

ПРИЧИНЫ СЕРОВОДОРОДНОГО ЗАРАЖЕНИЯ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ И ОПАСНОСТЬ ОТРАВЛЕНИЯ ЭТИМ ГАЗОМ

**V.I. Михайлов, А.Б. Капочкина,
Б.Б. Капочкин**

Одесская национальная академия связи
им. А.С. Попова
г. Одесса, ул. Кузнецкая, 1
E-mail: tsb1@mail.ru

Изложена новая гипотеза причины сероводородного заражения Черного моря. Выполнена оценка опасности выброса сероводорода в атмосферу над акваторией Черного моря.

Введение. Изменения компонентного состава атмосферного воздуха является одной из основных угроз развитию жизни на нашей планете. История знает пять эпизодов массовой гибели обитателей нашей планеты: в конце Ордовикского периода (440 миллионов лет назад) погибло более 60 % морских беспозвоночных; в конце Девонского периода (370 миллионов лет назад) вымерли многие виды рыб и 70% морских беспозвоночных животных (вымерло 50 % всего генофонда); в конце Пермского периода (250 миллионов лет назад) вымерли 80%-96% всех морских животных и 70% сухопутных; в Триасовом периоде (200 миллионов лет назад) вымерла половина известных сейчас видов; в Меловом периоде (65 миллионов лет назад) вымерли 76% всех животных. На рис. 1 приведена информация об относительном проценте (не абсолютное число) вымирания родов морских организмов. По мнению специалистов только первый эпизод вымирания видов не связан с вулканизмом и изменением состава атмосферного воздуха. Во всех других случаях вымирание видов могло быть обусловлено изменениями газового состава морской воды и атмосферного воздуха. На современном историческом этапе гибель людей и животных регистрируется только в отдельных локальных зонах повышенной вулканической активности, таких как Камчатская «Долина смерти», в Кроноцком заповеднике «Мертвое ущелье» близ

Йеллоустонского национального парка в США, «Долины смерти» на Яве и в Индонезии. Гибель людей и животных была зафиксирована в Камеруне в селении Ниос 21 августа 1986 года (погибло 1800 человек). Гибель людей была связана с выбросом в атмосферу сероводорода из вод глубоководного озера Ниос, расположенного в кратере вулкана.

Сероводород очень токсичен. При высокой концентрации однократное вдыхание может вызвать мгновенную смерть. Вдыхание воздуха с небольшим содержанием сероводорода вызывает головокружение, головную боль, тошноту, а со значительной концентрацией приводит к коме, судорогам, отёку лёгких. При небольших концентрациях ввиду паралича обонятельного нерва запах сероводорода не ощущается. Концентрационные пределы воспламенения с воздухом составляют 4,5 – 45 % сероводорода. Сероводород в природе встречается в виде смешанных веществ месторождений нефти и газа, входит в состав вулканических газов, образуется при гниении органического вещества, содержащего белковые соединения.

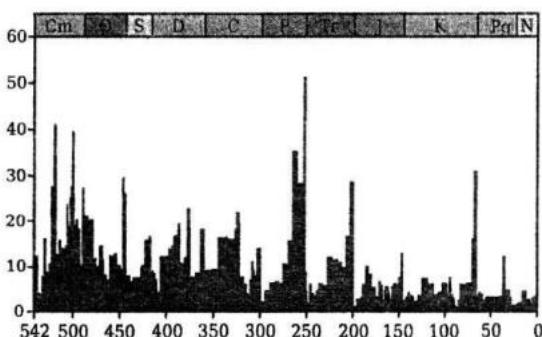


Рис. 1. Вымирание морской фауны (%) во времени (млн. лет) [<http://ru.wikipedia.org/>]

Изложение основного материала. Для Причерноморских стран исключительно актуальна проблема выделения сероводорода в атмосферу из глубин Черного моря. Катастрофа, произошедшая возле озера Ниос в Камеруне подтверждает актуальность проблемы оценки опасности сероводорода, содержащегося в глубинных водах Черного моря. Наиболее важным является вопрос формирования сероводородного заражения Черного моря. Как уже было показано,

реальную опасность представляет сероводород вулканического происхождения.

Чёрное море является крупнейшим в Мире меромиктическим водоемом, а происхождение «сероводородного заражения» его вод представляет собой одну из важнейших из, пока не решенных, фундаментальных проблем.

Известно, что в конце палеозоя (230 млн. лет) происходило обогащение кислородом вод древнего океана и атмосферного воздуха. В атмосфере и водной толще океанов стали преобладать окислительные условия. В мезозое и кайнозое (230-1,8 млн. лет) водная толща Мирового океана стала разделяться на два слоя: аэробный и анаэробный. С тех пор существование нескольких стадий развития сероводородных условий в древних Черноморских бассейнах подтверждается восстановительными условиями донных отложений того периода. К таким стадиям относятся: Этикаудинский (400-410 тыс. лет назад), Древнеэвксинский (300-290 тыс. лет назад), Узунларский (250-200 тыс. лет назад), Карангатский (160-190 тыс. лет назад) и современный Голоценовый, с различными анаэробными обстановками.

Единого общепризнанного объяснения происхождения сероводорода в Чёрном море до настоящего времени не существовало. Известно, что концентрация сероводорода в Черном море с глубины примерно 150 м до дна - увеличивается. В донных отложениях концентрации сероводорода могут быть на порядок больше, причем максимальные концентрации сероводорода в донных отложениях приурочены к рельефообразующим тектоническим разломам вдоль границы Черноморских впадин, что позволяет сделать вывод о том, что одним из источников сероводорода в водной толще и донных отложениях Черного моря можно считать литосферу. На Кавказском побережье известны источники подземных вод, содержащие сероводород. Важно понять какую долю сероводорода Черного моря составляет глубинный сероводород, по степени опасности аналогичный вулканическому.

В литературе обсуждаются три главных источника сероводорода Черного моря [1]:

- восстановление сульфатов сульфатредуцирующими бактериями при разложении органического вещества;
- поступление сероводорода из литосферы;
- выделение сероводорода при разложении серосодержащих органических остатков.

Считается, что выделение сероводорода и метана непосредственно из разлагающегося органического вещества по интенсивности значительно уступает биохимическому восстановлению серы и углерода из растворенных сульфатов и углекислого газа. Если пренебречь этим источником, то проблема сероводородного заражения Черного моря сводится к схеме, предложенной в работе [2] – механизму выделения сероводорода из литосферы в гидросферу путем разгрузки ювенильных вод и путем его поступления с водами осадочного чехла. Считается, что при интенсивном развитии анаэробных процессов в донных осадках, содержащих соединения углерода, азота, фосфора и серы, динамика вертикальных смещений зоны редокс-клина становится одной из важнейших причин миграции в воду восстановленных форм азота и серы [3]. В толще воды развиваются процессы, при которых сульфаты восстанавливаются до сульфидов, а сульфатредуцирующие и метанообразующие бактерии участвуют в биохимических процессах образования сероводорода и метана. Следует отметить, что в отличие от практически нерастворимого метана, транзитом выделяющегося в атмосферу, сероводород практически полностью «захватывается» гидросферой [3]. В свободном газообразном виде в гидросфере находится не более 20% растворенного сероводорода.

Необходимыми, но недостаточными условиями формирования сероводородного заражения природных водоемов являются:

- специфические геоморфологические условия, препятствующие аэрации глубинных вод за счет бокового обмена кислородом;
- резкий вертикальный градиент плотности воды, препятствующий поступлению кислорода в глубинные слои из атмосферного воздуха;

– недостаточное вертикальное перемешивание за счет атмосферных воздействий.

Для того, чтобы понять природу сероводородного заражения Черного моря, мы предлагаем провести сравнительный анализ природных условий формирования гидрохимического режима анаэробного Черного и аэробного Каспийского морей. Эти водные объекты расположены в одной климатической зоне. Глубоководные котловины обоих объектов сложены корой океанического типа. Оба моря характеризуются однотипными геоморфологическими особенностями. Оба моря являются обособленными водоемами с устойчивой стратификацией вод. Гидрологический режим Черного и Каспийского морей имеют сходные характеристики.

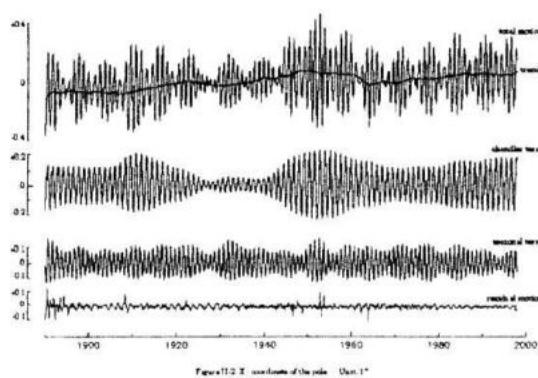
Биопродуктивность поверхностного слоя Черного моря такая же высокая, как и Каспийского. Сток биогенных веществ и загрязнений другого характера с суши в обоих морях имеет общие закономерности.

В чем же отличие в режиме кислорода столь похожих морей? Если будет найдено отличие в режиме этих морей, то может возникнуть основа для объяснения причин устойчивого сероводородного заражения Черного моря, и отсутствия такого в Каспийском море.

По нашему мнению, принципиальное отличие состоит в том, что Каспийское море замкнутый водоем, а Черное море обменивается водами с Мировым океаном. Выдвинем на первый взгляд парадоксальное предположение о том, что в водоемах, не сообщающихся с Мировым океаном, принципиально не формируются условия сероводородного заражения. Это предположение, несмотря на эффект поступления с Мрамороморскими водами в глубинные слои Черного моря растворенного кислорода, как ни странно – оправдано. В качестве примера приведем глубоководный замкнутый водоем – тектоническую «трещину» в земной коре, озеро Байкал. В нем от поверхности до дна присутствует кислород в концентрациях не ниже 80% от насыщения [3]. Важно отметить, что пресноводные бассейны практически нигде не имеют устойчивого сероводородного заражения, хотя поступление в них органического

вещества часто более существенно, чем в Черноморском бассейне, что подтверждают сезонные проявления гипоксии в пресных озерах. В отличие от Черного моря, в пресных водоемах разложение органического вещества сопровождается образованием метана, а в Черном море, наряду с образованием метана происходит и образование сероводорода. Это связано с тем, что в пресных водоемах содержание сульфатов не превышает 10–60 мг/л, в то время, как в морской воде, формирующейся над тонкой корой океанического типа, под влиянием геологических процессов концентрации сульфатов превышают 2,5 г/л.

По нашему мнению причиной сероводородного заражения глубинных вод Черного моря является положительный баланс серы в водоеме. В Каспийском море стабильный приток сульфатов из Мирового океана, аккумулирующего серу за счет поступления из литосферы – отсутствует. Именно по этой причине для Каспия устойчивое сероводородное заражение вод не типично. Эпизодические снижения концентраций кислорода в глубинных водах Каспия и других подобных пресных водных бассейнов, по нашему мнению, могут определяться геологическими процессами глобального и регионального масштаба. Известно, что в 1920–1940 годах в глубинных водах Каспия фиксировались аноксийные условия, а в последующие годы зафиксировано насыщение кислородом глубинных вод. Формирование аноксийных условий в придонных водах Каспия в 1920–1940 годах можно объяснить глобальным усилением геодинамической активности Земли в этот период. На рис. 2 показаны изменения в ротационном, и соответственно, геодинамическом режиме нашей планеты в указанные годы (второй сверху график). Следует отметить, что указанный временной промежуток характеризовался аномальным ростом среднеглобальной температуры, активизацией сейсмических проявлений и соответственно увеличением потоков из литосферы газов, в том числе сероводорода. Важно отметить, что отсутствие кислорода в водной толще не обязательно соответствует условиям наличия сероводородного заражения.



Р и с. 2. Результаты измерения скорости смещений земной коры по астеносфере с выделенным чандлеровским, годовым циклами и «остатками» [5]

Например, во впадине Тиро (Средиземное море) сформировались анаэробные условия, но сероводородное заражение отсутствует. В то же время в других впадинах, например, таких как Карьяко (Атлантический океан), анаэробные условия сопровождаются сероводородным заражением вод.

Как уже было отмечено, в анаэробном слое в присутствии органического вещества соотношение концентраций, сероводорода и метана зависит от первоначального содержания в воде сульфатов. Поэтому в анаэробных зонах с высокими концентрациями сульфатов протекает как процесс формирования метана, так и сероводорода, а при дефиците сульфатов только метанообразование. Как уже отмечалось, метан не растворяется в воде и формирует в донных отложениях газогидраты, либо выделяется в атмосферу. Кроме этого не следует забывать о том, что морские воды, кроме повышенного, по отношению к пресным, содержанию сульфатов, содержат меньше растворенного кислорода, что также способствует формированию гипоксии в морских водоемах по сравнению с пресными. Известно, что в воде с увеличением солености от 0 до 40% растворимость кислорода снижается на четверть. Таким образом, в теплой и соленой морской воде кислорода гораздо меньше, чем в холодной и пресной. Этот фактор, наряду с повышенным содержанием в морских водах сульфатов, способствует более активному формированию в океане, анаэробных условий.

Нахождение сульфатов в природных водах в большей части обусловлено процессами взаимодействия литосферы и гидросферы. Концентрация серы в речных водах и в атмосферных осадках, по сравнению с морской средой - незначительна. Из этого следует, что баланс серы в морской среде, и как следствие сероводородное заражение вод Мирового океана и в частности Черного моря определяется геологическими процессами, более активными в океане по сравнению с континентами, где кора тоньше за счет отсутствия гранитного слоя. В качестве примера рассмотрим гидрохимические условия уже упоминавшийся рассолоносной впадины Тиро в Эллинском желобе Средиземного моря. Кислород в её водах практически отсутствует, но сероводород отсутствует тоже. Это связано с тем, что в этих водах, при наличии иона аммония (порядка 50 мкмоль/л) и отсутствии нитратов еще присутствуют нитриты (порядка 16 мкмоль/л). Это позволяет не быть задействованным механизму сульфатредукции при окислении органического вещества. Во впадинах Красного моря также еще присутствуют сульфаты, а в донных отложениях при отсутствии свободного кислорода, в еще находятся фосфаты (20–50 мкг/л), хотя нитриты и нитраты полностью трансформировались в амmonийный азот (15–61 мг/л).

В Черном море происходит непрерывное поступление сульфатов из Мраморного моря и именно этот дополнительный источник серы, способствует формированию в глубинных водах Черного моря сероводородного заражения.

Важно учитывать то, что источником кислорода в Мировом океане, наряду с атмосферой, является и литосфера [3, 6]. Поступление кислорода в придонные слои Черного моря неоднократно подтверждалось результатами экспедиционных исследований Одесского университета и Морского гидрофизического института НАНУ. Косвенным подтверждением существования аэробных условий в придонном слое Черного моря могут служить биоценозы нематод и других аэробных гидробионтов, обнаруживаемых в глубинных водах и донных отложениях глубоководной части Черного

моря. Именно этим процессам обязаны, по нашему мнению, увеличения значений коэффициента вариации сероводорода глубже 1500 м от 10 % до 20 % [4].

Выводы. С учетом перечисленных факторов рассмотрим возможные сценарии развития условий сероводородного заражения вод Черного моря, за счет поступления сероводорода из литосферы и за счет потоков сульфатов из Мраморного моря в условиях поступления кислорода из литосферы и с водами из Мраморного моря.

1. Учитывая фактор усиления геодинамической активности можно предполагать возможность эпизодического увеличения объемов сероводорода в глубинных водах Черного моря, как это было в период 18,6 летней активизации геодинамических процессов в Альпийско-Гималайском сейсмическом поясе в 1970–1990 гг. [7]. Именно в этот период в Черном море по результатам расчетов основных составляющих баланса сероводорода отмечен дисбаланс сероводорода [4]. Периодические поднятия границы сероводородной зоны Черного моря с периодичностью примерно 6 лет [4] также можно объяснить геодинамическими процессами, приведенными на рис.1 (верхний график). 6-ти летние вариации геодинамических условий на нашей планете и объемы сероводородного заражения вод Черного моря могут определяться Лунными приливами в твердом теле Земли [7].

2. Если предположить увеличение объемов Мрамороморских вод, поступающих в глубинные воды Черного моря, то можно ожидать формирование в Черном море аэробных условий, по типу условий Мраморного моря. В Мраморном море существует устойчивая стратификация вод за счет распространения по его поверхности Черноморских распределенных вод. Однако при существующей приходной части пресного баланса вод Черного моря, развитие этого сценария маловероятно. Не следует ожидать и формирования придонного слоя с аэробными условиями за счет кислорода, поступающего из литосферы и с Мрамороморскими водами, хотя подобные условия в восточной части Тихо-

го океана у побережья Северной Америки фактически имеют место.

3. Каспийский (Байкальский) сценарий формирования аэробных условий в Черном море теоретически возможен при прекращении поступления в Черное море сульфатов с водами Мраморного моря.

Таким образом, только первый из приведенных сценариев можно рассматривать в качестве опасного последствия выброса сероводорода в атмосферу.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Суворов А. М. Халиулин А.Х., Годин Е.А. О долгопериодных изменениях положения верхней границы сероводородной зоны Черного моря // Морской гидрофизический журнал. – 1999. – № 2. – С. 62 – 70.
2. Михайлов В.И., Капочкина А.Б. Капочкин Б.Б. Взаимодействие в системе литосфера-гидросфера. – Одесса. – 2010. – 153 с.
3. Timofeyev, Kirichenko, Rokhin, Bedulina, Chernyshova, Pobezhitova Induction of anaerobic processes in Baikal endemics eulimnogammarus vittatus Journal of Stress Physiology & Biochemistry, Vol. 2, No. 1. – 2006. – Р. 56 – 61.
4. Кравец В.Н. Динамика сероводорода в Черном море (1960-1991 гг.) // Тр. УкрНИГМИ. – К.: ВИПОЛ, 1998. – Вып.246. – С.188 – 193.
5. Пономарева О.В. О механизме возмущения периодического движения полюса Земли планетами солнечной системы. http://www.ksnet.ru/ivs/publication/volc_day/2007/art20.pdf
6. Капочкина А.Б., Капочкин Б.Б., Кучеренко Н.В. Выделения кислорода в составе глубинных флюидов, как причина землетрясений и формирования полезных ископаемых // Системы контроля окружающей среды. – Севастополь: МГИ НАН Украины, 2010. – С. 256 – 260.
7. Учитель И.Л., Дорофеев В.С., Ярошенко В.Н., Капочкин Б.Б. Геодинамика. Основы динамической геодезии. – Одесса, 2008. – 311 с.