

2.4. Система кислорода в Черном море

П.А. Стунжас

Введение

Необходимым условием существования высших форм жизни в любом водоеме является наличие в его воде растворенного кислорода (O_2). Название «Система кислорода в Черном море» подразумевает, по мнению автора, не описание характеристик распределения кислорода в море, которые в значительной степени отражены в другой главе настоящей монографии, а рассказ о его круговороте: особенностях поступления и расходования, особенно при низких и очень низких концентрациях, а также описание современных датчиков кислорода, сделавших это возможным. Задача достаточно трудная, как по объему необходимых сведений, так и потому, что еще не все эти вопросы решены. Более того, по некоторым из них среди ученых еще не сложилось единого мнения, и существует противоборство разных взглядов. Описание осложняется тем, что Черное море (ЧМ) относится к числу наиболее изученных морей, но изучается в разных институтах и государствах, окружающих само море, по-разному. Даже простое упоминание всех работ по теме «Кислород в Черном море» потребовало бы очень много места и отвлекло бы от главной цели статьи. Поэтому наш рассказ, опирающийся, в основном, на собственные работы автора, будет содержать минимально возможное количество ссылок.

Знания о ЧМ, сложившиеся к середине XX века, подытожены в книге Б.Н. Скопинцева [1975] «Формирование современного химического состава вод Черного моря», во многом не потерявшей своего значения до настоящего времени. Там написано, что близкие к современным гидрофизические условия в море сложились примерно 3000 лет назад, и за это время гидрохимические параметры к ним успели приспособиться, что в 1890 г. Н.И. Андрусов открыл основную особенность ЧМ: кислород в нем присутствует только в тонком – примерно 80–200 м – поверхностном слое вод. Основная же толща его вод содержит сероводород, в среде которого могут жить только некоторые виды бактерий. Так что изучение взаимодействия O_2 и H_2S в ЧМ стало одной из главных задач ученых. До конца XX века преобладало представление, описанное и в книге Б.Н. Скопинцева, что близкое к стационарному распределение сероводорода в ЧМ поддерживается непосредственным взаимодействием O_2 и H_2S в слое их совместного сосуществования (кратко С-слое). В настоящее время такое представление уже устарело. Важно, что сами эти представления, их замена и разработка новых были связаны с методами измерения O_2 в морской среде.

Способы измерения O_2 : метод Винклера и датчики

Метод Винклера стал применяться для определения концентрации O_2 в воде, начиная с самых ранних исследований, разработано много его модификаций. Он использует окислительно-восстановительные способности иона марганца: в щелочной среде $Mn(II)$ количественно окисляется кислородом с образованием взвешенного $Mn(IV)$, который потом восстанавливается в кислой среде иодидом, а образующийся при этом йод оттитровывается. Преимущества метода: простота и высокая точность: при высоких концентрациях O_2 она составляет 0,9 мкМ (0,02 мл/л). Существенным недостатком метода, на который сперва не обращали внимания исследователи ЧМ, является то, что похожие реакции могут проводить некоторые бактерии. Литоавтотрофные бактерии проводят окисление восстановленных соединений кислородом (в данном случае окисление $Mn(II)$) и используют эту энергию на восстановление CO_2 , т.е. на построение своего тела [Кондратьева, 1983]. Другие бактерии проводят с той же целью проводят окисление сероводорода взвешенным $Mn(IV)$. Такие процессы можно регистрировать по потреблению $^{14}CO_2$, поэтому их называют хемосинтезом, хотя это не совсем строго, ввиду большого их разнообразия. Для нас важно, что погрешности в результат может вносить не только атмосферный O_2 , но и окисленные формы Mn , присутствующие в редокс-зоне моря.

По современным представлениям [Якушев и др., 2012], предел обнаружения O_2 методом Винклера составляет всего около 3,0 мкМ, что примерно в 30 раз хуже, чем аналогичная характеристика для большинства других важных окислителей и восстановителей. Это сильно затрудняет изучение химических процессов с участием O_2 . Путем довольно трудоемких усилий исследователей – устранение загрязнения O_2 при отборе, дополнительное измерение содержания окисленных форм марганца и введение поправок на них – можно снизить предел обнаружения до 0,5 мкМ (0,01 мл/л) [Якушев и др., 2012]. Еще один недостаток метода Винклера – необходимость отбора проб по горизонтам, который частично устраняется возможностью получать подробный (примерно через 1 м) профиль химических параметров, включая и O_2 , комплексом *Rozette*, а также использовать шланговый отбор воды до глубин 100–150 м.

Благодаря уникальным свойствам молекул кислорода он легче других веществ может определяться разнообразными датчиками: электрохимическими, оптическими и др. Идеальный датчик O_2 должен был бы иметь такие характеристики: чувствительность в 30 раз выше Винклера, высокая точность, быстрота измерения (инерционность порядка 1 секунды), долговечность, но пока такие датчики еще не разработаны. Например, один из лучших современных электрохимических мембранных датчиков – SBE-43 (США), имеет хорошие характеристики, включая постоянную времени (запаздывание) в 6 с, однако при понижении концентрации

O_2 в воде ниже 10 мкМ его запаздывание вырастает до 100 с, что делает его практически неработоспособным [Стунжас и др., 2013]. В 2001 г. в рейсе R/V «Кпорт» было начато использование вольтамперометрического метода (разработка Luther G. III) измерения *in situ* целого набора веществ, включая кислород и сероводород, за счет использования в установке микроатода (амальгамированное золото), развертки потенциала от $-0,1$ до $-1,8$ В и электрохимической очистки электрода после каждого цикла измерений [Murray et al., 2003]. Однако один цикл измерений требует около 3 минут, когда весь довольно громоздкий измерительный комплекс должен удерживаться на одном горизонте. Кроме того, чувствительность к O_2 составляет всего 3 мкМ, чего явно недостаточно для изучения процессов с участием O_2 в редокс-зоне. Поэтому усилия американцев на ЧМ направлены больше на глобальные процессы, изучение реакций марганца и азота и др., в чем они добились немалых успехов.

В нашей стране с 1999 г. началось использование электрохимического открытого (т.е. безмембранного) датчика O_2 (ОД) [Стунжас, 2000]. Благодаря отсутствию мембраны и малым размерам рабочего электрода (≈ 1 мм), диффузионный слой, через который проходит O_2 , очень тонок, так что запаздывание показаний ОД составляет доли секунды, хотя оно (и величина сигнала) зависят от скорости потока. Его можно рассматривать как упрощенную версию вышеописанного метода Luther'a: в нем задается постоянный потенциал рабочего электрода $-0,7$ В, а чистка электрода проводится механически после нескольких погружений. Чувствительность открытого датчика оценивалась в 1 мкМ (в разных условиях от 3 до 0,1 мкМ). Таким образом, на то время это был самый чувствительный и быстродействующий датчик O_2 , единственный, который позволял изучать тонкую структуру распределения O_2 с концентрациями ниже 3 мкМ и, соответственно, процессы, в которых O_2 участвует.

В 2005 г. появились оптические датчики O_2 , в которых используется способность кислорода гасить люминесценцию некоторых красителей. Поэтому эти датчики одинаково работают как на воздухе, так и в воде, так что для своей калибровки они не нуждаются в определениях O_2 методом Винклера. На эти датчики не влияет ни сероводород, ни марганец, что является большим их достоинством. Однако в них молекулы красителя распределены в слое мембраны, куда должен диффундировать и кислород. Поэтому они, так же как электрохимические датчики, имеют сравнительно большое запаздывание. Использованный автором оптод (производство ЦАГИ, г. Жуковский) в режиме зондирования имел запаздывание 6 с, а для его численной коррекции была разработана специальная методика [Стунжас и др., 2013].

В 2017 г. в ИО РАН стали применять оптический сенсор PreSens (Германия), в котором чувствительный элемент (спот) – пластиковый кружок диаметром 5 мм – облучается через световод. Через него же фиксируется и свет люминесценции. Это позволяет заранее крепить спот внутри прозрачного сосуда и производить

измерения концентрации O_2 без его вскрытия. Очень удобно, в частности, измеряя O_2 в прозрачных грунтовых трубках, получать его распределение в придонном слое воды, включая и осадок. Сенсор – чувствительный, но имеет недостаток – долгое, порядка 10–15 минут, время достижения стационарных показаний.

Краткая история смены представлений о вертикальном распределении O_2

Начало современным представлениям о физических и химических процессах в ЧМ во многом было заложено американо-турецким рейсом R/V «Кнопг» в 1988 г. В частности, в нем для уменьшения загрязнения проб атмосферным кислородом была применена микрошприцевая модификация метода Винклера, показавшая совсем другое вертикальное распределение O_2 . По сути, это была революция, так как на смену старому представлению о 2-слойном море: аэробная и анаэробная зоны, а между ними С-слой толщиной 30–50 м, вводилось представление о 3-слойном море: oxic, suboxic, anoxic, в котором suboxic layer (субоксильный слой) имеет толщину около 40 м и обладает особыми свойствами [Murray et al., 1989]. Но раз нет С-слоя, то нет и окисления сероводорода кислородом, а в то время наши главные исследователи ЧМ: геохимик И.И. Волков [1984], и микробиолог Ю.И. Сорокин [1982] писали, что ничем другим H_2S окисляться не может. Их взгляды подтверждались тем, что было известно к тому времени о возможностях бактериального сообщества ЧМ, а так же измерениями скорости окисления H_2S (чисто химической + бактериальной). Она наблюдалась, в основном, в пределах С-слоя, и была близка к рассчитанной теоретически, а также скорости образования H_2S , т.е. вопрос взаимодействия O_2 и H_2S казался, в основном, решенным. Потому результаты рейса «Кнопг» многими были восприняты настороженно. Тем более что, их авторы сначала заявили, что в suboxic layer нет O_2 , ни H_2S , так что единственным окислителем там оставались нитраты. Такие результаты противоречили их собственным данным, что в этом слое происходит выклинивание глубинных повышенных концентраций $Mn(II)$ и NH_4 . Получалось, что O_2 для их окисления нет, что было очень трудно объяснить (позже наличие здесь кислорода было обнаружено [Стунжас, Якушев, 2006]).

В свете данных упомянутого рейса и с целью их проверки стали анализироваться старые данные и проводиться новые работы. Особенно тщательно они проводились в МГИ (Севастополь) в 1988–93 гг., см. книгу [Безбородов, Еремеев, 1993]. Вкратце выводы состоят в следующем. Применявшееся ранее предохранение проб от атмосферного кислорода было не очень хорошим, что завышало низкие концентрации O_2 . Но важнее, что даже при отборе и анализе проб в атмосфере аргона метод Винклера показывал существование растворенного в воде O_2 во всем слое воды ниже оксиклина вплоть до и даже ниже границы появления H_2S .

Другими словами, эти измерения показывали наличие С-слоя, хотя и уменьшенной толщины до 0–10 м, но не его полное исчезновение. Интересно, что наличие С-слоя небольшой толщины получалось и при измерениях кислорода *in situ* при помощи электрохимических мембранных датчиков O_2 . Теперь уже ясно, что все результаты по подтверждению наличия С-слоя были ошибочными: при измерениях методом Винклера не учитывалось присутствие в редокс-зоне ЧМ окисленных соединений марганца, завышающих результат. В случае датчиков имело место завышение показаний из-за неучета их инерционности.

Но даже такой, урезанный С-слой заставил авторов [Безбородов, Еремеев, 1993] более критично подойти к представлению, что H_2S может окисляться только кислородом: другие предполагаемые ими окислители – Fe(III) и Mn(IV). Однако окисление H_2S наблюдалось ими только в верхней 20–30-метровой части анаэробной зоны в соответствии с данными Ю.И. Сорокина [1982] и экспедиции 1988 г., хотя хемосинтез шел в слоях гораздо более толстых (по крайней мере до 400 м). Можно сказать, что взаимодействие аэробных и анаэробных вод оказалось гораздо более сложным, чем представлялось ранее.

Но данные экспедиции 1988 г. также оказались частично ошибочными, так как в них считалось, что предел разрешения использованной в ней модификации метода Винклера был равен 1 мкМ, а он оказался гораздо хуже (6–10 мкМ). Так что до 1999 г., т.е. до первых измерений автора, показавших посредством ОД отсутствие С-слоя, все измерения O_2 , и методом Винклера, и электрохимическими датчиками показывали его наличие. Но, несмотря на яростные споры, ни сторонники, ни противники субоксильного слоя не имели бесспорных доказательств своей правоты. На стороне первых (например Е.В. Якушев) была красота 3-слойного представления моря, авторитет американцев и постепенное понимание роли марганца в этом, в частности, возможность внесения поправок на Mn(IV). На стороне вторых (например Ю.И. Сорокин) были старые, хотя и чуть подправленные результаты собственных измерений O_2 и исследования функционирования микробного сообщества ЧМ [Сорокин, 1982].

Однако через некоторое время все эти споры стали не нужны. Во-первых, в 2001 г. при помощи прибора Luther'a наличие suboxic layer было подтверждено (на уровне чувствительности 3 мкМ), а главное, что в это понятие, главным образом усилиями Ю. Мюррея, стали вкладывать расширенный смысл. В отсутствие пересечения распределений O_2 и H_2S этот слой оказался удобен для рассмотрения глобальных (т.е. в рамках всего ЧМ) вопросов, например таких: 1) Какова межгодовая изменчивость средней по морю глубины проникновения O_2 , т.е. верхней границы suboxic layer? Интересно, что за такую взяли не чувствительность определения O_2 , а величину гораздо большую: 20 мкМ (0,4 мл/л) – для анализа исторических данных низкого качества, и 10 мкМ – высокого [Kononov, Murray, 2001]. 2) Чем определяется глубина подъема H_2S , совпадающая с нижней границей suboxic layer? Была выдвинута гипотеза, что она определяется босфорским

плюмом, т.е. водами Нижнебосфорского течения, которые, разбавляясь водой холодного промежуточного слоя ЧМ, образуют многочисленные интрузии, вентилирующие верхнюю часть анаэробной зоны и окисляющие большую часть потока H_2S . (Подробнее см. ниже или раздел 4.2.) Так, в одной из последних работ такого направления [Carot et al., 2016] анализируются данные за 1955–2015 гг. и делается вывод об уменьшении за это время общего запаса O_2 в ЧМ на 44%, а средней глубины проникновения – с 140 до 90 м. Этой безусловно нужной работой занимается определенная группа ученых, по большей части иностранных, которая обрабатывает данные не только рейсов, но и с поплавков Арго с датчиками O_2 . Тем не менее, авторы отмечают, что правильность их выводов зависит от учета таких факторов как: образование вихрей, диапикнический перенос и т.п. процессы.

В силу разных обстоятельств автор, как и большинство сотрудников ИО РАН, занимается локальными вопросами, детально изучая северо-восточную часть моря. Наши результаты, в конечном итоге, либо придадут убедительность вышеприведенным выводам, либо дадут другие, более сложные объяснения круговорота O_2 в ЧМ и его взаимодействия с H_2S .

Кислород и оптика моря (связь с мутностью воды)

Обнаружение связи между O_2 и оптическими свойствами воды – было целью и первым результатом использования ОД в 1999 г. [Стунжас, 2000]. В то время уже было известно, что в редокс-зоне имеется увеличение мутности, чаще в виде верхнего узкого и нижнего – широкого пиков, реже только один пик. Но уже на первом совместном спуске прозрачномера и ОД было обнаружено три максимума мутности, и между двух верхних был пик O_2 (рис. 2.4.1). Про верхний максимум мутности было известно, что основной их компонент это нерастворимая окись марганца (MnO_2) [Волков и др., 1997]. Датчик показал, что концентрация кислорода явно с ними связана: в верхнем пике она стала очень низкой, а ниже его снова возросла, но упала во втором пике мутности. Ниже его второго пика O_2 видно не было. И такая картина воспроизвелась при подъеме зондов и повторилась при следующем спуске. Для автора этого оказалось достаточным, чтобы он отказался от представления о наличии С-слоя, которого ранее придерживался, так как кислород явно выклинивался при взаимодействии с марганцем, а слой H_2S начинался ниже только через 10–15 м. При последующих измерениях эта закономерность была подтверждена.

Анализируя новые профили кислорода, автор составил свою схему его расходования. В оксиклине, как считалось и ранее, O_2 расходуется на окисление органического вещества, что вызывает резкий градиент спада O_2 с 200–250 до 10–20 мкМ. В нижней части оксиклина градиент сильно (в 5–6 раз) понижается. Это может быть связано только с тем, что бактерии перестают использовать кислород,

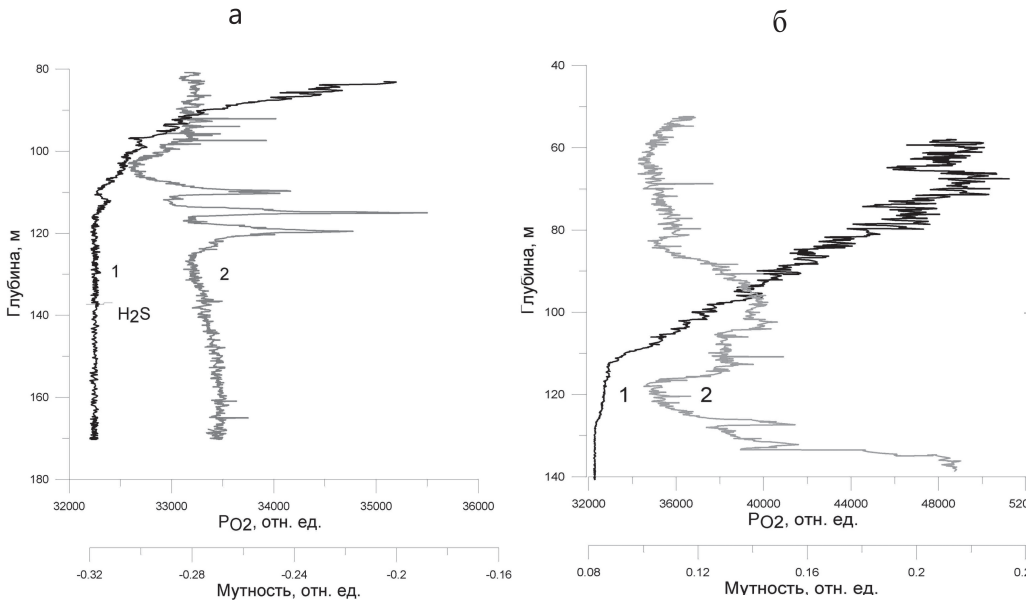


Рис. 2.4.1. а – 1999 г. Первый профиль парциального давления растворенного кислорода, полученный открытым датчиком (ОД). 1 – показания ОД (отн. ед.), 2 – профиль мутности (отн. ед.). H_2S – примерное начало сероводородной зоны. Мутность имеет 3 пика, между верхними наблюдается пик O_2 (см. текст); б – 1999 г. Более типичный профиль: 1 – O_2 , 2 – мутность. В распределении O_2 видно разделение на оксиклин (до глубины 112 м) и субокислительную зону (глубина 112–127 м). Мутность имеет слой повышенной прозрачности (115–125 м), нижний пик мутности (127 м) и нижний слой мутности (135–140 м).

заменяя его нитратами. Это косвенно подтверждается тем, что здесь часто (но не всегда) появляется слой увеличенной прозрачности воды (см. рис. 2.4.1, а также другие рисунки ниже). Так что глубже оксиклина (при концентрациях ниже 20–10 мкМ) O_2 становится пассивной примесью и переносится посредством турбулентной диффузии вниз и в стороны, в результате чего здесь могут появляться слабые экстремумы O_2 . Еще глубже поток O_2 встречается со встречным потоком $Mn(II)$, и они взаимно уничтожаются с образованием пика мутности.

В свете этой гипотезы, которая объясняла все распределения (O_2 , нитратов, марганца), представление о suboxic layer выглядело формально правильным, но мало информативным. Поэтому автор предложил называть верхнюю часть suboxic layer субокислительной зоной (там O_2 есть, но на окисление расходуются только нитраты), а нижнюю – субвосстановительной, так как здесь присутствуют

восстановленные соединения $Mn(II)$, а также аммония и др., но еще отсутствует H_2S , характерный для самой восстановительной зоны.

Надо признать, что, несмотря на информативность, понятия о субокислительной и субвосстановительной зонах не прижились в литературе, а понятие о *suboxic layer* – прижилось и широко используется в работах не только по ЧМ, как было сказано выше, но и другим морям, где распределения O_2 и H_2S не перекрываются.

Поступление кислорода в море из атмосферы (вертикальный поток)

Применение датчика O_2 (ОД), имеющего высокое разрешение по глубине, позволило изучить тонкую структуру вертикального распределения O_2 в ЧМ [Стунжас, 2002], ранее недоступную исследователям, и наглядно показать, как происходит сезонное изменение распределения O_2 . Первый путь поступления O_2 в воды моря – выделение его при фотосинтезе при достаточной для этого освещенности. Критическая глубина, где уровень падающей радиации ослабляется в 100 раз, для ЧМ равен примерно 40 м [Демидов, 2008]. Поэтому первичная продукция (ПП) производится, в основном, в верхнем квазиоднородном слое (ВКС) воды толщиной 20–25 м, и большая часть выработанного при фотосинтезе O_2 выделяется в атмосферу, лишь небольшая его часть образует летом узкий слой повышенных концентраций сразу под ВКС, что, по нашему мнению, не оказывает существенного влияния на накопление O_2 в водах моря.

Более значимым оказывается поступление O_2 из атмосферы (вертикальный поток) во время зимнего охлаждения воды и вызываемой этим конвекции. Как известно, яркой особенностью ЧМ является холодный промежуточный слой (ХПС), существующий из-за сильной стратификации вод моря по солености. В рамках его формальных границ – изотермы $8^\circ C$ – его толщина может меняться от 10 м в районах подъема вод до 150 м в областях опускания вод [Кривошея и др., 2002]. В холодные зимы ХПС обновляется полностью, т.е. температура его ядра понижается и составляет менее $7^\circ C$. В теплые зимы конвекция достигает только верхнего края ХПС, и ХПС может вырождаться, прогреваясь выше $8^\circ C$. Кислород является очень хорошим индикатором зимней конвекции, показывая глубину ее проникновения на фоне профиля температуры. На рис. 2.4.2 приведены изменения этих параметров для 2 контрастных районов моря: зоны ОЧТ (Основного черноморского течения), для которой характерно опускание вод, и восточной халистазы, где имеет место подъем вод. Весной в области ОЧТ (см. рис. 2.4.2а) ХПС имел толщину примерно 120 м, но зимой обновлялась только его верхняя часть до глубины менее 60 м, так, только до этой глубины наблюдается высокая и без сильных градиентов концентрация O_2 . Осенью ядро ХПС стало более холодным за счет перемешивания вод, так как в халистазах и северо-западном районе моря обновление ХПС идет более интенсивно (см. рис. 2.4.2б). Для нас интересно, что в об-

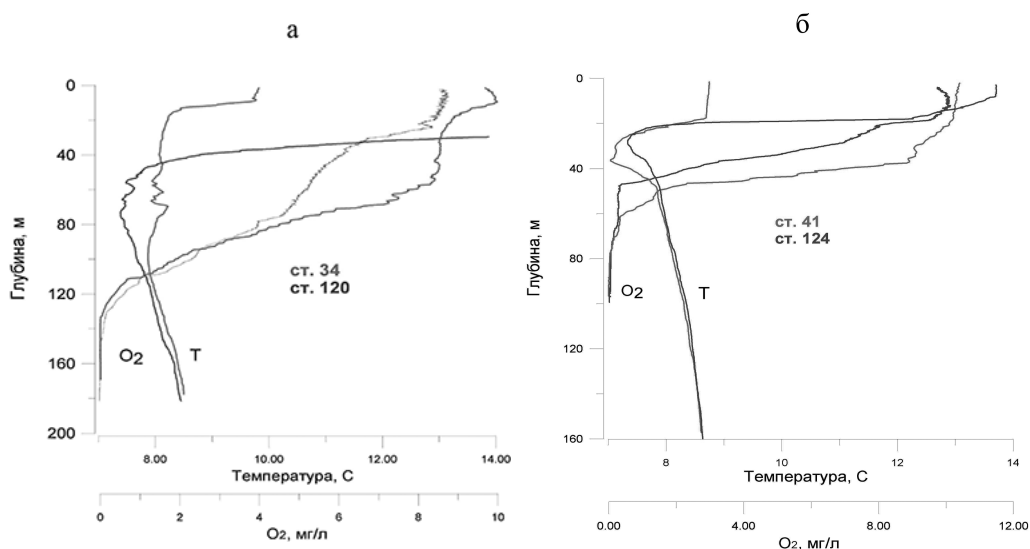


Рис. 2.4.2. Сравнение вертикальных профилей температуры (Т) и кислорода (O₂): а – зона ОЧТ, б – восточная халистаза. Ст. 34 и 41 – 05.04.2000, ст. 120 и 124 – 10.11.2000. O₂ пересчитан в мг/л, его содержание на поверхности принимается за 100% насыщения (см. текст).

ласти ОЧТ (см. рис. 2.4.2а) осенью спад O₂ начинается с глубины 30 м, показывая расхождение O₂, хотя здесь должно было бы происходить пополнение O₂ за счет фотосинтеза. Примерный расход O₂ можно оценить по смещению профилей за 7 месяцев: $(3 \text{ мг/л} \cdot 40 \text{ м}) = 120 \text{ г O}_2/\text{м}^2$, или $200 \text{ г O}_2/\text{м}^2$ за год.

В халистазе (см. рис. 2.4.2б) также видно изменение параметров ХПС. За зиму температура в ядре упала до $7,1^\circ\text{C}$, и сильный спад O₂ начинался с глубины 40 м, т.е. ниже ядра ХПС (оба эти параметра говорят о том, что была холодная зима и обновление ядра ХПС). В статье [Кривошея и др., 2002] эта зима называется умеренно холодной. ОД зафиксировал очень высокий градиент O₂ между «новой» и прошлогодней водой, хотя само обновление было 2–3 месяца назад. Осенью температура ядра ХПС выросла за счет горизонтального и вертикального обмена вод, а резкий спад O₂ начинается уже сразу под ВКС, захватывая весь ХПС, как и в области ОЧТ (см. рис. 2.4.2а). Подсчет расхода O₂ возможен здесь еще более грубый: $(9 \text{ мг/л} \cdot 10 \text{ м}) = 90 \text{ г O}_2/\text{м}^2$ за 7 месяцев, или $150 \text{ г O}_2/\text{м}^2$ в год. Сравним среднюю убыль O₂ ($180 \text{ г O}_2/\text{м}^2$ в год) с его производством за счет фотосинтеза. Первичная продукция в среднем по ЧМ составляет $140 \text{ г C}/\text{м}^2$ [Демидов, 2008]. В пересчете на O₂ это дает $480 \text{ г O}_2/\text{м}^2$ в год, т.е. спад O₂ составляет примерно 38% от ПП.

Имеются более точные оценки, основанные на измерениях численности и активности аэробных бактерий, показывающие, какая часть ПП разлагается бакте-

рями выше анаэробной зоны. Для западной части ЧМ она получилась 60% [Morgan et al., 2006]. Таким образом, наш очень грубый расчет убыли O_2 , в котором не учитывалась продукция O_2 за счет фотосинтеза, дал ошибку менее чем в 2 раза. Это, на наш взгляд, показывает, что кислород поступает в море преимущественно не за счет фотосинтеза, а зимой из атмосферы.

Химия: расходование кислорода при разных его концентрациях

В 2004 г. в физико-химическом рейсе через прибрежный антициклонический вихрь, данные по содержанию кислорода, получаемые с помощью ОД, прошли разностороннее сравнение [Стунжас, Якушев, 2006].

1) Сравнение с методом Винклера (с учетом загрязнения проб воздухом). В диапазоне концентраций 0–25 мкМ между ними имеется линейная связь с максимальным отклонением 3 мкМ (0,03 мл/л), что является типичной ошибкой одного измерения. Чувствительность ОД – примерно 1 мкМ. В среднем данные по Винклеру показывают завышение результата на 1 мкМ, более точной проверки показаний ОД этим методом сделать нельзя.

2) Получила проверку гипотеза, что в субокислительной зоне на окисление $S_{\text{орг}}$ расходуются нитраты, а не O_2 . На всех станциях на глубинах, когда O_2 падал ниже 10 мкМ, рН воды переставал понижаться, а при достижении горизонта $H_{O_2=0}$ рН начинал увеличиваться (рис. 2.4.3). Аналогичное поведение рН было найдено в работе [Hiscock, Millero, 2006] в западной халистазе. Кроме того, цитируемые авторы показали, что, начиная с плотности 15,6 – верхней границы субокислительной зоны, содержание суммарного неорганического углерода не увеличивается вплоть до появления H_2S .

3) Показано, что горизонт $H_{O_2=0}$ (точнее, место окончания линейного градиента уменьшения O_2) является особенным, с ним совпадает (или находится в пределах 1–2 м) выклинивание глубинного слоя $Mn(II)$ и NH_4 , а также располагается минимум концентрации фосфатов (рис. 2.4.4).

4) Рассчитаны градиенты окислителей (O_2 и нитратов) и основных восстановителей ($Mn(II)$ и аммония). Строго говоря, надо сравнивать потоки реагирующих веществ, но в самом простом случае – постоянстве коэффициента турбулентного обмена (K_z) по глубине, они будут пропорциональны. Градиент O_2 на разных станциях был 0,65–1,0 мкМ/м, а эффективный, т.е. пересчитанный на кислород градиент восстановителей, несколько меньше: 0,46–0,95 мкМ/м. Так что имеющегося в suboxic layer кислорода хватает на окисление восстановленных соединений, о чем уже упоминалось. Это был важный, хотя и ожидаемый результат. И только в центре антициклона градиент восстановителей был увеличен до 1,4 мкМ/м и превышал таковой для O_2 (0,97 мкМ/м), что можно рассматривать как довод о не-постоянстве K_z .

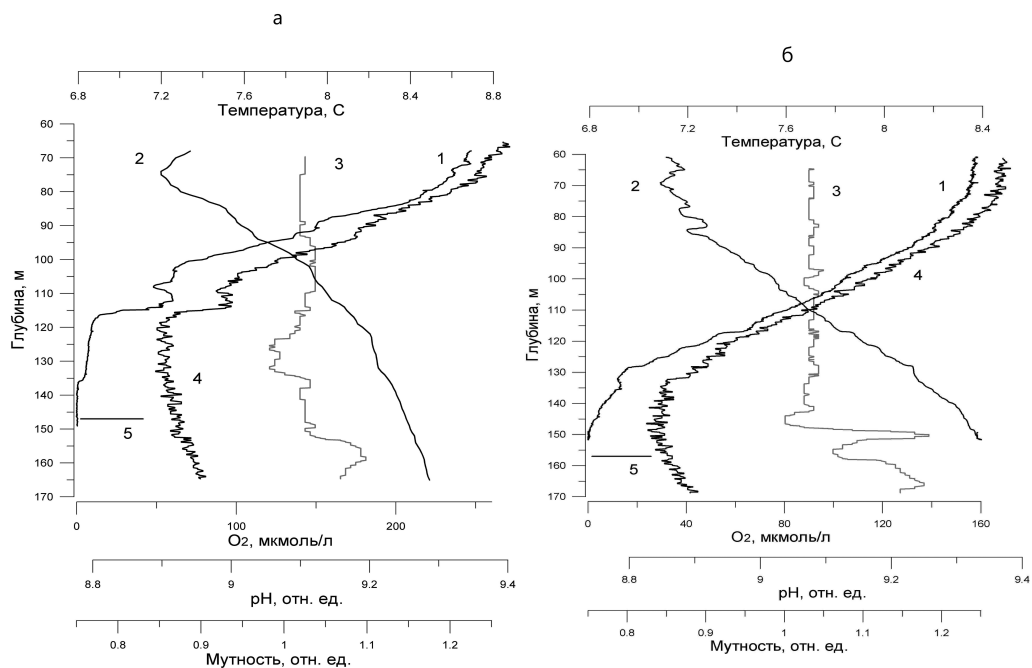


Рис. 2.4.3. Структура вод для нижней части оксиклина на выбранных станциях разреза через антициклонический вихрь: а – 1770 (прибрежная), б – 1772 (в центре антициклона) по данным зондирования: 1 – кислород; 2 – температура; 3 – мутность; 4 – рН; 5 – верхняя граница зоны H_2S .

5) Считается, что основным окислителем направленного вверх потока H_2S является направленный вниз поток взвешенного $Mn(IV)$, образующийся при взаимодействии $O_2 + Mn(II)$. Однако наблюдаемый вертикальный градиент H_2S на всех станциях был больше, чем таковой $Mn(II)$. Следовательно, простая схема редокс-зоны с постоянным Kz и без возможности какого-то пути поступления кислорода непосредственно в анаэробную зону не может объяснить окисления сероводорода [Стунжас, Якушев, 2006].

Горизонтальная поставка кислорода (босфорский плум)

О влиянии босфорского плума на физические и химические процессы в ЧМ впервые заговорили после рейса R/V «Кнопг» в 1988 г., так как стало известно, что радиоактивный Cs обнаруживается в узких слоях на сравнительно больших глу-

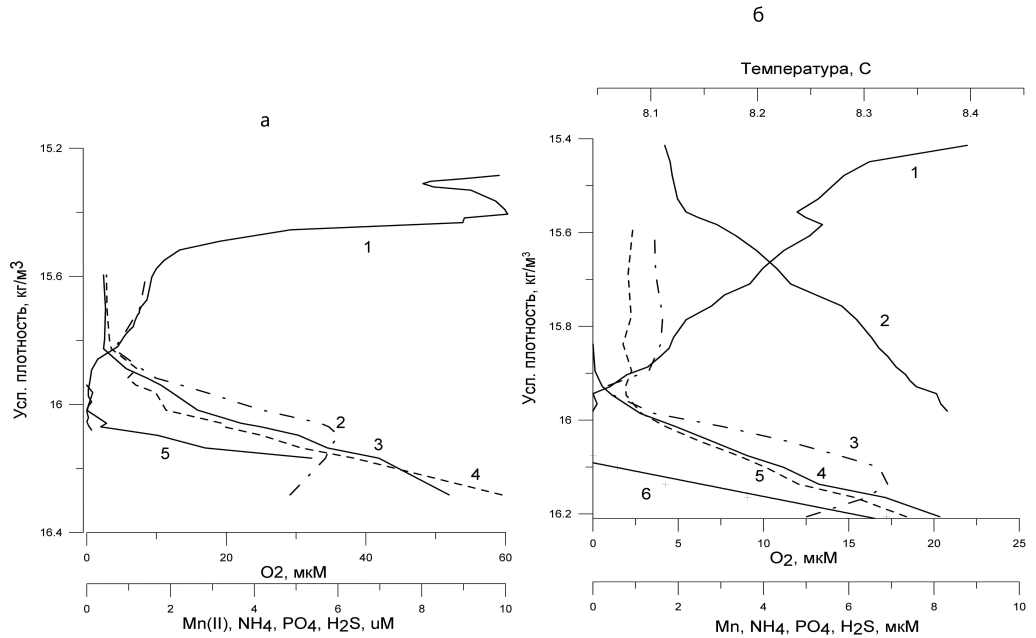


Рис. 2.4.4. Тонкая структура редокс-зоны на выбранных станциях разреза: а – 1770, б – 1772. 1 – O₂; 2 – температура; 3 – фосфаты; 4 – марганец (2⁺); 5 – аммиак; 6 – H₂S (линейная интерполяция).

бинах 120–150 м, куда он не мог попасть посредством вертикальной турбулентной диффузии [Buessler et al., 1991]. До этого времени нижнее Босфорское течение считалось не более чем поставщиком соли в ЧМ, так как его следы обнаруживались лишь на небольшом участке шельфа.

Через 10 лет после этого учеными МГИ из Севастополя была разработана 1,5-мерная модель босфорского плюма [Samodurov, Ivanov, 1998]. В ней параметры плюма, обеспечивающего стационарное наблюдаемое распределение температуры и солёности, вычисляются по усредненным вертикальным профилям температуры и солёности в 1-мерном море и проливе Босфор. На начальной стадии плюм вбирает в себя окружающую воду из нижней части ХПС и частично распределяется, а потом солёность его верхнего слоя становится выше солёности моря, и этот слой переходит в море в виде неких прослоек. Важно, что из этой модели получают две основные характеристики перемешивания вод: Vz – распределение по глубине вертикальной скорости подъема вод (за счет поступления прослоек) и Kz – коэффициента турбулентной диффузии (из сохранения стационарности).

Одновременно начались усиленные исследования юго-западной части моря с целью найти проявления «боковой» поставки воды и ее влияния на химические процессы. Такое влияние было найдено в виде прослоек с измененной (чаще повышенной) температурой и повышенным содержанием O_2 , что приводило к переслоенности O_2 и H_2S и заглоблению начала зоны H_2S на 0,2 ед. плотности (или на 30 м) [Konovalov et al., 2006]. Но такое воздействие плюма регистрировалось на расстояниях не более 80–90 миль от Босфорского пролива. Слои воды с повышением температуры даже менее чем на $0,1^\circ C$ хорошо видны на TS- (или T-плотность) диаграммах, но на каком удалении от Босфора они сохраняются, пока не ясно.

Наличие упоминавшейся выше 1,5-мерной модели позволило ученым из Севастополя и Америки рассчитать химическое воздействие плюма на 1-мерное море. Результат получился очень внушительный, который позволил авторам предположить, что само наличие в ЧМ suboxic layer обусловлено водами босфорского плюма. Ведь с его водами боковое поступление O_2 в анаэробную зону составляет примерно $25 \cdot 10^{10}$ моль в год, что в 5 раз превышает вертикальный поток O_2 в верхнюю часть suboxic layer [Еремеев и др., 2001], по другим расчетам превышение составляет 3 раза, что тоже очень много. И именно этот боковой поток, по мнению авторов, окисляет большую часть потока H_2S . Хотя, как говорилось выше, вертикального потока Mn(II) не хватает для окисления H_2S , далеко не все исследователи ЧМ согласны с тем, что такую модельную роль босфорского плюма можно распространять на все море.

Возражения:

1) В модельном 1-мерном море есть только два параметра перемешивания вод – Vz и Kz, по которым и были рассчитаны потоки. Но в 3-мерном море есть другие факторы – течения, циклонические и антициклонические вихри, зимняя конвекция и другие воздействия, влияющие на распределение солености и температуры. Так что вертикальный ход Kz может иметь совсем другой вид.

2) В юго-западном районе моря фиксируется заглобление верхнего горизонта появления H_2S (см. выше), но эти аномалии наблюдаются только на расстоянии не более 90 миль от пролива Босфор. Если же распространять их влияние на все ЧМ, то по ходу ОЧТ должно было бы наблюдаться постепенное выполаживание горизонта появления H_2S , но этого не заметно.

3) Другой эффект воздействия босфорских вод с повышенным содержанием O_2 – образование в этом районе повышенных концентраций взвешенного Mn(IV). Как отмечается в работе [Tebo et al., 2003], именно это вещество должно уноситься в другие районы моря. Однако Mn(IV), как известно, обладает повышенной скоростью оседания и быстро окисляет H_2S . Опять получается распространение босфорского окислительного потенциала на глубину, а не в верхние слои H_2S , и опять заметны все эти аномалии будут только на близком расстоянии от пролива Босфор, а не по всему морю.

Правда, косвенную поддержку влияния босфорского плюма можно приписать 1-мерной модели без босфорского плюма, описывающей взаимодействие всех основных окислителей и восстановителей в редокс-зоне ЧМ, а также их перенос за счет турбулентной диффузии [Yakushev et al., 2007]. В ней параметры взаимодействия и реакций между большим (примерно 20) количеством веществ берутся из наблюдений, а результатом является годовой цикл всех этих веществ. В модели, в частности, получается квазистационарный процесс взаимодействия вертикальных потоков O_2 и H_2S , но примерно 2,5% H_2S окисляется кислородом. Можно сказать, что при отсутствии босфорского плюма появляется С-слой (хотя и слабый). Но в похожей модели Т. Огуза [Oguz, 2002] получается наличие suboxic layer (в тонкости различий моделей мы не вникаем).

Если говорить в терминах автора, то субокислительная зона образуется из-за того, что O_2 при низких концентрациях не расходуется на окисление $C_{опг}$, а субвосстановительная – из-за повышенной скорости погружения $Mn(IV)$. Выше было показано, что потока O_2 вниз хватает на окисление $Mn(II)$ и NH_4 , но не хватает на окисление H_2S .

Таким образом, на наш взгляд, проблема окисления H_2S , как и причина существования в ЧМ мощного suboxic layer, пока не получили однозначного решения: измеренный вертикальный поток O_2 мал, а влияние плюма доказано только вблизи Босфора. Ниже будут рассмотрены поиски других поступлений O_2 в анаэробную зону – из-за взаимодействия ОЧТ с крутым склоном дна в южной части моря.

«Остаточные» концентрации O_2

Под «остаточными» автор понимает экспериментально найденные концентрации O_2 , все же достигающие H_2S и реагирующие с ним напрямую. Сторонникам suboxic layer пришлось ограничиться значением <3 мкМ (см. выше), так как такова была чувствительность их измерений. После работы [Стунжас, Якушев, 2006], где было показано полное расходование кислорода на взаимодействие с восстановленными соединениями, возможный уровень «остаточного» O_2 снизился до менее чем 1 мкМ. Но так как чувствительность определения других веществ примерно на порядок лучше, чем для O_2 , то вопрос, насколько полно расходуется кислород в этих процессах, оставался. Частично, причем в судовых условиях на ЧМ, эта задача была решена [Tebo et al., 2003] путем измерения зависимости скорости бактериального окисления $^{54}Mn(II)$ от концентрации O_2 . Реакция характеризуется двумя параметрами: максимальной скоростью и концентрацией O_2 полунасыщения ($K_{0,5}$), когда достигается половина этой скорости. Для разных районов моря скорости окисления менялись на два порядка (2–300 нМ Мп/час). Для нас особенно важно, что $K_{0,5}$ оказалась очень низкой: 0,3–2,5 мкМ O_2 . Отсюда следует, что «остаточные» концентрации O_2 , когда бактерии перестают «работать», могут

быть еще в несколько раз ниже. Как отмечает Б.М. Тебо, бактерии ЧМ оказались адаптированы к низким концентрациям O_2 , причем к концентрациям ниже нормального предела измерений.

Задача требовала максимально чувствительной аппаратуры, но идеального датчика O_2 пока не существует. Потому она была разрешена [Стунжас и др., 2013] путем комбинации данных открытого датчика и оптода (производства ЦАГИ). Здесь один прибор дополнял другой: ОД (благодаря высокой скорости опускания его чувствительность выросла) быстрый и в данном случае мог калиброваться по оптоду. На оптоде была использована краска, чувствительная к низким концентрациям O_2 (предел чувствительности был оценен в 0,02 мкМ), но оптод имел

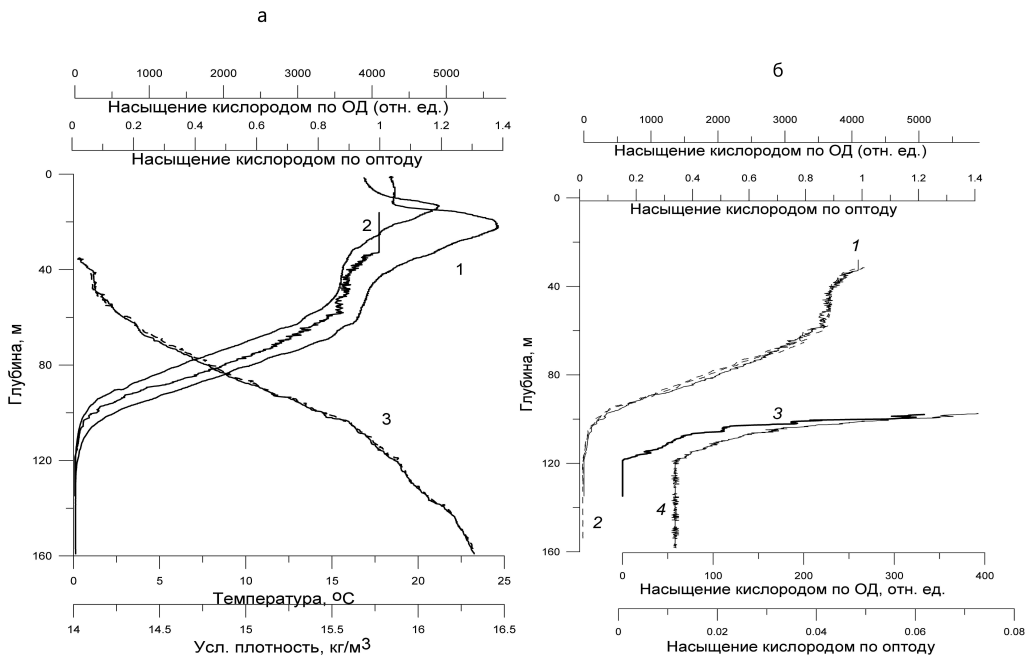


Рис. 2.4.5. а – вертикальное распределение на ст. 19 кислорода и плотности: 1 – данные оптода без коррекции на спуске и подъеме показывают гистерезис вследствие его инерционности, 2 – показания ОД (только спуск) располагаются внутри линии гистерезиса, так как их инерционность очень мала (см. текст), 3 – распределение плотности, оно показано два раза: на спуске (сплошная линия) и подъеме (пунктир), линии почти сливаются, что говорит об отсутствии запаздывания в данных других датчиков, кроме оптода; б – совмещение профилей парциального давления кислорода по показаниям ОД и оптода после введения динамической коррекции: 1, 2 – диапазон глубин 30–160 м, коррекция по 20 точкам (шкалы вверху), 3, 4 – диапазон глубин 90–160 м, коррекция показаний при подъеме по 2 точкам, чтобы было видно, что воспроизводится не только глубина $N_{O_{2-0}}$, но и тонкая структура распределения O_2 (шкалы снизу).

сравнительно большую инерционность (6 с), поэтому его показания на спуске и подъеме давали большое расхождение (гистерезис) (рис. 2.4.5а). Исполнителями был применен новый способ коррекции на запаздывание: не по двум, как обычно, а по двадцати точкам, что сильно понижает шумы сигнала, обычно возникающие при этой процедуре. Правильность коррекции оценивалась по открытому датчику. На рис. 2.4.5б видно отсутствие гистерезиса и практическое совпадение показаний оптода и ОД. Это позволило оценить чувствительность ОД в 0,1 мкМ, чувствительность оптода была еще в 5 раз выше.

На рис. 2.4.6 показаны данные по измерению остаточных концентраций O_2 на 7 станциях на разрезе длиной 12 км напротив г. Геленджика на глубине примерно

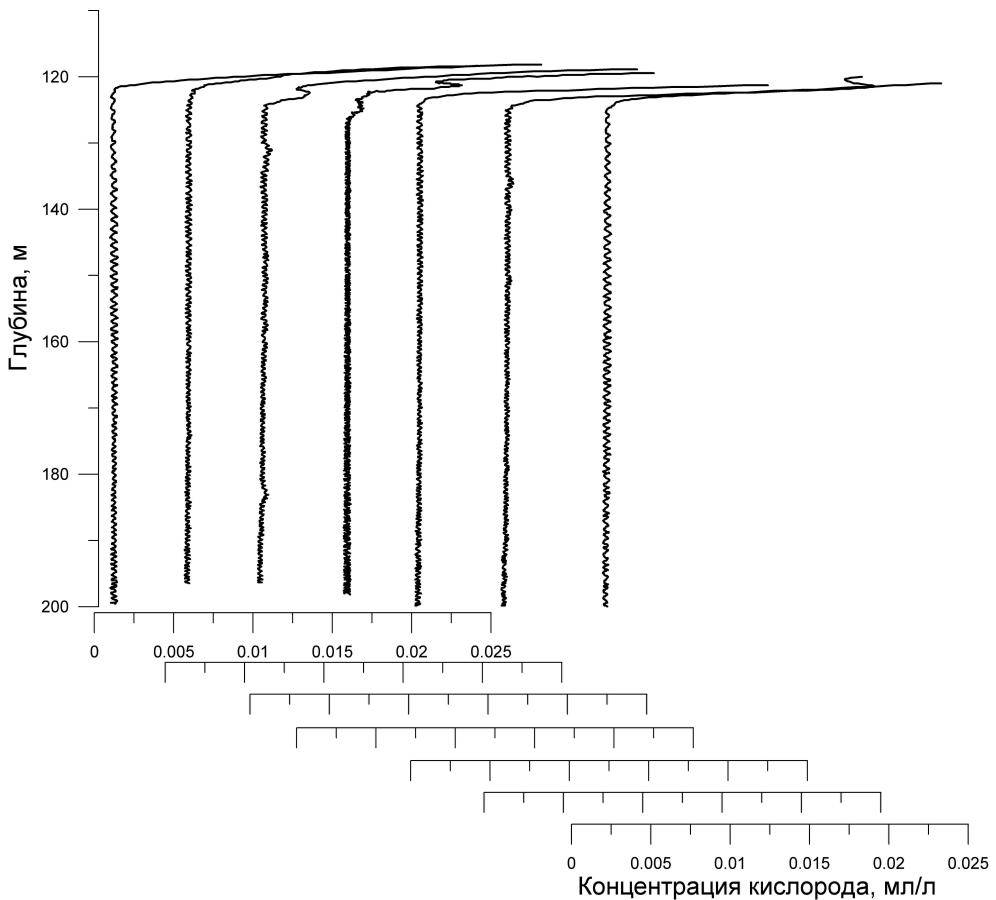


Рис. 2.4.6. Распределение минимальных концентраций кислорода на вдольбереговом разрезе. Станции с 16-1 по 16-7 расставлены по мере заглубления границы аэробных вод слева направо: 2, 5, 1, 6, 4, 3, 7. Сигнал фотолюминесцентного датчика (ФЛД) приведен при подъеме зонда. На ст. 16-6 скорость зондирования была понижена в 2 раза.

500 м. Изопикна 16,2 находилась на глубине 145–150 м, зондирование велось до 200 м (изопикна 16,48). Приведены данные при подъеме и без коррекции. Размах шкал здесь составляет 0,025 мл/л, т.е. всего 1,1 мкМ, а амплитуда шумов 0,01–0,02 мкМ. Эти данные содержат много информации.

1) Во всем исследованном слое нет заметного градиента O_2 , превышающего точность измерений, который мог бы свидетельствовать о прямом взаимодействии O_2 с H_2S . Так что кислород в реакции с $Mn(II)$ на границе субокислительной и субвосстановительной зон расходуется практически полностью (ниже 0,02 мкМ). В этом смысле результат подтверждает самую низкую величину $K_{0,5}$ [Tebo et al., 2003].

2) Из рис. 2.4.6 видна изменчивость распределения O_2 вблизи границы аэробных вод: сама эта глубина на разрезе менялась примерно на 5 м, иногда (как на ст. 16-1 и 16-6) в содержании кислорода регистрировались экстремумы и «ступеньки». На ст. 16-1 (и только на ней) было отмечено два локальных повышения O_2 на глубинах 181 и 131 м (в и вне зоны H_2S , соответственно), они составляют 0,01 и 0,02 мкМ, т.е. не превышают точности измерений, поэтому нельзя говорить об их достоверности, однако хотелось отметить возможность их присутствия.

3) На этих станциях заметно менялся градиент концентрации O_2 . Пока таких измерений мало, а они важны для теоретических расчетов, причем для O_2 , как гладкой функции, величина градиента тем меньше, чем при более низкой концентрации он измеряется. По измерениям автора [Стунжас, Якушев, 2006] с помощью ОД при чувствительности 1 мкМ в антициклоне, где есть сильные вертикальные движения воды, получилась средняя величина 0,7 мкМ/м. При измерениях оптодом (см. рис. 2.4.56) градиент в слое 20 м составлял 0,75, а в слое 12 м – уже 0,4 мкМ/м. По данным Г.М. Лютера (при чувствительности 3 мкМ), градиент составлял 0,5–1,0 мкМ/м, а по данным с поплавка ArgoBio 6900807 (измерения датчиком SBE-43), градиент при выклинивании O_2 (концентрация ниже 10 мкМ) получился еще больше: 1,2–2,9 мкМ/м. В нашем случае на рис. 2.4.6 градиенты кажутся очень большими, но численно они получились более низкими, в среднем 0,35 мкМ/м, вероятно, из-за того, что они вычислены для самых низких концентраций O_2 – ниже 1 мкМ.

4) Наши измерения проведены над склоном, а есть косвенные признаки, что «остаточный» O_2 в халистазах может иметь другой вид. А. Как было показано выше (см. рис. 2.4.2), характер распределения O_2 ниже оксиклина в области ОЧТ и халистазах – разный. В первых – его спад, как правило, плавный, а в халистазах – часто имеет вид «ступенек», что было подтверждено и отбором проб на анализы O_2 . Б. По данным Б.М. Тебо с соавторами [Tebo et al., 2003], в халистазах в среднем ниже максимальная скорость окисления $Mn(II)$ и выше $K_{0,5}$. Кроме того, там ниже, чем на склонах, концентрация взвешенного марганца, меньше интенсивность верхнего пика мутности. А это все должно сказываться на распределении «остаточного» O_2 , где, насколько нам известно, таких наблюдений пока не проводилось.

5) Выше говорилось, что в ЧМ прямое, т.е. чисто химическое, взаимодействие O_2 и H_2S практически не имеет места. Его заменяет более сложная цепочка окислительно-восстановительных превращений, в основном, с участием соединений марганца, которые производятся бактериями (хемосинтез). Из того, что рассказывалось про распределение O_2 и отсутствие его «остаточных» концентраций следует, что имеется три места, благоприятных для хемосинтеза, т.е. где встречаются потоки окислителя и восстановителя. Первое – граница субокислительной и субвосстановительной зон, здесь сверху выклинивается O_2 , а снизу ряд восстановленных соединений: $Mn(II)$, NH_4 , CH_4 и др. Второе – верхняя часть сероводородной зоны, в которую погружается взвесь $Mn(IV)$. Третье – прибосфорский район, где горизонтальный поток кислорода попадает в восстановительную зону [Yilmaz et al., 2006].

Присклоновое поступление O_2 в глубокие слои моря

Для всего ЧМ, кроме северо-западной его части, характерна узкая ширина шельфа. Вследствие этого велика роль взаимодействия циклонического ОЧТ с берегом (прибрежные антициклонические вихри, даунвеллинг вод и др.). Под присклоновым поступлением O_2 подразумевается возникновение придонного потока вод, первоначально бывших более поверхностными, а потому обладающими аномальными свойствами. Это как бы поступление O_2 «снизу». Физический механизм этого явления описан, например, в [Елкин и др., 2017]. Для нас интересно, что в результате этого на профиле вертикального распределения O_2 могут появиться максимумы. Автор случайно наблюдал их: в 1999 г. максимум O_2 был в субвосстановительной зоне [Стунжас, 2000], в 2004 г. максимум был на прибрежной станции в слое оксиклина [Stunzhas, 2005].

В последние годы в районе г. Геленджика ИО РАН организовал полигон непрерывных гидрофизических наблюдений. Результаты получились очень интересными, например, обнаружение интенсивного вентилирования пикноклина (появление максимума O_2) из-за взаимодействия ОЧТ с берегом [Ostrovskii, Zatsepin, 2016]. Другой – сильная временная изменчивость всех гидрофизических параметров: направления течения, колебания высоты уровня плотности и т.д. Был проведен статистический анализ результатов двухлетнего мониторинга вертикальной стратификации водной толщи, выполнявшегося автономным зондом «Аквалог» до глубины 265 м с интервалом в 4 часа. Оказалось, что вертикальные колебания глубины изопикны 16,2, обычно соответствующей местоположению верхней границы сероводородной зоны черноморской пелагиали, могут происходить в интервале глубин 125–215 м. Преобладающее залегание было на горизонте 167 м, с заглублением более частым, чем выполаживание. Насколько быстрым может быть изменение плотности, можно судить по рис. 2.4.7, на котором показано положение

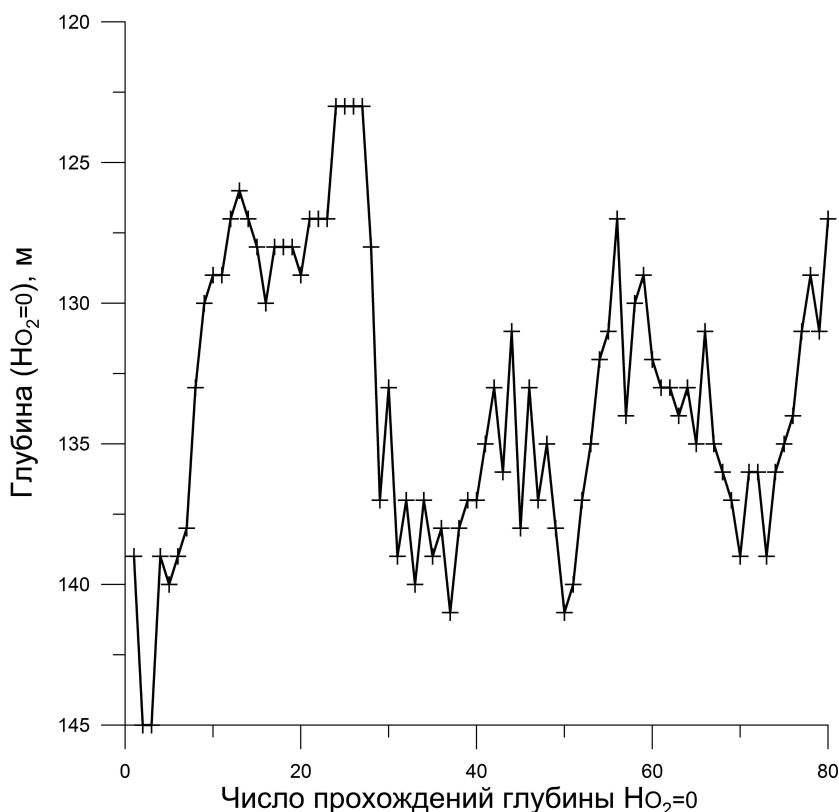


Рис. 2.4.7. Последовательность глубин $H_{O_2=0}$ по показаниям открытого датчика (ОД), включенного в состав зонда «Аквалог», совершавшего регулярные циклы всплытия-погружения между глубинами 260–10 м каждые 4 часа. Всего 80 пересечений границы $H_{O_2=0}$ за 13 дней. Статистика $H_{O_2=0} = 133,4 \pm 5,1$ м.

горизонта выклинивания O_2 по данным с ОД, стоявшем 2 недели на «Аквалог». Из рис. 2.4.7 видно, что за это время глубина $H_{O_2=0}$ менялась на 22 м (123–145 м при среднем положении на 133 м). Интересно, что за 4 часа могли происходить изменения $H_{O_2=0}$ на 6–8 м, хотя в среднем они были 1–2 м. Одновременно «Аквалог» измерял распределение плотности воды, и колебания изопикны 15,9 были очень близки, но не совсем совпадали с колебаниями уровня $H_{O_2=0}$. О причинах различия пока говорить по одному наблюдению преждевременно, это могло бы быть результатом чисто коррозионного влияния H_2S на открытый датчик за время его долгого пребывания в ней. Тем не менее, этот результат коррелируется с рис. 2.4.6, где наблюдалось пространственно-временное изменение уровня $H_{O_2=0}$

на 5 м на разрезе в 12 км за время 6 часов посредством оптода, на который H_2S никак не влияет.

В свете этих результатов можно надеяться на успех недавно начатого исследования, касающегося поисков «остаточного» кислорода, но не в водной среде, о чем говорилось выше, а в/над верхнем слое осадка. Речь идет о следующем. Еще с 20-х годов XX века появлялись сообщения об одиночных находках аэробных организмов в осадках чисто сероводородной зоны ЧМ. Большая часть ученых воспринимала их за артефакт, или, например, что грунт недавно попал на эту глубину из аэробной зоны в результате оползня. Но в последнее время в Севастополе в Институте ИНБИОМ было предпринято систематическое исследование таких находок (руководитель М.Б. Гулин). Их предварительный результат таков. Практически по всему крутому шельфу ЧМ от Крыма через Кавказ к проливу Босфор на глубине примерно 230–250 м в верхнем 1-сантиметровом слое осадка находят живые аэробные организмы. В основном это нематоды (черви) размером в доли миллиметра, так что в микроскоп видно их движение. Их там немного, порядка 5 штук на площади 10 см², что в 20–50 раз меньше, чем в аэробной зоне ЧМ. Но они есть на этих глубинах, а на глубинах 160–220 м их гораздо меньше. Автор участвует в этой работе, пытаясь найти «остаточный» кислород на границе воды и осадка в пробах с этих глубин. Пробы берутся грунтовой трубкой «Румолот», а кислород измеряется сенсором «PreSens» сквозь стенку трубки [Стунжас и др., 2018]. Первые результаты таковы: в осадке и даже в его пух-слое O_2 отсутствует в слое 130–250 м, но в пробе с глубины 161 м над осадком в слое около 3 см толщины O_2 был обнаружен в количестве 0,5 мкМ. Делать выводы рано, O_2 мог сохраниться там со времени последнего колебания границы $H_{O_2=0}$. Работы будут продолжены.

Таким образом, на смену старым представлениям о застойном Черном море приходит представление о сильной динамике его вод, переносящей кислород в глубинные слои моря, по крайней мере в областях крутых склонов. К каким это приведет последствиям, пока не ясно, но можно надеяться, что если обновление вод, и в частности верхнего слоя анаэробных вод, за счет присклоновых процессов будет доказано, то не потребуется распространять влияние босфорского плюма на все ЧМ.

Такая тенденция просматривается и в области физики. Ранее, начиная с рейса R/V «Кнопг» в 1988 г., было замечено, что TS-диаграмма вод ЧМ глубже 100–200 м гладкая и единая для всего моря, и только в его юго-западной части, не далее 80–90 миль от Босфора, наблюдаются отклонения температуры величиной до 0,1–0,2°C. В последние годы, особенно при анализе данных поплавков Арго, такие искажения стали наблюдать по всему морю. В работе [Falina et al., 2017] эти искажения TS-диаграммы приписываются воздействию босфорского плюма, т.е. его чисто физическое влияние распространяется на все море. Но есть доводы, что это проявления физических процессов конвекции и перемешивания, а воздействие плюма все же локальное (за исключением, конечно, поставки в ЧМ соли).

В начале этой статьи говорилось о революции в изучении ЧМ, вызванной американо-турецким рейсом «Кпорт» в 1988 г., а закончить ее нам хочется признаком новой революции во взглядах западных авторов [Stanev et al., 2018]. В обоих есть общий ученый – Ю. Мюррей (J. Murray), правда, в первой революции он стоял во главе, а во второй его роль пока не очень ясна. Обе революции – следствие использования новой техники, в последнем случае – поплавок «Арго» (WMO#6901866), измерявшего не только STD-параметры, но также концентрации O_2 , H_2S , NO_3 и обратное оптическое рассеяние (аналог мутности). Результаты двухлетнего дрейфа этого поплавка в значительной степени опровергают представления западных ученых о происходящих в ЧМ процессах (потому мы и называем их революцией), хотя очень близки к представлениям российских ученых, о которых говорилось в этой статье выше. В выводах авторов говорится: о локальной роли босфорского плюма в создании и поддержании равновесия suboxic layer (авторы используют термин interface); о быстрой и значительной изменчивости границ этого слоя в поле плотности; о большом значении прибрежных антициклонических вихрей (т.е. взаимодействия ОЧТ с южными склонами моря) и др. В то же время в статье [Stanev et al, 2018] нет анализа гидрофизической обстановки, нет и контроля точностных параметров датчиков, что чревато ошибками, потому, как нам кажется, выводы авторов следует рассматривать как заявочные. Тем более что пока действует всего один столь полно оснащенный поплавок «Арго».

Заключение

Итак, автором в той или иной мере затронуты разные аспекты поставки и расходования кислорода в ЧМ. Поставка из атмосферы, посредством босфорского плюма или локального воздействия ветра и течений изучаются физиками. Поставка за счет фотосинтеза – биологами. Потребление кислорода изучается химиками, биологами и микробиологами. Автор считает, что, несмотря на многолетнее изучение всеми этими специалистами Черного моря, его главная проблема – взаимодействие кислорода и сероводорода – еще не решена. А тесно связанный с этим вопрос об «остаточных» концентрациях кислорода в сероводородной зоне – где они могут присутствовать и использоваться аэробными организмами – находится в начальной стадии изучения. Решение этих задач требует системного подхода, что отражает название этой статьи и что пытался показать автор.