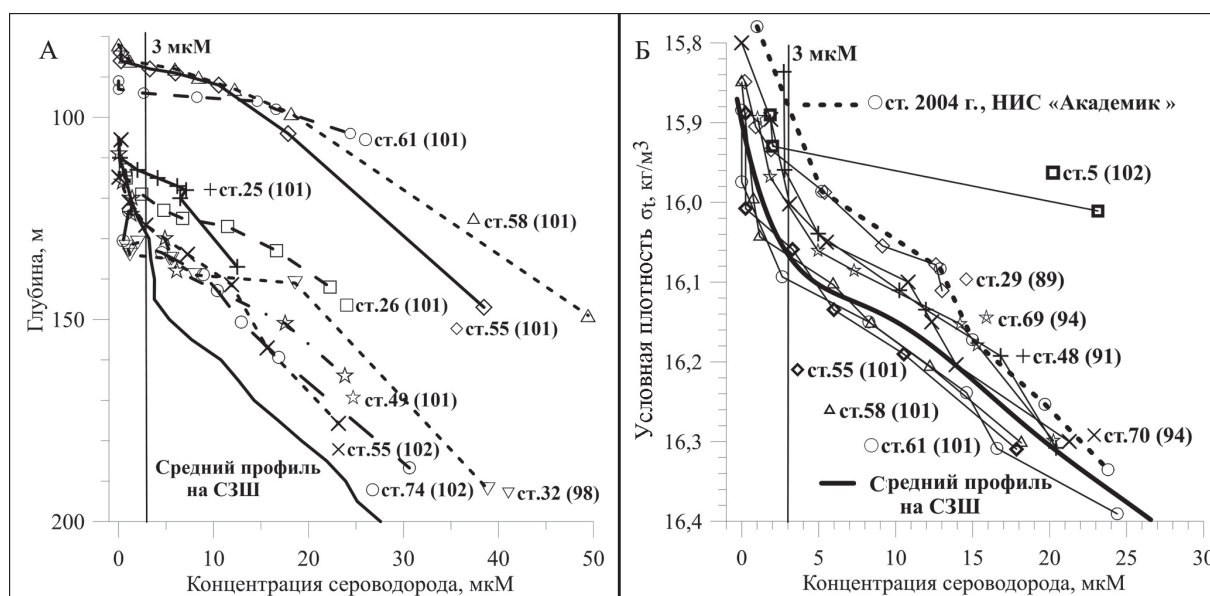


Рис. 6. Вертикальные профили сероводорода, осредненные для СЗШ и для отдельных станций в шкале глубин (А) и условной плотности (Б)

Fig. 6. Vertical profiles of hydrogen sulfide, averaged for NWS and for some stations in scales of depth (A) and density (B)

Более существенным оказалось поднятие на пяти станциях (выполненных в разных рейсах) нижней границы сероводорода в шкале плотностей (см. рис. 6Б). Профили сероводорода в шкале плотности для этих станций явно расположены выше среднего по СЗШ, нижняя граница сероводорода располагается выше $\sigma_t = 16,0 \text{ кг/м}^3$, эти станции выделены ромбами (см. рис. 1). Для сравнения с обсуждаемыми результатами приведен профиль станции с координатами $44,36^\circ \text{ с. ш.}$, $31,0245^\circ \text{ в. д.}$, на которой в мае 2004 г. изосульфида 3 мкМ поднялась в поле плотности до $\sigma_t = 15,88 \text{ кг/м}^3$.

Как было отмечено выше, для такого поднятия возможно несколько причин, из которых мы проанализировали динамику вод в районе этих станций, а именно направление и скорость геострофических течений на глубине появления сероводорода.

Предварительно было оценено влияние рельефа дна на возможное образование вихрей или меандров Основного черноморского течения (ОЧТ) (рис. 7). Следует отметить отсутствие какой-либо закономерности в расположении станций, на которых верхняя граница сероводорода приподнималась в шкале глубин или плотности. Три станции на востоке полигона располагались на относительно покатом склоне на глубинах до 200 м возле двух подводных возвышенностей, остальные – на крутых участках континентального склона. Единственная характерная особенность – сложный рельеф дна, который во всех случаях мог способствовать образованию мелкомасштабных круговоротов того или иного знака вращения при меандрировании струи ОЧТ у континентального склона.

Для большинства станций на бровке СЗШ верхняя граница сероводородной зона располагается на изо-

пикнической поверхности $\sigma_t = 16,05 \text{ кг/м}^3$. Для пяти станций в 2015–2019 гг. было зафиксировано поднятие нижней границы выше изопикны $\sigma_t = 16,0 \text{ кг/м}^3$. Одной из возможных причин такого поднятия является приток вод из открытой части моря по периферии синоптических вихрей, преимущественно антициклонических. В зонах крутых уклонов дна материкового склона в приходящем со стороны моря потоке может возрасти восходящая вертикальная составляющая

скорости, что проявится в виде увеличения солёности и концентрации сероводорода на вышележащих горизонтах. На рис. 8 показаны карты динамической топографии для трех подобных случаев.

Несмотря на то что геострофические расчеты относительно нулевой поверхности 100 м следует считать оценочными, схемы циркуляции в рассматриваемые периоды качественно согласуются с данными спутниковой альтиметрии.

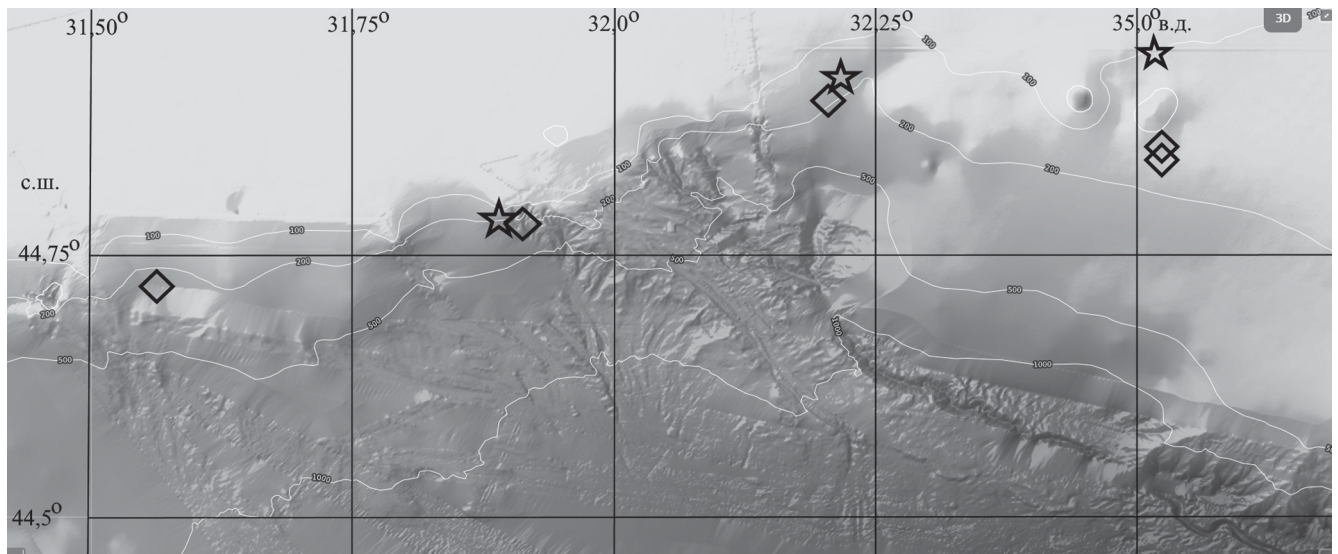


Рис. 7. Рельеф дна в районах станций, для которых верхняя граница сероводорода поднималась до 85–90 м (звездочки) или располагалась выше изопикны $\sigma_t = 16,0 \text{ кг/м}^3$ (ромбы) [Bathymetry, 2019]

Fig. 7. Bottom relief near the stations where the upper boundary of the hydrogen sulfide rose to 85–90 m (asterisks) or was above the isopycnic surface of $\sigma_t = 16,0 \text{ kg/m}^3$ (rhombs) [Bathymetry, 2019]

ВЫВОДЫ

Проанализированы особенности положения верхней границы сероводородной зоны, определяемой по изосульфиде 3 мкМ, на бровке шельфа Крыма и в глубоководной части Черного моря, полученные по данным экспедиционных исследований Морского гидрофизического института РАН в 2015–2019 гг.

Осредненные профили концентрации сероводорода в шкале плотности σ_t над южным шельфом Крыма (к востоку от м. Херсонес) незначительно отличаются от профилей для глубоководной части моря, сероводородная зона в этих районах появляется на изопикнической поверхности $\sigma_t = 16,15 \text{ кг/м}^3$.

На северо-западном шельфе (СЗШ) Черного моря сероводородная зона появляется несколько выше, на $\sigma_t = 16,06\text{--}16,09 \text{ кг/м}^3$.

На трех станциях из 21 выполненной на СЗШ, сероводород появился неожиданно высоко на глу-

бине 85–90 м, что было связано исключительно с динамикой вод в начале декабря 2017 г., поскольку в шкале плотностей эти станции никак не выделялись.

На пяти станциях СЗШ, располагавшихся над бровкой шельфа, появление сероводорода происходило выше изопикнической поверхности $\sigma_t = 16,0 \text{ кг/м}^3$. Эти станции преимущественно находились на периферии антициклонических круговоротов, что способствовало выносу наверх по склону расположенных ниже сероводородсодержащих вод.

Суммируя представленные выводы нужно отметить, что авторам впервые удалось зафиксировать проникновение сероводорода из глубоководной части Черного моря в придонные воды шельфа. Подобное «затекание» неминуемо должно сопровождаться угнетением жизнедеятельности отдельных видов бентосных организмов, что может иметь катастрофические последствия для экологии не только северо-западного шельфа, но и всего Черного моря.

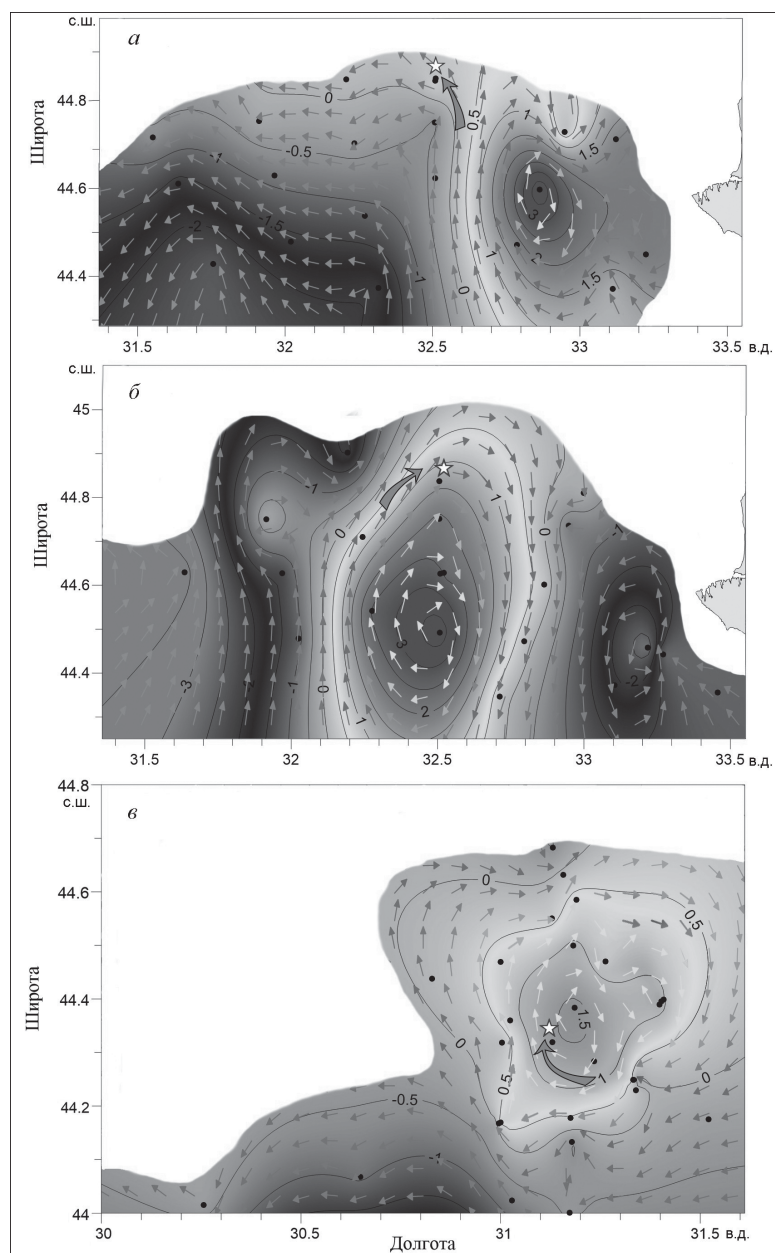


Рис. 8. Аномалии динамической топографии на поверхности моря (дин. см) относительно нулевой поверхности 100 м: А – 102-й рейс НИС «Проф. Водяницкий», 9–14 июня 2018 г.; Б – 89-й рейс НИС «Проф. Водяницкий», 1–16 октября 2016 г.; В – рейс НИС «Академик», 10–18 мая 2004 г.

Звездочками показаны станции, где зафиксированы резкие поднятия верхней границы сероводородной зоны, большими стрелками – движение геострофического потока в направлении к указанным станциям

Fig. 8. Dynamic topography anomalies (dyn.cm) of the sea surface relative to the 100 m: A – 102 cruise RV “Prof. Vodyanitsky”; Б – 89 cruise RV “Prof. Vodyanitsky”, 1–16 October 2016; В – cruise RV “Akademik”, 10–18 May 2004. Asterisks denote locations, where drastic elevations of H_2S upper boundary were revealed. Large arrows show motions of geostrophic flow towards marked stations

Благодарности. Авторы выражают благодарность экипажу НИС «Профессор Водяницкий» за помощь в сборе натурных данных в шельфовых районах Крымского полуострова.

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме АААА-А18-118020790209-9; по темам 0555-2021-0004 «Фундаментальные исследования океанологических процессов, определяющих состояние и эволюцию морской среды под влиянием естественных и антропогенных факторов, на основе методов наблюдения и моделирования» (шифр «Океанологические процессы»), 0555-2021-0005 «Комплексные междисциплинарные исследования океанологических процессов, определяющих функционирование и эволюцию экосистем прибрежных зон Черного и Азовского морей» (шифр «Прибрежные исследования»), а также при финансовой поддержке проекта РФФИ №18-05-80028.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Андрусов Н.И. Предварительный отчет об участии в Черноморской глубоководной экспедиции // Известия Русского географического общества. 1890. Т. 26. Вып. 2. С. 380–409.
- Безбородов А.А. Связь границы сероводородной зоны с плотностной структурой вод в Черном море // Доклады АН УССР. Сер. Б. 1990. № 12. С. 3–7.
- Безбородов А.А., Еремеев В.Н. Черное море. Зона взаимодействия аэробных и анаэробных вод. Севастополь: МГИ АНУ, 1993. 299 с.
- Елкин Д.Н., Зацепин А.Г., Подымов О.И., Островский А.Г. Опускание вод в Экмановском слое, образованном прибрежным даунвеллинговым течением над наклонным дном // Океанология. 2017. Т. 57. № 4. С. 531–537. DOI: 10.7868/S0030157417040025.
- Кондратьев С.И., Видничук А.В. Вертикальное распределение кислорода и сероводорода в Черном море в 2016 г. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 5. География. 2020. № 3. С. 91–99.
- Кондратьев С.И., Видничук А.В. Особенности вертикального распределения кислорода и сероводорода в Черном море по экспедиционным данным Морского гидрофизического института в 1995–2015 годах // Морской гидрофизический журнал. 2018. Т. 34. № 5. С. 422–433. DOI: 10.22449/0233-7584-2018-5-422-433.
- Кондратьев С.И., Романов А.С., Внуков Ю.Л. Особенности распределения гидрохимических характеристик в районе материкового склона северо-западной части Черного моря // Морской гидрофизический журнал. 2007. № 5. С. 96–106.
- Орехова Н.А., Коновалов С.К. Кислород и сероводород в верхнем слое донных отложений Черного моря // Система Черного моря. М.: Научный мир, 2018. С. 542–559. DOI: 10.29006/978-5-91522-473-4.2018.119.
- Попов Ю.И., Матыгин А.С., Украинский В.В., Ломакин Е.П., Малахов И.В. Особенности гидрологической структуры склоновых вод северо-западного шельфа Черного моря в сентябре 2008 г. // Украинский гидрометеорологический журнал. 2010. № 6. С. 217–224.
- Самодуров А.С., Чухарев А.М. Экспериментальная оценка коэффициента вертикального турбулентного обмена в стратифицированном слое Черного моря в окрестности свала глубин // Морской гидрофизический журнал. 2008. № 6. С. 14–24.
- Самодуров А.С., Чухарев А.М., Носова А.В., Глобина Л.В. Интенсификация внутренних волн в зоне сопряжения шельфа и континентального склона как фактор интенсификации вертикального обмена // Фундаментальная и прикладная гидрофизика. 2013. Т. 6. № 2. С. 12–24.
- Современные методы гидрохимических исследований океана / отв. ред. О.К. Бордовский, А.М. Чернякова. М.: Ин-т океанологии им. П.П. Ширшова АН СССР, 1992. 201 с.
- Black Sea Oceanography. Results from the 1988 Black Sea expedition, J.W. Murray (ed.), *Deep-Sea Research*, 1991, vol. 38, Supplement 2, p. S655–S1266.
- 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, vol. 38, no. 2a, p. S691–S710, DOI: 10.1016/S0198-0149(10)80004-4.
- Gulin M.B., Stokozov N.A. Variability of oxic/anoxic conditions over the fields of methane seeps at the NW Black Sea shelf slope, *Marine Ecological Journal*, 2010, vol. 9, no. 2, p. 51–57.
- 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, vol. 31(1-3), p. 217–243, DOI: 10.1016/S0924-7963(01)00054-9.
- Kubryakov A.A., Stanichny S.V., Zatsepin A.G. Interannual variability of Danube waters propagation in summer period of 1992–2015 and its influence on the Black Sea ecosystem, *Journal of Marine Systems*, 2018, vol. 179, p. 10–30, DOI: 10.1016/j.jmarsys.2017.11.001.
- Luth U., Luth C., Stokozov N.A., Gulin M.B. The chemocline rise effect on the North-Western slope of the Black Sea, MEGASEEBS – Methane Gas Seeps Exploration in the Black Sea, U. Luth, C. Luth, H. Thiel (eds.), Hamburg, Berichte aus dem Zentrum fuer Meeres- und Klimaforsch, 1998, p. 59–77.
- Murray J.W., Jannasch H.W., Honjo S., Anderson R.F., Reeburgh W.S., Top Z., Izdar E. Unexpected changes in the oxic/anoxic interface in the Black Sea, *Nature*, 1989, vol. 38(6214), p. 411–413, DOI: 10.1038/338411a0.
- 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*, C.P. Huang, C.R. O'Melia, J.J. Morgan (eds.), Washington, DC, American Chemical Society, 1995, vol. 224, p. 157–176, DOI: 10.1021/ba-1995-0244.ch007.
- Samodurov A.S., Chukharev A.M. Intensity of vertical turbulent exchange in the Black Sea summer pycnocline around the Crimean peninsula, *Journal of Physics: Conference Series*, 2017, vol. 899 022015, p. 1–4, DOI: 10.1088/1742-6596/899/2/022015.
- Stanev E.V., He Y., Grayek S., Boetius A. Oxygen dynamics in the Black Sea as seen by Argo profiling floats, *Geophysical Research Letters*, 2013, vol. 40, p. 3085–3090, DOI: 10.1002/grl.50606.
- Stanev E.V., Poulain P.-M., Grayek S., Johnson K.S., Claustre H., Murray J.W. Understanding the dynamics of the oxic-anoxic interface in the Black Sea, *Geophysical Research Letters*, 2018, vol. 45, p. 1–8, DOI: 10.1002/2017GL076206.
- Yakushev E.V., Besedin D.E., Lukashev Yu.F., Chasovnikov V.K. On the rise of the upper boundary of the anoxic zone in the density field of the Black Sea in 1989–2000, *Oceanology*, 2001, vol. 4, no. 5, p. 654–659.

Электронный ресурс

Bathymetry. Understanding the topography of the European seas, EMODnet, URL: <http://portal.emodnet-bathymetry.eu/> (дата обращения 30.08.2019).

Поступила в редакцию 10.09.2019

После доработки 04.10.2021

Принята к публикации 01.11.2021

POSITION OF THE TOP BOUNDARY OF THE HYDROGEN SULFIDE ZONE OVER THE SHELF EDGE OF THE CRIMEA

S.I. Kondratev¹, A.V. Masevich², V.N. Belokopytov³

¹⁻³ Federal Research Center "Marine Hydrophysical Institute of RAS" (Sevastopol), Department of Marine Biogeochemistry, Department of Oceanography

¹ Senior Scientific Researcher, Ph.D. in Chemistry; e-mail: skondratt@mail.ru

² Junior Scientific Researcher; e-mail: anna_vidnichuk@mhi-ras.ru

³ Head of the Oceanography Department, D.Sc. in Geography; e-mail: v.belokopytov@gmail.com

The purpose of the work is to discuss and identify the reasons of 2015–2019 rise of the upper boundary of the hydrogen sulfide zone above the edge of the Black Sea shelf. The position of the boundary is particularly important for the hydrochemistry of the Black Sea, since its rise to the surface could create a threat of the ecological catastrophe. Taking into account the intensive inter-basin water exchange, this may affect the state of the ecosystems of the Eastern Mediterranean and the Sea of Azov.

The paper discusses the position of the top boundary of hydrogen sulfide, identified by the 3 μM isosulfide, above the edge of the Crimean shelf, according to the data of 2015–2019 expeditionary studies of the Marine Hydrophysical Institute of the Russian Academy of Sciences. The position of the hydrogen sulfide boundary over the edge is of particular importance for the western shelf of Crimea, which is part of the northwestern shelf of the Black Sea (NWS). Probable leakage of hydrogen sulfide from the deeper part of the sea to the northwestern shelf can further aggravate the already less favorable ecological state of the shelf bottom waters, in which hypoxia regularly occurs in the warm season, sometimes culminating in fish kills.

Comparison of the averaged profiles of hydrogen sulfide concentration in terms of the scale of conditional density (σ_t) shows that the profiles over the southern shelf of the Crimea (to the east of the Khersones Cape) differ just slightly from those for the deeper part of the sea; the hydrogen sulfide zone appears on the isopycnic surface of $\sigma_t = 16.15 \text{ kg/m}^3$ in these areas. On the NWS of the Black Sea its occurrence is somewhat higher, i. e. at $\sigma_t = 16.06\text{--}16.09 \text{ kg/m}^3$. Among the profiles of 21 stations surveyed in 2015–2019 on the NWS, three stations were identified at which hydrogen sulfide appeared unexpectedly high at a depth of 85–90 m. The rise is exclusively related to water dynamics in early December 2017, since the stations were not distinguished in any way on the density scale. Their profiles were located side by side and intersected with the average profile along the NWS; like at most other offshore stations, their 3 μM isosulfide was located on the isopycnic surface of $\sigma_t = 16.06\text{--}16.09 \text{ kg/m}^3$. Five stations above the shelf edge were also identified, where the hydrogen sulfide occurred above the isopycnic surface of $\sigma_t = 16.0 \text{ kg/m}^3$. The analysis of hydrological situation showed that these stations were located on the periphery of anticyclonic eddies, which in all cases contributed to the ascent of the hydrogen sulfide-containing bottom water.

Keywords: the Black Sea shelf, vertical profiles of hydrogen sulfide, isopycnic surfaces, field survey data

Acknowledgments. The authors express their gratitude to the crew of the NIS Professor Vodyanitsky for their help in collecting field data within the shelf areas of the Crimean Peninsula.

The work was carried out under the state task on the topic AAAA-A18-118020790209-9; on the topics 0555-2021-0004 Fundamental studies of oceanological processes that determine the state and evolution of the marine environment under the influence of natural and anthropogenic factors, using the methods of observation and modeling (code Oceanological processes) and 0555-2021-0005 Comprehensive interdisciplinary studies of oceanological processes that determine the functioning and evolution of ecosystems in the coastal zones of the Black and Azov seas (code Coastal Research); and financially supported by the Russian Foundation for Basic Research (project no. 18-05-80028).

REFERENCES

- Andrusov N.I. Predvaritel'nyj otchet ob uchastii v Chernomorskoj glubokomernoj ekspedicii [Preliminary report on participation in the Black Sea depth gauge expedition], *Izvestiya Russkogo geograficheskogo obshchestva*, 1890, vol. 26, no. 2, p. 380–409. (In Russian)
- Bezborodov A.A. Svjaz' granicy serovodorodnoj zony s plotnostnoj strukturoj vod v Chernom more [Relation of the boundary of the hydrogen sulfide zone to the density structure of waters in the Black Sea], *Doklady AN USSR*, Ser. B, 1990, vol. 12, p. 3–7. (In Russian)
- Bezborodov A.A., Ereemeev V.N. Chernoe more. Zona vzaimodejstviya ajerobnyh i anajerobnyh vod [Black Sea. The zone of interaction of aerobic and anaerobic waters], Sevastopol, Marine Hydrophysical Institute of the Academy of Sciences of Ukraine Publ., 1993, 299 p. (In Russian)
- Black Sea Oceanography. Results from the 1988 Black Sea expedition, J.W. Murray (ed.), *Deep-Sea Research*, 1991, vol. 38, Supplement 2, p. S655–S1266.
- Codispoti L.A., Friederich G.E., Murray J.W., Sakamoto C.M. Chemical variability in the Black Sea: implica-

- tions of continuous vertical profiles that penetrated the oxic/anoxic interface, *Deep-Sea Research*, 1991, vol. 38, Supplement 2, p. S691–S710, DOI: 10.1016/S0198-0149(10)80004-4.
- Elkin D.N., Zatsepin A.G., Ostrovskii A.G., Podymov O.I. Sinking of Less Dense Water in the Bottom Ekman Layer Formed by a Coastal Downwelling Current Over a Sloping Bottom, *Oceanology*, 2017, vol. 57, no. 4, p. 478–484, DOI: 10.1134/S0001437017040051.
- Gulin M.B., Stokozov N.A. Variability of oxic/anoxic conditions over the fields of methane seeps at the NW Black Sea shelf slope, *Morskoy ekologicheskij zhurnal*, 2010, vol. 9, no. 2, p. 51–57.
- Kondratiev S.I., Romanov A.S., Vnukov Ju.L. Osobennosti raspredelenija gidrohimicheskikh harakteristik v rajone materikovogo sklona severo-zapadnoj chasti Chernogo morja [Features of the distribution of hydrochemical characteristics in the area of the continental slope of the northwestern part of the Black Sea], *Morskoy gidrofizicheskij zhurnal*, 2007, no. 5, p. 96–106. (In Russian)
- Kondratiev S.I., Vidnichuk A.V. Features of the Oxygen and Sulfide Vertical Distribution in the Black Sea Based on the Expedition Data Obtained by Marine Hydrophysical Institute in 1995–2015, *Physical Oceanography*, 2018, vol. 25, no. 5, p. 390–400, DOI: 10.22449/1573-160X-2018-5-390-400.
- Kondratiev S.I., Vidnichuk A.V. Vertikalnoe raspredelenie kisloroda i serovodoroda v Chernom more v 2016 godu [Vertical distribution of oxygen and hydrogen sulphide in the Black Sea in 2016], *Vestn. Mosk. un-ta, Ser. 5. Geogr.*, 2020, no. 3, p. 91–99. (In Russian)
- Konovalov 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, vol. 31(1–3), p. 217–243, DOI: 10.1016/S0924-7963(01)00054-9.
- Kubryakov A.A., Stanichny S.V., Zatsepin A.G. Interannual variability of Danube waters propagation in summer period of 1992–2015 and its influence on the Black Sea ecosystem, *Journal of Marine Systems*, 2018, vol. 179, p. 10–30, DOI: 10.1016/j.jmarsys.2017.11.001.
- Luth U., Luth C., Stokozov N.A., Gulin M.B. The chemocline rise effect on the North-Western slope of the Black Sea, *MEGASEEBS – Methane Gas Seeps Exploration in the Black Sea*, U. Luth, C. Luth, H. Thiel (eds.), Hamburg, Berichte aus dem Zentrum fuer Meeres- und Klimaforsch, 1998, p. 59–77.
- 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*, C.P. Huang, C.R. O'Melia, J.J. Morgan (eds.), Washington DC, American Chemical Society, 1995, vol. 224, p. 157–176, DOI: 10.1021/ba-1995-0244.ch007.
- Murray J.W., Jannasch H.W., Honjo S., Anderson R.F., Reeburgh W.S., Top Z., Izdar E. Unexpected changes in the oxic/anoxic interface in the Black Sea, *Nature*, 1989, vol. 38(6214), p. 411–413, DOI: 10.1038/338411a0.
- Orehova N.A., Konovalov S.K. [Oxygen and hydrogen sulfide in the upper layer of the Black Sea bottom sediments], *Sistema Chernogo morya* [The Black Sea System], Moscow, Scientific World Publ., 2018, p. 542–559, DOI: 10.29006/978-5-91522-473-4.2018.119. (In Russian)
- Popov Ju.I., Matygin A.S., Ukrainskij V.V., Lomakin E.P., Malahov I.V. Osobennosti gidrologicheskoy struktury sklonovykh vod severo-zapadnogo shel'fa Chernogo morja v sentjabre 2008 g. [Specific features of the hydrological structure of sloping waters of the northwestern shelf of the Black Sea in September 2008], *Ukrainskij gidrometeorologicheskij zhurnal*, 2010, no. 6, p. 217–224. (In Russian)
- Samodurov A.S., Chuharev A.M. Eksperimental'naja ocenka koefitsienta vertikal'nogo turbulentnogo obmena v stratifitsirovannom sloe Chernogo morja v okrestnosti svala glubin [Experimental estimation of the coefficient of vertical turbulent exchange in a stratified Black Sea layer in the area of the continental slope], *Morskoy gidrofizicheskij zhurnal*, 2008, no. 6, p. 4–24. (In Russian)
- Samodurov A.S., Chuharev A.M., Nosova A.V., Globina L.V. Intensifikacija vnutrennih voln v zone sopryazhenija shel'fa i kontinental'nogo sklona kak faktor intensifikacii vertikal'nogo obmena [Intensification of internal waves in the interface zone of the shelf and the continental slope as a factor of the vertical exchange intensification], *Fundamental'naja i prikladnaja gidrofizika*, 2013, vol. 6, no. 2, p. 12–24. (In Russian)
- Samodurov A.S., Chuharev A.M. Intensity of vertical turbulent exchange in the Black Sea summer pycnocline around the Crimean peninsula, *Journal of Physics: Conference Series*, 2017, vol. 899 022015, p. 1–4, DOI: 10.1088/1742-6596/899/2/022015.
- Sovremennye metody gidrohimicheskikh issledovanij okeana [Modern methods of hydrochemical studies of the ocean], O.K. Bordovskij, A.M. Chernjakova (eds.), Moscow, Shirshov Institute of Oceanology of the USSR Academy of Sciences Publ., 1992, 201 p. (In Russian)
- Stanev E.V., He Y., Grayek S., Boetius A. Oxygen dynamics in the Black Sea as seen by Argo profiling floats, *Geophysical Research Letters*, 2013, vol. 40, p. 3085–3090, DOI: 10.1002/grl.50606.
- Stanev E.V., Poulain P.-M., Grayek S., Johnson K.S., Claustre H., Murray J.W. Understanding the dynamics of the oxic-anoxic interface in the Black Sea, *Geophysical Research Letters*, 2018, vol. 45, p. 1–8, DOI: 10.1002/2017GL076206.
- Yakushev E.V., Besedin D.E., Lukashev Yu.F., Chasovnikov V.K. On the rise of the upper boundary of the anoxic zone in the density field of the Black Sea in 1989–2000, *Oceanology*, 2001, vol. 4, no. 5, p. 654–659.
- Web source*
Bathymetry. Understanding the topography of the European seas, EMODnet, URL: <http://portal.emodnet-bathymetry.eu/> (access date 30.08.2019).

Received 10.09.2019

Revised 04.10.2021

Accepted 01.11.2021