УДК 551.464.34

С.И. Кондратьев¹, А.В. Видничук²

ВЕРТИКАЛЬНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОРОДА И СЕРОВОДОРОДА В ЧЕРНОМ МОРЕ В 2016 г.

Обсуждается вертикальное распределение кислорода и сероводорода, а также положение границ субкислородной зоны по данным трех экспедиций Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Морской гидрофизический институт РАН» в центральной части Черного моря (в пределах экономической зоны Российской Федерации) в 2016 г. Положение верхней границы субкислородной зоны – изооксигены 10 мкМ – было подвержено сезонным и синоптическим изменениям, вследствие чего толщина субкислородной зоны в центральной части моря изменялась в шкале условной плотности σ_t в пределах 0,25–0,30 кг/м³, что в шкале глубин составляет около 10 м. Положение изосульфиды 3 мкМ, разделяющей субкислородную и сероводородную зоны в центральной части Черного моря, за последние 50 лет не изменилось и соответствует изопикнической поверхности $\sigma_t = 16,10-16,15$ кг/м³. В глубинных водах Черного моря (ниже 1750 м) концентрация сероводорода постепенно увеличивается, что, однако, требует подтверждения натурными измерениями в течение более продолжительного периода времени.

Ключевые слова: изопикнические поверхности, субкислородная зона, сероводородная зона, Черное море

Введение. Вертикальная стратификация вод Черного моря отличается наличием хорошо вентилируемого поверхностного слоя толщиной 100 м, относительно опресненного речным стоком и отделенного постоянно существующим галоклином от глубинных вод, имеющих водообмен с солеными средиземноморскими водными массами. Под галоклином формируется хемоклин, в котором с увеличением глубины происходит быстрое уменьшение содержания кислорода и после его исчезновения начинается рост концентрации сероводорода. В настоящее время Черное море является самым большим резервуаром сероводорода в мире.

В представлениях о гидрохимической структуре вод Черного моря до 1990-х годов постоянно обсуждались особенности слоя сосуществования или пограничного «С-слоя», в котором одновременно присутствовали кислород и сероводород [Фащук и др., 1987]. Однако постепенное совершенствование методики определения кислорода в водах, где возможно присутствие сероводорода, показало, что в данных, полученных до 1990 года, содержание малых концентраций кислорода может быть завышено [Безбородов, Новоселов, 1989].

Впервые отсутствие «С-слоя» обнаружили в экспедиции *R/V Knorr* в 1988 г. [Murray, Izdar 1989; Black Sea Oceanography, 1991]. Дальнейшими работами этот результат был подтвержден, и в вертикальной структуре вод Черного моря был выделен слой с предельно низкой концентрацией кислорода и его малым вертикальным градиентом, получивший название «субкислородного». Ни адвективный, ни диффузионный механизмы перемешивания не способны обеспечить достаточное поступление кислорода из поверхностных вод, способное компенсировать поток сероводорода из анаэробной зоны моря [Еремеев, Коновалов, 2006].

Примерно в это же время при исследовании гидрохимической структуры вод Черного моря и особенностей ее динамики для более логичной и простой интерпретации данных начали использовать шкалы условных плотностей [Безбородов, 1990; Виноградов, Налбандов, 1990; Codispoti et al., 1991]. В настоящее время шкалу условной плотности, часто обозначая ее просто как «о.» или «Sigma-t», используют для описания вертикального распределения кислорода и сероводорода [Murray et al., 1995; Еремеев и др., 1996; Konovalov, Murray, 2001; Якушев и др., 2002; Сапожников, Сапожников, 2002]. Такой подход позволяет сгладить влияние динамики вод при интерпретации вертикальных распределений гидрохимических элементов. К примеру, верхняя граница сероводорода в шкале условной плотности для всего Черного моря будет располагаться в узком интервале условных плотностей $\sigma_t = 0, 1-$ 0,2 кг/м3, а в шкале глубин различие в положении этой границы могут достигать почти 100 м в зависимости от того, находитесь вы в центре циклонического круговорота или над континентальным склоном

Последующее развитие представлений о причинах возникновения субкислородной зоны и изменении положения ее границ показало, что нижняя граница (или граница появления сероводорода) в течение многих лет располагается на изопикне $\sigma_t = 16,1-16,15$ кг/м³, а причиной этого является

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Морской гидрофизический институт РАН» (г. Севастополь), ст. науч. с., канд. хим. н.; *e-mail*: skondratt@mail.ru

² Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Морской гидрофизический институт РАН» (г. Севастополь), ст. инженер, аспирант; *e-mail*: anna_vidnichuk@mhi-ras.ru

окисление сероводорода за счет кислорода, поступающего с водами из Мраморного моря [Еремеев, Коновалов, 2006]. Эту границу в начале XXI в. связывали с концентрацией сероводорода 3-5 мкМ, сейчас определение точности ее положения возросло до 0,5 мкМ [Stanev et al., 2017; Stanev et al., 2018]. Кислород, поступающий из поверхностных вод Черного моря, расходуется в основном на окисление оседающего взвешенного органического вещества. Верхняя граница субкислородной зоны ранее была приурочена к концентрации кислорода 10-20 мкМ, в настоящее время определение точности ее положения возросло до 0,7 мкМ [Stanev et al., 2018]. За последние 50 лет в зависимости от динамики вод эта граница изменяет свое положение в пределах 15,5-15,9 кг/м³ [Еремеев, Коновалов, 2006].

Важнейший вопрос состоит именно в том, на каких изопикнах находятся границы субкислородной зоны в настоящее время и каковы перспективы их изменения в будущем. Если границы будут подниматься или зона начнет сужаться, то в перспективе это может грозить неминуемой экологической катастрофой. Именно поэтому анализ их положения в Черном море регулярно выполнялся при проведении экспедиций Морского гидрофизического института (МГИ).

Интенсивные натурные исследования Черного моря МГИ в советский период завершились весной 1995 г. 33-м рейсом НИС «Профессор Колесников» [Еремеева и др., 1995]. В мае 2004 г. после десятилетнего перерыва МГИ участвовал в рейсе болгарского НИС «Академик» в районе Севастопольского антициклона (АЦ) [Кондратьев и др., 2007], и далее в кратковременных эпизодических экспедициях в районе Северо-Западного шельфа (СЗШ) на судах, не позволявших работать в глубоководной части моря. После перехода МГИ в РАН и возобновления экспедиционных исследований на крупнотоннажных НИС осенью 2015 г. в районе «векового» разреза м. Херсонес – пролив Босфор была проведена совместная экспедиция с Институтом океанологии (г. Москва), результаты которой послужили импульсом к обобщению данных разрозненных выходов МГИ в море в период 1995–2015 гг. [Кондратьев, Видничук, 2018].

В 2016 г. на НИС «Профессор Водяницкий» Морским гидрофизическим институтом в сотрудничестве с ИМБИ, ИО и ТОИ были выполнены 3 экспедиции в глубоководной части Черного моря в пределах экономической зоны России. В предлагаемой работе обсуждается вертикальное распределение кислорода и сероводорода в северной части Черного моря, зафиксированное измерениями в этих рейсах.

Материалы и методы. Схема расположения станций гидрохимических наблюдений, выполненных МГИ в 2016 г., представлена на рис. 1. Отбор проб для химического анализа производился с помощью кассеты из 12 батометров зондирующего комплекca «Seabird – Electronics», расположенных на глубинах определенных изопикнических поверхностей. Как правило, пробу на сероводород отбирали на максимальной глубине и далее по изопикническим поверхностям: σ₁ = 16,30; 16,20; 16,15; 16,10; 16,05; 16,00; 15,90; 15,80; 15,60; 15,40 и 15,20 кг/м³, которые полностью охватывали субкислородную зону. На 5 станциях отбор проб на сероводород и кислород производился на 37 горизонтах: максимальной глубине погружения зонда (по техническим причинам она не превышала 2000 м), далее через 100 м и по ряду изопикн, приведенному выше.

Такая схема отбора проб позволяла определить положение верхних границ промежуточного субкислородного слоя и сероводородной зоны, а также определить толщину субкислородного слоя с дискрет-



Рис. 1. Схема станций измерения вертикальных профилей H₂S и O₂ в 2016 г.: 1 – июль 2016 г.; 2 – октябрь 2016 г.; 3 – ноябрь 2016 г. Крупными символами отмечены станции, на которых пробы отбирали на 37 горизонтах, сплошными линиями выделены разрезы мыс Херсонес – пролив Босфор и широтный разрез по 43,5°с. ш.

Fig. 1. Schematic map of measurement stations for H_2S and O_2 vertical profiles in 2016: 1 – July 2016; 2 – October 2016; 3 – November 2016; large symbols mark the stations where samples were taken at 37 levels, solid lines show the Cape Chersonese – Bosphorus Strait transect and the latitudinal transect along 43,5°N

ностью до 0,05 ед. σ_t , что соответствует точности примерно 5 м.

Содержание сероводорода определялось йодометрическим методом, принимая йодопотребление на изопикне $\sigma_t = 15,8 \text{ кг/м}^3$ за нулевое, концентрация кислорода – методом Винклера, модифицированным в части отбора проб с низким содержанием кислорода в соответствии с методикой [Методы ..., 1978]. В обоих случаях за 15 минут до отбора проб мерные 200 мл колбы и кислородные склянки с узким горлом продували аргоном.

Обсуждение результатов. Вертикальные профили кислорода и сероводорода. На рис. 2 представлены вертикальные распределения кислорода и сероводорода в шкале условной плотности во всей толще вод и более детально между изопикническими поверхностями $\sigma_t = 15,4-16,3$ кг/м³, где располагается субкислородная зона, верхняя граница которой проходит по изооксигене 10 мкМ (в некоторых работах 20 мкМ), а нижняя по изосульфиде 3 мкМ (в некоторых работах 5 мкМ).

На вертикальных профилях кислорода (см. рис. 2 А) в июле на изопикне около $\sigma_t = 13,5$ кг/м³ (глубина 20–30 м) наблюдался явный подповерхностный максимум содержания кислорода с максимальными концентрациями более 350 мкМ. В октябре этот максимум был заметно меньше (310–320 мкМ), а в ноябре практически исчез. Во всех съемках уменьшение содержания кислорода (начало оксиклина) фиксировалось на изопикне $\sigma_t = 14,0$ кг/м³.

Изооксигена 10 мкМ в июле проходила примерно по изопикне $\sigma_t = 15,7$ кг/м³, в октябре и ноябре приподнялась до изопикны $\sigma_t = 15,6$ кг/м³ (см. рис. 2 Б). Пробы на кислород отбирались на изопикнах $\sigma_t = 16,3 \text{ кг/м}^3 \text{ и } 16,2 \text{ кг/м}^3$, но во всех случаях содержание кислорода было нулевым, поэтому на рис. 2 Б эти результаты не приводятся.

На изопикне $\sigma_t = 16,15$ кг/м³ концентрация кислорода 1–2 мкМ была зафиксирована только в нескольких случаях, тогда как на изопикнах $\sigma_t = 16,1$ кг/м³ и 16,0 кг/м³ кислород присутствовал всегда, но в концентрациях, не превышавших 3 мкМ. Если учесть, что при фиксации пробы в нее с реактивами вносится около 2 мкМ кислорода [Carpenter, 1965] (на рис. 2 Б приведены расчетные концентрации кислорода без вычета упомянутых 2 мкМ), то следует заключить, что полное исчезновение кислорода в 2016 г. происходило в пределах изопикн $\sigma_t = 16,0-16,1$ кг/м³.

Исследования 2004–2015 гг. в районе Северо-Западного шельфа Черного моря показали, что в зоне перехода шельфа в континентальный склон, изосульфида 3 мкМ располагалась в шкале относительной плотности несколько выше, чем в глубоководной части моря (ГЧМ), максимальное поднятие $\sigma_t = 15,88$ кг/м³ было зафиксировано в 2004 г. [Кондратьев и др., 2007]. Данные 2016 г. качественно подтверждают эти наблюдения, во всех экспедициях на свале глубин СЗШ на нескольких станциях изосульфида 3 мкМ располагалась выше по сравнению с глубоководной частью моря, но заметно ниже уровня 2004 г. (табл. 1).

Расположение субкислородной зоны Черного моря в 2016 г. Более наглядно конфигурацию и размеры субкислородной зоны следует определять по вертикальному распределению кислорода и сероводорода на отдельных разрезах. Во всех съемках



Концентрация кислорода и сероводорода в мкМ

Рис. 2. Вертикальные профили кислорода и сероводорода в шкале условной плотности во всей толще вод (А) и в субкислородной зоне (Б) Черного моря в 2016 г.

Fig. 2. Vertical profiles of oxygen and hydrogen sulfide in sigma-t scale throughout the water column (A) and in the suboxic zone (Б) of the Black Sea in 2016



Рис. 3. Вертикальное распределение кислорода и сероводорода в мкМ в шкале условной плотности (А, В, Д, Ж) и в шкале глубин (Б, Г, Е, З) на разрезе мыс Херсонес – пролив Босфор в ноябре 2015 г. (А, Б), в июле (В, Г), октябре (Д, Е), ноябре (Ж, З) 2016 г.

Fig. 3. Vertical distribution of oxygen and hydrogen sulfide (μM) in sigma-t scale (A, B, Д, Ж) and in the depth scale (B, Γ, E, 3) along the Cape Chersonese – Bosporus Strait transect in November 2015 (A, Б), and in July 2016 (B, Γ), October 2016 (Д, E) and November 2016 (Ж, 3)

Глубина расположения изосульфиды 3 мкМ в шкале условной плотности в 2016 г.

Месяц	СЗШ	ГЧМ	Количество станций
Июль	16,05	16,10	3
Октябрь	16,00–16,05	16,10	4
Ноябрь	16,10	16,20*	4

* – не было отбора на $\sigma_t = 16,15 \text{ кг/м}^3$.

наибольшее внимание уделялось «вековому» разрезу м. Херсонес – пролив Босфор, на котором удавалось получать натурные данные в период ограниченной экспедиционной деятельности МГИ [Кондратьев, Видничук, 2018].

Положение верхней границы субкислородной зоны определяется процессом расходования кислорода на минерализацию оседающего органического вещества и, в конечном счете, зависит от диффузии кислорода из холодного промежуточного слоя (ХПС). Положение нижней – взаимодействием образующегося в глубинах Черного моря сероводорода с кислородом вод Мраморного моря, поступающих из пролива Босфор [Konovalov, Murray, 2001]. При этом вертикальный поток черноморского кислорода обеспечивает окисление лишь незначительной части сероводорода.

Два различных биогеохимических процесса поразному влияют на миграцию верхней и нижней границ. Положение изосульфиды 3 мкМ за последние 50 лет остается относительно стабильным, тогда как изооксигена 10 мкМ подвержена синоптическим и сезонным изменениям [Konovalov, Murray, 2001; Кондратьев, Видничук, 2018]. Полученные нами в 2015–2016 гг. данные подтверждают это заключение.

Так, на разрезе м. Херсонес – пролив Босфор (рис. 3 А, В, Д, Ж) положение нижней границы субкислородной зоны, т. е. изосульфиды 3 мкМ, в шкале условной плотности практически одинаково (в пределах изопикн $\sigma_t = 16,10-16,15$ кг/м³). Не столь подробная съемка разреза в ноябре 2016 г. вызывает некоторое сомнение: только на одной станции изосульфида 3 мкМ поднялась до $\sigma_t = 15,95$ кг/м³, на остальных она находилась явно ниже $\sigma_t = 16,05$ кг/м³. В тех же пределах нижняя граница субкислородной зоны располагалась и по многолетним данным, приводимым в [Konovalov, Murray, 2001].

Примерно на тех же изопикнах располагается изосульфида 3 мкМ в районах Черного моря к востоку и западу от «векового» разреза м. Херсонес – Босфор по современным литературным данным: на северо-востоке на $\sigma_t = 16,12-16,15$ кг/м³, на юго-западе $\sigma_t = 16,10-16,20$ кг/м³ [Пахомова и др., 2009].

Положение изосульфиды 3 мкМ в шкале глубин изменяется гораздо значительнее (см. рис. 3 Б, Г, Е, З и рис. 4 Б, Г), в соответствии с особенностями гидрологической (плотностной) структуры вод. В данной работе этот вопрос отдельно не обсуждается, а рисунки приводятся только как доказательства сложностей, которые возникают при использовании шкалы глубин для интерпретации вертикальных распределений гидрохимических элементов в водах Черного моря.

Изооксигена 10 мкМ в ноябре 2015 г. на всем разрезе находилась на изопикнах $\sigma_t = 15,4-15,5$ кг/м³; в июле осталась на уровне $\sigma_t = 15,4$ кг/м³ в мористой части разреза, но опустилась до $\sigma_t = 15,65$ кг/м³ в шельфовой зоне; к октябрю она опустилась до уровня $\sigma_t = 15,6$ кг/м³ и в мористой части. В ноябре процесс заглубления изооксигены 10 мкМ завершился на изопикне $\sigma_t = 15,7$ кг/м³. Здесь четко наблюдается ее сезонный ход. Однако положение верхней границы явно различалось во время двух ноябрьских съемок: в 2015 г. она находилась на $\sigma_t = 15,45$ кг/м³, в 2016 г. – на $\sigma_t = 15,7$ кг/м³, что свидетельствует о ее подверженности синоптическим изменениям.

Представленные на рис. 3 распределения не дают возможности однозначно оценить происходит ли «наползание» сероводородной зоны на континентальный склон, как это было отмечено в [Кондратьев и др., 2007]. В июле изосульфида 3 мкМ явно приподнималась в шкале условной плотности по мере приближения к шельфу, однако в октябре и ноябре она располагалась ниже, чем в центральной части моря. Возможно этот район расположен достаточно далеко от СЗШ, чтобы в нем проявлялись особенности, обнаруженные на шельфе в [Кондратьев и др., 2007].

Относительная устойчивость нижней и миграция верхней границы субкислородной зоны проявились и на широтном разрезе по 43,5°с. ш., выполненном по 4 станциям в июле и октябре 2016 г. (см. рис. 4 А, В). Здесь, в центральной части моря, находящейся за пределами влияния шельфовых вод и Основного Черноморского течения (ОЧТ), следовало ожидать только сезонных изменений положения субкислородной зоны в шкале условной плотности. Изосульфида 3 мкМ и изооксигена 10 мкМ за 4 месяца между съемками практически не изменили своего положения (см. рис. 4 А, В). В шкале глубин (см. рис. 4 Б, Г) изооксигена 10 мкМ во время обеих съемок находилась на глубине примерно 80 м, поднимаясь до 70 м в центре разреза в октябре, а изосульфида 3 мкМ располагалась в интервале глубин 90-120 м, приподнимаясь в центре разрезов и опускаясь по краям, что подтверждает выводы [Безбородов, Еремеев, 1993].

Вертикальное распределение сероводорода на больших глубинах. За последние 50 лет произошло заметное увеличение концентрации сероводорода в глубоководной части моря [Konovalov, Murray, 2001; Коновалов, Еремеев, 2012; Konovalov et al., 2005].



Рис. 4. Вертикальное распределение кислорода и сероводорода в мкМ в шкале условной плотности (A, B) и в шкале глубин (Б, Г) на широтном разрезе по 43,5°с.ш. в июле (A, Б) и октябре (B, Г) 2016 г.

Fig. 4. Vertical distribution of oxygen and hydrogen sulfide (μ M) in sigma-t scale (A, B) and in the depth scale (B, Γ) along the 43,5 N transect in July 2016 (A, B) and October 2016 (B, Γ)

Известно, что на глубинах более 1700 м практически отсутствуют вертикальные градиенты солености, температуры воды и концентрации сероводорода [Иванов, Белокопытов, 2011], что подтверждается проведенными в ходе экспедиций измерениями (рис. 5), позволившими рассчитать среднюю концентрацию сероводорода и определить пределы ее изменения, приведенные в табл. 2. Определенные нами концентрации сероводорода находились на уровне 380–390 мкМ, что совпадает с результатами работ [Коновалов, Еремеев, 2012; Murray et al., 2007], тогда как величины более 465 мкМ, приводимые в [Hiscock, Millero, 2006] кажутся нам несколько завышенными.

Сравнение концентрации сероводорода во время ноябрьских съемок в 2013–2015 г. (378 мкМ) и в 2016 г. (387 мкМ) позволяют сделать предположение о его увеличении в придонных водах Черного моря. Статистическая обработка массивов ноября 2013 г. и 2016 г. показала достоверные различия (α =0,05), соответствующие примерно 3% повышению содержания сероводорода в глубинных водах за три года.

Выводы:

– верхняя граница сероводородной зоны, определяемая по изосульфиде 3 мкМ, в центральной части Черного моря располагается на изопикне $\sigma_t = 16,10-16,15 \text{ кг/м}^3$; – положение верхней границы субкислородной зоны – изооксигены 10 мкМ – подвержено сезонным



Рис. 5. Вертикальное распределение сероводорода в центральной части Черного моря в 2016 г. в шкалах условной плотности (нижняя линия) и глубины (верхняя линия)

Fig. 5. Vertical distribution of hydrogen sulphide in sigma-t scale (the bottom line) and in the depth scale (the upper line) in the central part of the Black Sea in 2016

Период	Число измерений	Минимум	Максимум	Среднее	σ
2013 г. ноябрь	43*	373,3	382,2	378,1	1,9
2015 г. ноябрь	12	375,0	384,0	378,8	2,6
2016 г. июль	31	378,7	391,2	383,7	3,5
2016 г. октябрь	9	382,2	385,0	383,7	0,9
2016 г. ноябрь	7	385,1	389,9	386,6	1,7

Концентрации сероводорода в мкМ на глубинах в интервале 1750-2000 м в 2013-2016 гг.

* – данные рейса Maria S Merian в ноябре 2013 г.

и синоптическим изменениям, вследствие чего толщина субкислородной зоны в центральной части моря может изменяться в шкале условной плотности σ_t в пределах 0,25–0,30 кг/м³, что в шкале глубин составляет около 10 м; концентрация сероводорода в глубинных водах Черного моря (ниже 1750 м) постепенно увеличивается. Однако данный вывод требует подтверждения экспедиционными измерениями в течение более продолжительного периода времени.

Благодарности. Работа выполнена в рамках государственного задания по теме № 0827-2018-0003 «Фундаментальные исследования океанологических процессов, определяющих состояние и эволюцию морской среды под влиянием естественных и антропогенных факторов, на основе методов наблюдения и моделирования» («Океанологические процессы»).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

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. ВИНИТИ, 1989. № 6773-В 89. 18 с.

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

Безбородов А.А., Еремеев В.Н. Черное море. Зона взаимодействия аэробных и анаэробных вод // Морской гидрофизический институт. Севастополь, 1993. 299 с.

Виноградов М.Е., Налбандов Ю.Р. Влияние изменения плотности воды на распределение физических, химических и биологических характеристик экосистемы Черного моря // Океанология. 1990. Т. 30. № 5. С. 769–777.

Еремеев В.Н., Коновалов С.К. К вопросу о формировании бюджета и закономерностях распределения кислорода и сероводорода в водах Черного моря // Морський екологічний журнал. 2006. Т. V. № 3. С. 5–29.

Еремеев В.Н., Коновалов С.К., Романов А.С. Исследование формирования вертикальной структуры полей биогенных элементов в водах Черного моря методом пространственного изопикнического анализа // Морской гидрофизический журнал. 1996. № 6. С. 23–38.

Еремеева Л.В., Романов А.С., Овсяный Е.И. и др. Гидрохимические исследования в 33-м рейсе научно-исследовательского судна «Профессор Колесников». Севастополь, 1995. 42 с. (Препринт / НАН Украины. МГИ).

Иванов В.А., Белокопытов В.Н. Океанография Черного моря. Севастополь: ЭКОСИ-Гидрофизика, 2011. 210 с.

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. Коновалов С.К., Еремеев В.Н. Региональные особенности, устойчивость и эволюция биогеохимической структуры вод Черного моря // Устойчивость и эволюция океанологических характеристик экосистемы Черного моря / Под ред. Еремеева В.Н., Коновалова С.К. ISBN: 978-966-02-6508-0. Севастополь: ЭКО-СИ-Гидрофизика, 2012. С. 273–299.

Методы гидрохимических исследований океана / Под ред. О.К. Бордовского. М.: Наука, 1978. 267 с.

Пахомова С., Виноградова Е., Штерева Г., Костылева А. Изменчивость гидрохимической структуры редокс-слоя Черного моря // Геология морей и океанов: материалы XVIII международной научной конференции по морской геологии. 2009. Т. 4. 122 с.

Сапожников В.В., Сапожников М.В. Вертикальное распределение и оценка максимальных концентраций основных биогенных элементов в Черном море // Океанология. 2002. Т. 42. № 6. С. 831–837.

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.

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 / Под ред. А.Г. Зацепина, М.В. Флинта. М.: Наука, 2002. С. 119–132.

Carpenter J.H. The Chesapeake Bay Institute Technique for the Winkler Dissolved Oxygen Method. *Limnology and Oceanography*, 1965, no. 10, p. 141–143.

Codispoti L.A., Friederich G.E., Murray J.W., Sakamoto CM. 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. 691–710.

Hiscock W.T., Millero F.J. Alkalinity of the anoxic waters in the Western Black Sea. *Deep Sea Research*, Part II: Topical Studies in Oceanography, 2006, vol. 53, Is. 17–19, p. 1787–1801.

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, no. 1–3, p. 217–243.

Таблица 2

Konovalov S.K., Murray J.W., Luther G.W. Basic Processes of the Black Sea Biogeochemistry. Oceanography, 2005, vol. 18(2), p. 28–35.

Murray J. W., Izdar E. The 1988 Black Sea Oceanographic Expedition: Overview and new Discoveries. *Oceanography*, 1989, vol. 2, p. 15–21.

Black Sea Oceanography. Results from the 1988 Black Sea expedition, Ed. J.M. Murray, *Deep-Sea Research*, 1991, vol. 38, 2a, p. 655–1266.

Murray J.W., Codispoti L.A., Friederich G.E. Oxidation-Reduction Environments. The suboxic zone in the Black Sea. Ed. Chin Pao Huang, Charles R. O'Melia and James J. Morgan. *Aquatic Chemistry: Interfacial and Interspecies Processes.* ACS Advances in Chemistry Series, 1995, no. 244, p. 157–176. Murray J.W., Stewart K., Kassakian S., Krynytzky M., DiJulio D. Oxic, suboxic, and anoxic conditions in the Black Sea. The Black Sea Flood Question: Changes in Coastline, Climate, and Human Settlement, Netherlands, Springer, 2007, p. 1–21.

Stanev E.V., Grayek S., Claustre H., Schmechtig C., Poteau A. Water intrusions and particle signatures in the Black Sea: a Biogeochemical-Argo float investigation. Ocean Dynamics, 2017. DOI:10.1007/s10236-017-1077-9.

Stanev E. V., Poulain P.-M., Grayek S., Johnson K.S., Claustre H., Murray J.W. Understanding the dynamics of the oxicanoxic interface in the Black Sea. *Geophysical Research Letters*, 2018, vol. 45, p. 1–8. DOI:10.1002/2017GL076206.

> Поступила в редакцию 11.06.2018 После доработки 15.12.2019 Принята к публикации 20.12.2019

S.I. Kondratev¹, A.V. Vidnichuk²

VERTICAL DISTRIBUTION OF OXYGEN AND HYDROGEN SULPHIDE IN THE BLACK SEA IN 2016

The vertical distribution of oxygen and hydrogen sulphide, and the position of suboxic zone boundaries are discussed basing on the results of three 2016 expeditions of the Federal State Budget Scientific Institution «Marine Hydrophysical Institute of RAS» in the central part of the Black Sea (within the economic zone of the Russian Federation). The position of the upper boundary of the suboxic zone (the 10 μ M isooxigen) was subjected to seasonal and synoptic changes; as a result the depth of suboxic zone in the central part of the sea varied within 0,25–0,30 kg/m³ in sigma-t scale σ_t , which is about 10 m in the depth scale. The position of the 3 μ M isosulphide which separates the suboxic and the hydrogen sulphide zones in the central Black Sea has not changed in the last 50 years and corresponds to the isopycnic surface of σ_t 16,10–16,15 kg/m³. In deep waters of the Black Sea (below 1750 m) the concentration of hydrogen sulphide gradually increases, which, however, requires confirmation by in-situ measurements over a longer period.

Key words: isopycnic surfaces, suboxic zone, hydrogen sulphide zone, the Black Sea

Acknowledgments. The work was carried out under the state task theme No.0827-2018-0003 «Fundamental studies of oceanographic processes that determine the state and evolution of the marine environment under the influence of natural and man-induced factors, using methods of observation and modeling» (Oceanological Processes).

REFERENCES

Bezborodov A.A. Svyaz' granitsy serovodorodnoi zony s plotnostnoj strukturoj vod v Chernom more [Relation of the hydrogen sulfide boundary with the density of water in the Black Sea], *Dokl. ANU, Ser. B*, 1990, no. 12, p. 3–7. (In Russian)

Bezborodov A.A., Eremeev V.N. Chernoe more. Zona vzaimodeistviya aerobnykh i anaerobnykh vod [The Black Sea. Zone of interaction of aerobic and anaerobic waters], Sevastopol, MGI ANU Publ., 1993, 299 p. (In Russian)

Bezborodov A.A., Novoselov A.A. Novye dannye o raspredelenii kisloroda na granitse aerobnykh vod v Chernom more. Peresmotr ustoyavshikhsya predstavlenii [New data on the oxygen distribution at the border of aerobic waters in the Black Sea. Revising well-established views], MGI ANU Publ., Sevastopol, *Dep. VINITI*, 1989, 6773-V 89, 18 p. (In Russian) Black Sea Oceanography. Results from the 1988 Black Sea expedition. Ed. J.M. Murray *Deep-Sea Research*, 1991, 38, 2a, p. 655–1266.

Carpenter J.H. The Chesapeake Bay Institute Technique for the Winkler Dissolved Oxygen Method, *Limnology and Oceanography*, 1965, no. 10, p. 141–143.

Codispoti L.A., Friederich G.E., Murray J.W., Sakamoto CM. 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. 691–710.

Eremeev V.N., Konovalov S.K. K voprosu o formirovanii byudzheta i zakonomernostyah raspredeleniya kisloroda i serovodoroda v vodah Chernogo morya [To the formation of the budget and the regularities of oxygen and hydrogen sulfide distribution

¹Federal State Budgetary Institution of Science «Marine Hydrophysical Institute of the Russian Academy of Sciences» (Sevastopol), Senior Scientific Researcher, PhD. in Chemistry; *e-mail*: skondratt@mail.ru

² Federal State Budgetary Institution of Science «Marine Hydrophysical Institute of the Russian Academy of Sciences» (Sevastopol), Senior Engineer, post-graduate student; *e-mail*: anna_vidnichuk@mhi-ras.ru

in the waters of the Black Sea], *Morskoj e 'kologicheskij zhurnal*, 2006, no. 3, p. 5–30. (In Russian)

Eremeev V.N., Konovalov S.K., Romanov A.S. Issledovanie formirovaniya vertikal'noi struktury polei biogennykh elementov v vodakh Chernogo morya metodom prostranstvennogo izopiknicheskogo analiza [Study of the formation of vertical structure of the fields of biogenic elements in the waters of the Black Sea using the spatial isopycnic analysis], Morskoi gidrofizicheskii zhurnal, 1996, no. 6, p. 23–38. (In Russian)

Eremeeva L.V., Romanov A.S., Ovsyanyi E.I. et al. Gidrokhimicheskie issledovaniya v 33-m reise nauchnoissledovatel'skogo sudna «Professor Kolesnikov» [Hydrochemical research during the 33rd cruise of the research vessel «Professor Kolesnikov»], Preprint / NAN Ukrainy. MGI Publ., Sevastopol, 1995, 42 p. (in Russian).

Fashchuk D.Ya., Aizatulin T.A., Sebakh L.K. Osobennosti sovremennogo sostoyaniya sloya sosushchestvovaniya kisloroda i serovodoroda v Chernom more [Specific features of the current state of oxygen-hydrogen sulfide coexistence layer in the Black Sea], Sovremennoe sostoyanie ekosistemy Chernogo morya, Moscow, Nauka Publ., 1987, p. 29–41. (In Russian)

Hiscock W.T., Millero F.J. Alkalinity of the anoxic waters in the Western Black Sea, *Deep Sea Research*, Part II: Topical Studies in Oceanography, 2006, vol. 53, Is. 17–19, p. 1787–1801.

Ivanov V.A., Belokopytov V.N. Okeanografiya Chernogo morya [Oceanography of the Black Sea], Sevastopol, EKOSI-Gidrofizika Publ., 2011, 210 p. (In Russian)

Kondrat'ev S.I., Romanov A.S., Vnukov Yu.L. Osobennosti raspredeleniya gidrokhi-micheskikh kharakteristik v raione materikovogo sklona severo-zapadnoi chasti Chernogo moray [Specific features of the distribution of hydrochemical parameters within the mainland slope area of the northwestern part of the Black Sea], Morskoi gidrofizicheskii zhurnal, 2007, no. 5, p. 96–106. (In Russian)

Kondrat'ev S.I., Vidnichuk A.V. Osobennosti vertikal'nogo raspredeleniya kisloroda i serovodoroda v Chernom more po ekspeditsionnym dannym Morskogo gidrofizicheskogo instituta v 1995–2015 godakh [Specific features of vertical distribution of oxygen and hydrogen sulfide in the Black Sea according to 1995– 2015 expedition data of the Marine Hydrophysical Institute], *Morskoi gidrofizicheskii zhurnal*, 2018, vol. 34, no. 5, p. 422–433. (In Russian). DOI:10.22449/0233-7584-2018-5-422-433.

Konovalov S.K., Eremeev V.N. Regional'nye osobennosti, ustoichivost' i evolyutsiya biogeokhimicheskoi struktury vod Chernogo morya [Regional features, stability and evolution of the biogeochemical structure of the Black Sea waters], Ustoichivost' i evolyutsiya okeanologiche-skikh kharakteristik ekosistemy Chernogo morya, ISBN: 978-966-02-6508-0, Sevastopol, EKOSI-Gidrofizika Publ., 2012, p. 273–299. (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, no. 1–3, p. 217–243. *Konovalov S.K., Murray J.W., Luther G.W.* Basic Processes of the Black Sea Biogeochemistry. *Oceanography*, 2005, vol. 18(2), p. 28–35.

Metody gidrokhimicheskikh issledovanij okeana [Methods of hydrochemical research of the Ocean], Pod red. O.K. Bordovskogo, Moscow, Nauka Publ., 1978, 267 p. (In Russian)

Murray J.W., Izdar E. The 1988 Black Sea Oceanographic Expedition: Overview and new Discoveries. *Oceanography*, 1989, vol. 2, p. 15–21.

Murray J.W., Codispoti L.A., Friederich G.E. Oxidation-Reduction Environments. The suboxic zone in the Black Sea. Ed. Chin Pao Huang, Charles R. O'Melia and James J. Morgan. *Aquatic Chemistry: Interfacial and Interspecies Processes.* ACS Advances in Chemistry Series, 1995, no. 244, p. 157–176.

Murray J.W., Stewart K., Kassakian S., Krynytzky M., DiJulio D. Oxic, suboxic, and anoxic conditions in the Black Sea. The Black Sea Flood Question: Changes in Coastline, Climate, and Human Settlement, Netherlands, Springer, 2007, p. 1–21.

Pakhomova S., Vinogradova E., Shtereva G., Kostyleva A. Izmenchivost' gidrokhimicheskoj struktury redoks-sloya Chernogo morya [Variability of the hydrochemical structure of the Black Sea redox layer], Geologiya morei i okeanov: materialy XVIII mezhdunarodnoi nauchnoi konferentsii po morskoi geologii, 2009, vol. 4, p. 122. (In Russian)

Sapozhnikov V.V., Sapozhnikov M.V. Vertikal'noe raspredelenie i otsenka maksimal'nykh kontsentratsii osnovnykh biogennykh elementov v Chernom more [Vertical distribution and assessment of maximum concentrations of major biogenic elements in the Black Sea], Okeanologiya, 2002, vol. 42, no. 6, p 831–837. (In Russian)

Stanev E.V., Poulain P.-M., Grayek S., Johnson K.S., Claustre H., Murray J.W. Understanding the dynamics of the oxicanoxic interface in the Black Sea. *Geophysical Research Letters*, 2018, vol. 45, p. 1–8. DOI:10.1002/2017GL076206.

Stanev E.V., Grayek S., Claustre H., Schmechtig C., Poteau A. Water intrusions and particle signatures in the Black Sea: a Biogeochemical-Argo float investigation. *Ocean Dynamics*, 2017. DOI:10.1007/s10236-017-1077-9.

Vinogradov M.E., Nalbandov Ju.R. Vliyanie izmenenij plotnosti vody na raspredelenie fizicheskih, himicheskih i biologicheskih harakteristik ekosistemy pelagiali Chernogo morja [Influence of water density changes on the distribution of physical, chemical and biological characteristics of the pelagic ecosystem of the Black Sea], *Oceanologiya*, 1990, vol. 30, no. 5, p. 769–777. (In Russian)

Yakushev E.V., Lukashev Yu.F., Chasovnikov V.K., Chzhu V.P. Sovremennoe predstavlenie o vertikal'noj gidrokhimicheskoj strukture redoks-zony Chernogo morya [Modern view of the vertical hydrochemical structure of the Black Sea redox zone], Kompleksnye issledovaniya severo-vostochnoi chasti Chernogo moray, Moscow, Nauka Publ., 2002, p. 119–132. (In Russian)

> Received 11.06.2018 Revised 15.12.2019 Accepted 20.12.2019