[1,2]Н. Г. Максимович, [1,2]О. Ю. Мещерякова, [2]А. Д. Деменев

[1]Пермский государственный национальный исследовательский университет
[2]Естественнонаучный институт Пермского государственного национального исследовательского университета

СЕРОВОДОРОД В КАРСТОВОМ ОЗЕРЕ ЦЕРИК-КЕЛЬ В КАБАРДИНО-БАЛКАРИИ

N. G. Maksimovich, O. Yu. Meshcheriakova, A. Demenev

[1]Perm State National Research University
[2]Institute of Natural Science of Perm State National Research University

HYDROGEN SULFUR IN KARST LAKE TSERIK-KEL IN KABARDINO-BALKARIA (RUSSIA)

Summary

The Blue Lake (Cherik-Kel) is a unique world-class object, being the deepest karst lake in Russia and the deepest karst spring-lake in the world. A general description of Cherik-Kel, the results of field research conducted during the expedition in September-October 2016, to study the lake's features and its origin are presented in the article.

Озеро Церик-Кель (Кабардино-Балкария) является самым глубоким карстовым озером России, которое отличается очень маленькой площадью (0,0216 км^2) при довольно большой глубине (279 м), а также самым глубоким карстовым озером-источником в мире (рис. 1). Оно находится в Кабардино-Балкарской республике, Черекском районе, 4 км южнее от населенного пункта Бабугент; расположено на северном склоне Скалистого хребта – одного из передовых хребтов Большого Кавказа в соседстве с двумя карстовыми озерами – Секретное и Верхнее – и карстовым провалом Кель-Кетчхен [1].

Район озера Церик-Кёль относится к основному для Кавказской складчатой области VI водоносному комплексу мощных верхнеюрских и меловых карбонатных и гипсовых отложений. В районе г. Нальчика и далее на восток карбонатные отложения юры и мела поставлены круто и образуют гребень хр. Скалистый высотой до 3 км и более. Этот комплекс трещинно-карстовых вод принадлежит к самым водообильным на Кавказе. Он питает водой мощные источники с дебитом в десятки и сотни литров в секунду. Состав вод этого комплекса довольно разнообразный. Наряду с пресными гидрокарбонатными кальциевыми водами распространены сульфатные воды, а в зонах погружения известняков под третичные отложения – воды солоноватые и даже солёные. Появление сульфатных кальциевых вод обусловлено растворением гипсовой толщи. Содержание сероводорода в них достигает 75 мг/л, минерализация не превышает 3 г/л. Водообильность комплекса является следствием развития в этих породах карстовых процессов. Водообильность также подтверждается большой величиной подземного стока [2].

Озеро Церик-Кель представляет собой одновременно несколько достаточно уникальных природных объектов: карстовую шахту (пропасть), карстовый источник и, естественно, озеро.

Рисунок 1 – Карстовое озеро Церик-Кёль в Кабардино-Балкарской республике (фото Н. Максимовича)

Абсолютная высота зеркала озера составляет 805 м. Озеро имеет форму удлиненного по меридиану четырехугольника, вершины которого закруглены, а стороны несколько волнисты вследствие наличия небольших мысов и заливчиков. Наибольшая длина по диагонали равна 233 м; наибольшая ширина – 146 м [3] (рис. 2).

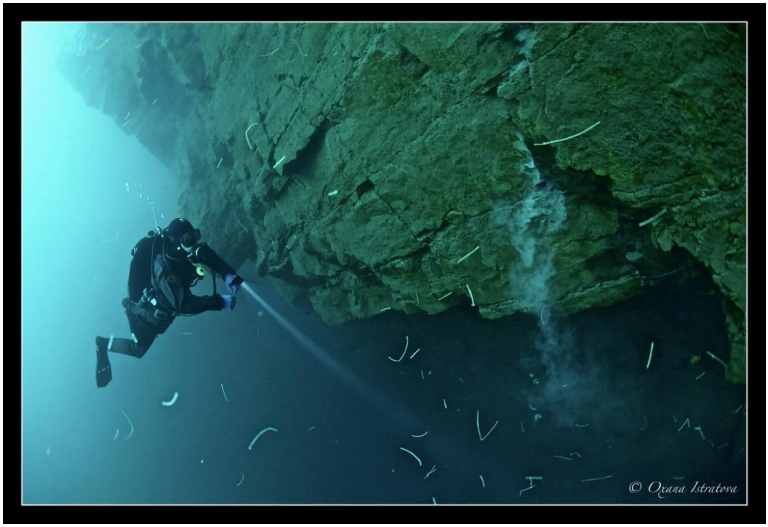

Рисунок 2 – Выходы белесых струй из трещин пород (фото О. Истратовой)

Одной из особенностей озера является наличие в его водах сероводорода. в Кабардино-Балкарской республике известен ряд холодных сероводородных источников и карстовых озер (рис. 3). Они практически не изучены, но пользуются популярностью у местного населения [4].

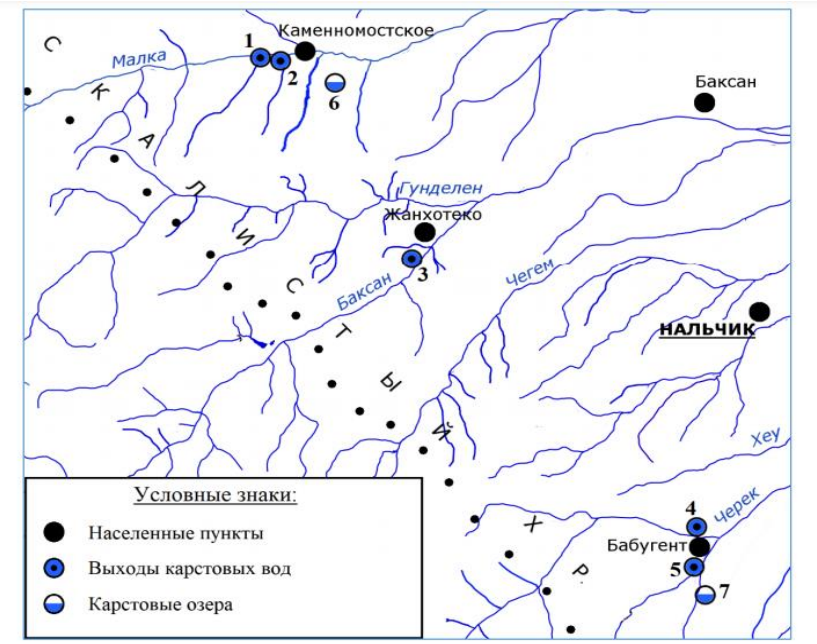

Рисунок 3 – Карта-схема расположения водных объектов карстового происхождения. Масштаб основы 1:200 000

1 – группа сероводородных источников «Псынашхибль» в пойме р. Малке на правом берегу в долине р. Большие Кураты; 2 – источник сероводородный «Тхабзашхопс» на речной террасе, правый приток р. Малке; 3 – источник сероводородный, левый приток р. Баксан; 4 – сероводородный источник «Ислису» на левом борту р. Черек Безенгийский в 1,5 км от устья; 5 – ручей из водоема в карстовой воронке в пойме р. Черек Балкарский; 6 – озеро Большой Шадхурей; 7 – озеро Церик-Кёль

В оз. Церик-Кель по наблюдениям дайверов из трещин в бортах озера периодически выделяются белесые потоки, которые сопровождаются выбросом сероводорода. На снимке, любезно предоставленным О. Истратовой (рис. 2), отчетливо виден момент такого выброса. Природа и периодичность этого явления до конца не изучены.

Приведем некоторые данные, полученные во время экспедиции в сентябре-октябре 2016 года, организованной Центром подводных исследований Русского географического общества.

Химический состав вод исследовался по следующему спектру компонентов: HCO_3^- (гидрокарбонаты), SO_4^{2-} (сульфаты), Cl^- (хлориды), Ca^{2+} (кальций), Mg^{2+} (магний), Na^+ (натрий) и K^+ (калий), NH_4^+ (аммоний), NO_3^- (нитраты), NO_2^- (нитриты), F^- (фтор), Sr^{2+} (стронций), PO_4^{2-} (фосфаты), минерализация, водородный показатель (pH), окислительно-восстановительный потенциал (Eh), электропроводность, соленость.

Результаты определения химического состава воды представлены в таблице. По результатам исследований установлено, что воды озера имеют преимущественно сульфатно-кальциевый химический состав. Содержание сульфатов изменяется от 509,7 до 577,0 мг/дм^3, при этом максимальные значения зафиксированы ближе к дневной поверхности озера, а минимальные на глубине 250 м (рис. 4). Вероятно, это связано с тем, что разгрузка подземных вод происходит в глубоких частях озера и постепенно с подъемом к дневной поверхности, вода насыщается сульфатами. На рисунке 4 отображена четко выраженная тенденция уменьшения концентрации сульфатов с глубиной.

Общая минерализация вод озера Церик-Кель составляет около 1000 мг/л, значения варьируются от 931,9 мг/л до 1002,04 мг/л. Прослеживается уменьшении минерализации с глубиной. Так как основным компонентом в химическом составе являются сульфаты, то значение минерализации в большей части зависит от их концентрации.

Минимальные значения Eh приурочены к зоне, где дайверы фиксируют выходы сероводорода по белесым струям, выходящим из трещин.

Таблица – Химический состав вод озера Церик-Кель

Показатель, единица измерения	Место отбора								
	Поверх-ность (0)	Река (1)	Глубина 6 м	Глубина 20 м	Глубина 50 м	Глубина 100 м	Глубина 150 м	Глубина 200 м	Глубина 250 м
Na^+, мг/дм^3	1,46	1,44	1,44	1,44	1,50	1,42	1,50	1,80	1,60
HCO_3^-,мг/дм^3	167,5	167,5	183	183	183	183	183	183	183
Cl^-, мг/дм^3	5,20	2,90	4,90	4,90	5,20	4,80	4,90	6,60	4,70
K^+, мг/дм^3	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
NO_2^-, мг/дм^3	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
NO_3^-, мг/дм^3	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
NH_4, мг/дм^3	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
F^-, мг/дм^3	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Sr^{2+}, мг/дм^3	5,78	5,85	5,92	5,89	5,80	5,80	5,80	5,80	5,70
Mg^{2+}, мг/дм^3	26,90	26,80	26,00	26,10	25,90	26,00	25,80	25,80	25,50
Ca^{2+}, мг/дм^3	223,20	226,30	215,20	222,10	219,40	210,80	213,30	217,10	208,90
SO_4^{2-}, мг/дм^3	528,00	577,00	570,10	542,00	536,80	534,90	547,00	534,10	509,70
PO_4^{2-}, мг/дм^3	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25
pH, ед.	7,87	8,15	7,99	7,99	7,88	7,97	7,92	7,96	8,01
Eh, В	-12	-20	-75	-70	-110	-27	-44	-64	-83
TDS, ppm	581	578	584	590	615	578	580	605	628
Проводимость, mS	1256	1156	1154	1181	1255	1154	1163	1327	1271
Минерализация, мг/л	952,36	1002,04	1000,74	1000,44	971,8	960,92	975,6	968,5	931,9

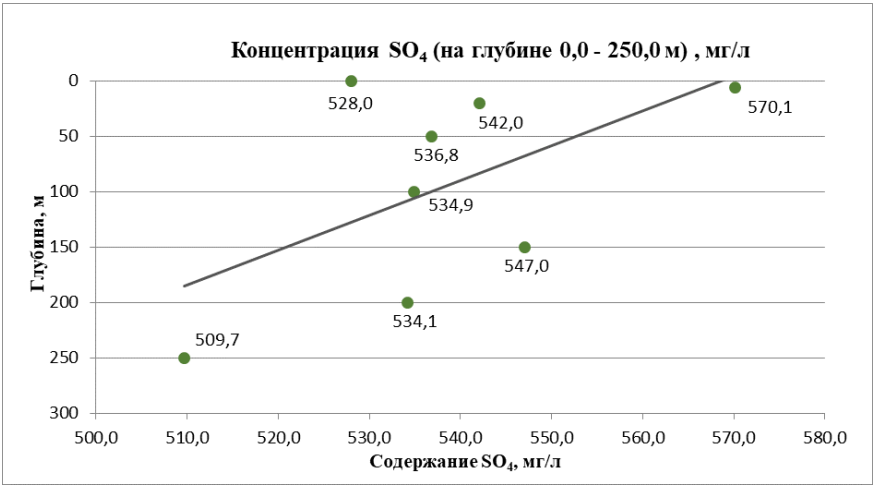

Рисунок 4 – Изменение содержания сульфатов с глубиной в озере

Таким образом, подземные воды озера Церик-Кель имеют сульфатно-кальциевый состав и приурочены к коренным породам. Разгрузка вод происходит из глубокозалегающего водоносного горизонта, а по мере восхождения вод в озере они насыщаются сульфатами при растворении горных пород. При этом не исключается возможность разгрузки вышележащих водоносных горизонтов в виде локальных источников.

Главным источником сероводорода в поверхностных водах являются восстановительные процессы, протекающие при бактериальном разложении органических веществ естественного происхождения. Одной из наиболее существенных причин появления сульфидов в воде и донных отложениях является сульфатредукция – процесс восстановления сульфатных ионов до сероводорода (1) под действием сульфатредуцирующих бактерий, протекающий в анаэробных условиях:

$$8(H^-)+SO_4^{2-}\rightarrow H_2S+2H_2O+2OH^- \qquad (1)$$

В качестве донора водорода сульфатредуцирующие бактерии используют главным образом органические кислоты, спирты и молекулярный водород.

Особенно интенсивно процессы разложения происходят в подземных водах и придонных слоях водоемов в условиях слабого перемешивания и дефицита кислорода. Обычно в поверхностных водах сероводород не содержится, или же присутствует в незначительных количествах в придонных слоях, главным образом в зимний период, когда затруднена аэрация и ветровое перемешивание водных масс. Иногда сероводород появляется в заметных количествах в придонных слоях водоемов и в летнее время в периоды интенсивного биохимического окисления органических веществ. В некоторых районах сероводород появляется в определенные времена года. Наиболее часто это происходит весной и осенью. Наличие сероводорода в воде служит показателем сильного её загрязнения органическими веществами.

Сероводород в природных водах может также находиться в виде ионов гидросульфида HS^- и (весьма редко) ионов сульфида S^{2-}. Соотношение между концентрациями этих форм определяется значениями pH воды: при pH = 7 содержание H_2S и HS^- примерно одинаково, при pH = 4 сероводород почти полностью (99,8%) находится в виде H_2S.

Сероводород относится к неустойчивым компонентам. Обычно содержание вещества в природных водах не превышает нескольких десятков миллиграммов в 1 л и быстро уменьшается при окислении кислородом; интенсивность окисления может достигать 0,5 грамм сероводорода на литр в сутки [5].

Таким образом, наличие сероводорода в озере Церик-Кель обусловлено развитием в водоносном горизонте анаэробных бактериальных процессов, в частности восстановлением сульфатов, вследствие появления в воде сульфат-ионов при растворении гипса водоносных пород и поступления в водоносный горизонт с инфильтрационными водами водорастворенных органических веществ.

При разгрузке сероводорода в озеро начинается химический процесс его окисления в присутствии кислорода:

$$2H_2S+O_2 \rightarrow 2S+2H_2O \qquad (2)$$

Продуктом данной реакции является сера, которая находится в коллоидном состоянии. Коллоидные частицы серы придают белесый цвет. Эти же самые коллоидные частицы серы, находящиеся в воде во взвешенном состоянии, придают воде голубоватый оттенок.

Поверхностного притока озеро не имеет. Оно полностью питается подземными карстовыми и глубинными минерализованными водами. Основную долю в питании озера составляют карстовые воды. Вытекает из озера единственная речка, впадающая затем в р. Черек. Она берет начало в северо-западном углу озера и имеет расход от 0,7 до 0,9 $м^3/с$ (в зависимости от сезона) [3, 6].

Рисунок 5 – Техногенное сероводородное озеро в долине р. Черек в районе Бабугента (фото Н. Максимовича)

Уровень в озере находится на отметке 805 м, уровень в р. Черек – 785 м. Между ними существует перемычка шириной всего около 200 м. В случае ее разрушения, размыва вода в озере упадет на 20 м. Такой сценарий, конечно, маловероятен, однако, например, бурение глубокой скважины в районе и излив из нее вод может привести к локальному снижению напоров вод, питающих озеро, и превращению его в бессточное.

В случае прекращения стока озеро превратится через некоторое время в застойное сероводородное озеро и потеряет рекреационную и иную привлекательности.

Подобные процессы могут быть спровоцированы и другими видами деятельности в районе озер: строительством, нарушением стока и т. д. Примером может служить бурение скважины в долине р. Черек в районе Бабугента. Скважина не была затампонирована, и из нее начался излив сероводородных вод. На месте скважины образовалось мелководное озеро, из которого постоянно вытекает ручей (рис. 5).

Таким образом, для сохранения озера Церик-Кель, уникального природного объекта мирового значения, необходимы следующие меры охраны: организация системы постоянного мониторинга состояния среды озера; контроль за инженерной деятельностью на прилегающей территории; запрет на бурение скважин на прилегающей территории; наблюдения за уровнем озера и р. Черека; благоустройство прилегающей территории для предотвращения загрязнения озера; экологическое воспитание местного населения и туристов, а также популяризация принципов бережного отношения к природному наследию.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Емузова Л. З., Хатухов А. М. Результаты комплексного исследования Кель-Кетчхен-карстового провала на Центральном Кавказе // Современные проблемы науки и образования. – 2015. – № 3. URL: http://www.science-education.ru/ru/article/view?id=20139 (дата обращения: 11.03.2016).
2. Гидрогеология СССР / Г. Н. Каменский, М. М. Толстихина, Н. И. Толстихин // Госгеолтехиздат, 1959. – 368 с.
3. Гигинейшвили Г. Н., Гвахария В. К., Канделаки В. В., Маткава Д. И., Симокишвили Д. М. Чирик-Кёль – глубочайшее карстовое озеро СССР // Известия Академии наук СССР. Серия Географическая. – 1983. – № 1.
4. Реутова Т. В., Дреева Ф. Р., Реутова Н. В. Сравнительная гидрохимическая характеристика водных объектов карстового происхождения в Кабардино-Балкарской республике // Известия Кабардино-Балкарского научного центра РАН. – 2020. – № 5. – 127–135.
5. Хмурчик В. Т. Микробиологические исследования озера Черик-Кель (Кабардино-Балкарская Республика) // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Естественные науки. – 2013. – № 3 (175). – С. 60-62.
6. Кузнецов И. Г. Озеро Церик-кель и другие формы карста в известняках Скалистого хребта на Северном Кавказе // Известия государственного Русского географического общества. – 1928. – Т. LX. –Вып. 2. – С. 245-293.