

УДК 551.465

## ИЗОТОПЫ СЕРЫ В ВЕРХНЕЙ ЧАСТИ АНАЭРОБНОЙ ЗОНЫ ЧЕРНОГО МОРЯ

© 2017 г. А. В. Дубинин<sup>1</sup>, Е. О. Дубинина<sup>2</sup>, Т. П. Демидова<sup>1</sup>, В. К. Часовников<sup>3</sup><sup>1</sup>Институт океанологии им. П. П. Ширшова РАН, Москва, Россия<sup>2</sup>Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва, Россия<sup>3</sup>Южное отделение Института океанологии им. П. П. Ширшова РАН, Геленджик, Россия

e-mail: dubinin@ocean.ru

Поступила в редакцию 26.01.2016 г., после доработки 29.02.2016 г.

Приведены новые данные по изотопному составу серы и содержанию сульфида и сульфата в верхней части анаэробной зоны Черного моря в зависимости от условной плотности вод. Наблюдения проводились на станции с координатами 44.489° с.ш. и 37.869° в.д. трижды в течение недели с интервалом в двое суток. Обнаружен локальный дефицит сульфат-иона до 1.7%, связанный с процессами сульфат-редукции. Аномалия в содержании сульфата была короткоживущей и не сказалась на его изотопном составе серы. Величина  $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4)$  в верхней части анаэробной зоны менялась от 21.2 до 21.5‰ и может быть получена при смешении водных масс аэробной зоны (21.1‰) и придонного конвективного слоя ( $23.0 \pm 0.2$ ‰). Изотопный состав серы сульфида менялся от –40.8% на глубине 250 м до –39.4% при содержании  $\text{H}_2\text{S}$  всего 2.7 мкМ на верхней границе анаэробной зоны. Рассмотрены две модели (баланса масс и фракционирования изотопов серы на основании уравнения Релея) для объяснения наблюдаемых различий в величине  $\delta^{34}\text{S}(\text{H}_2\text{S})$ .

DOI: 10.7868/S0030157417060041

### ВВЕДЕНИЕ

Сероводород в Черном море, являющийся продуктом бактериальной редукции сульфатов, обнаруживается на глубине более 90–240 м. Глубина появления сероводорода зависит от динамики водных масс. В циклонических круговоротах сероводород появляется ближе к поверхности, чем на их периферии и в области антициклонических вихрей, поэтому он может служить гидрофизическим трассером процессов перемешивания [5]. Появление сероводорода тесно связано с плотностью вод Черного моря. В настоящее время сероводород с содержанием больше 0.3 мкМ появляется в воде с условной плотностью 16.08–16.20 кг/м<sup>3</sup> [19].

Бактериальную природу сероводорода подтверждает изотопный состав его серы. В результате редукции сульфата состав серы сероводорода обогащается изотопом <sup>32</sup>S. Величины  $\delta^{34}\text{S}(\text{H}_2\text{S})$  в анаэробной зоне варьируют от –32.6 до –42.0‰ [16]. В верхней части анаэробной зоны (глубина 100–300 м) обнаружен сероводород, максимально обогащенный тяжелым изотопом <sup>34</sup>S [4, 10, 11, 16, 18]. Ниже на глубинах 300–1500 м величина  $\delta^{34}\text{S}(\text{H}_2\text{S})$  варьирует мало и в среднем близка к –40‰ [9, 11, 16]. Данные по изотопному составу серы сероводорода, имеющиеся в литературе, приводились исключительно в зависимости от глубины бассейна, что заметно затрудняет их сравнение во времени

и пространстве, особенно в верхней части анаэробной зоны, где имеют место максимальные вариации величин  $\delta^{34}\text{S}(\text{H}_2\text{S})$ . Решение этой проблемы было предложено в работе [10], где впервые полученные результаты по изотопному составу серы приведены относительно содержания сероводорода, распределение которого зависит от условной плотности [3]. Исследование изотопного состава серы сероводорода в зависимости от условной плотности, а не от глубины, позволяет проводить не только сравнение этого параметра по площади моря, но и рассматривать его в зависимости от времени наблюдения в пределах одной станции. Такие данные могут применяться для выяснения механизма окисления сероводорода и редукции сульфата на верхней границе анаэробной зоны в зависимости от динамики вод.

Содержание сульфата в Черном море растет с глубиной от 14.9 до 17.5 ммол/кг [1, 6, 7, 13] в соответствии с увеличением солёности от 18 до 22 епс (единицы практической солёности). Потребление сульфат-иона в процессах редукции в анаэробной зоне Черного моря приводит к постепенному уменьшению с глубиной сульфат-хлорного отношения ( $\text{SO}_4/\text{Cl}$ , г/г) от 0.141 до 0.137 [6, 7]. Направленный рост содержания изотопа <sup>34</sup>S в составе серы сульфата примерно на 2‰ с увеличением глубины моря впервые был обнаружен в работе [18]. Позже нами было показано, что изменение изотопного

состава серы сульфата  $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4)$  от 21‰ в анаэробной зоне до 23‰ (относительно стандарта Vienna Canyon Diablo Troilite (VCDT)) в глубинных водах (>1750 м) сопровождается снижением общего количества сульфата на 3% [9]. Вероятно, окисление изотопно-легкого сероводорода с величиной  $\delta^{34}\text{S}(\text{H}_2\text{S}) = -40\text{‰}$  в верхней части моря могло бы приводить к появлению и накоплению заметных количеств сульфата с изотопно-легкой серой. Попытки обнаружить сульфат с изотопно-легкой серой в области окисления сероводорода, однако, не увенчались успехом ни в Черном море, ни во впадине Кариакко [14, 15].

Целью данной работы является выяснение механизма формирования изотопного состава серы сероводорода в верхней части анаэробной зоны, обнаружение накопления изотопно-легкого сульфата и оценка влияния на эти процессы динамики водных масс. Поведение сероводорода и сульфата в верхней части анаэробной зоны Черного моря рассматриваются на основе вариаций их содержания и изотопного состава серы. В настоящей работе мы впервые представляем данные по изотопному составу серы сероводорода из верхней части анаэробной зоны, в которых содержания  $\text{H}_2\text{S}$  не превышают 2.7 мкМ. Ранее изотопный состав серы сероводорода был известен только для содержаний  $\text{H}_2\text{S}$  более 6 мкМ [11]. Кроме того, мы впервые приводим данные по величинам  $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4)$  и  $\delta^{34}\text{S}(\text{H}_2\text{S})$  вместе с содержаниями сульфата и сульфида относительно условной плотности черноморских вод. Обсуждаемые данные получены для проб воды, отобранных трижды через день для станции Ash – 1, 2, 3, расположенной в зоне континентального склона (глубина 1200 м).

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Пробы воды были получены в Черном море на станции с координатами 44.489° с.ш. и 37.869° в.д в 7 милях от Голубой бухты на НИС “Ашамба” 12, 14 и 16 июля 2014 г. Гидрофизические измерения выполнялись зондом “Sea Bird” фирмы Sea-Bird Electronics, Inc. Отбор проб проводился с помощью комплекса “Rosette”, оснащенного шестью 4-литровыми батометрами Нискина, начиная с глубины 250 м. Содержания сероводорода определяли спектрофотометрическим методом [2]. Кислород определяли методом Винклера [8].

Методика подготовки проб для анализа изотопного состава серы сероводорода и сульфата из одной пробы морской воды была подробно описана в работе [9]. Осаждение сульфида проводилось в виде  $\text{ZnS}$  и сульфата в виде  $\text{BaSO}_4$  из пробы морской воды объемом 1 или 3 литра в случае низких содержаний сероводорода. В пластиковый стакан объемом 1.5 л

наливали 50 мл раствора ацетата цинка (50 г ацетата цинка, 10 г ацетата натрия и 0.5 г хлорида натрия в 1 литре дистиллированной воды) непосредственно перед его заполнением из батометра при интенсивном перемешивании. Состав проб, зафиксированный таким способом, устойчив к окислению кислородом воздуха более суток. Спустя 8 часов после отбора в лаборатории химии ЮО ИО РАН после перемешивания осадок  $\text{ZnS}$  отфильтровывался на фильтровальной установке “Millipore” с использованием фильтра 0.45 мкм.

Для осаждения  $\text{BaSO}_4$  использовали часть фильтра объемом 150 мл. Пробу отбирали в стеклянный стакан и прибавляли 1–2 мл  $\text{HCl}$  (1:1). После нагревания до кипения добавляли 20 мл 10% раствора  $\text{BaCl}_2$ . Осадок  $\text{BaSO}_4$  отфильтровывали на установке “Millipore” с применением фильтра 0.45 мкм, фильтр промывали дистиллированной водой с добавлением 0.05 мл 6М  $\text{HCl}$ . В аэробной зоне при отсутствии сероводорода раствор ацетата цинка не добавляли, а сразу проводили осаждение сульфата из 150 мл морской воды, как это описано выше.

Конверсия  $\text{ZnS}$  в  $\text{Ag}_2\text{S}$  проводилась в колбе для дистилляции сероводорода в потоке аргона. Сероводород после добавления 20 мл  $\text{HCl}$  (1:1) и нагревания до кипения количественно улавливался 10 мл 5% раствора  $\text{AgNO}_3$  и осаждался в виде  $\text{Ag}_2\text{S}$ . После коагулирования на горячей плитке осадок фильтровали на установке “Millipore” через фильтр размером пор 0.45 мкм, промывая 5% раствором  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

Для проведения изотопного анализа серы высушенные осадки  $\text{Ag}_2\text{S}$  и  $\text{BaSO}_4$  были конвертированы в  $\text{SO}_2$  в элементном анализаторе FlashEA HT 1112. Изотопный состав серы в газе  $\text{SO}_2$  измерялся методом CF-IRMS на масс-спектрометре DELTA V + (Finnigan, Germany) в лаборатории изотопной геохимии и геохронологии ИГЕМ РАН. Вес образцов для определения изотопного состава серы составил 400 мкг для  $\text{Ag}_2\text{S}$  и 360 мкг для  $\text{BaSO}_4$ . До анализа в капсулы с  $\text{BaSO}_4$  был добавлен  $\text{V}_2\text{O}_5$  в соотношении по массе 1:1. В конце и начале каждой серии из 32 образцов измерялись величины  $\delta^{34}\text{S}$  в международных стандартах с составом  $\text{Ag}_2\text{S}$  (IAEA-S-1, IAEA-S-2 и IAEA-S-3) и  $\text{BaSO}_4$  (NBS 127). Измеренные величины нормализованы в международной шкале VCDT относительно стандартов IAEA-S-1 (–0.3‰), IAEA-S-2 (+22.67‰), IAEA-S-3 (–32.55‰), и NBS 127 (+21.1‰). Воспроизводимость полученных данных была лучше  $\pm 0.2\text{‰}$ . Результаты приведены относительно VCDT:

$$\delta^{34}\text{S}_{\text{sample}} = \left[ \frac{(^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{sample}}}{(^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{VCDT}}} - 1 \right] \times 1000.$$

Фракционирование сульфат-сульфид рассчитывалось по формуле  $\epsilon = 1000 \times (\alpha - 1)$ , где  $\alpha$  – фактор фракционирования:  $\alpha = (\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4) + 1000) / (\delta^{34}\text{S}(\text{H}_2\text{S}) + 1000)$ .

Для определения содержания сульфата перед отбором воды, содержащей сероводород, во взвешенную пластиковую пробирку объемом 50 мл добавляли 5 мл раствора ацетата цинка (50 г ацетата цинка, 10 г ацетата натрия и 0.5 г хлорида натрия в 1 литре дистиллированной воды) и затем приливали из батометра примерно 45 мл морской воды. Ацетат цинка не добавляли при отсутствии сероводорода в воде. Пробы хранились в холодильнике не более 2 месяцев. Для анализа отбирали весовым методом две аликвоты по 20 г каждая и фильтровали через фильтр “синяя лента” в стакан объемом 150 мл. Если ацетат цинка не добавляли, то пробу без фильтрования переводили в стакан на 150 мл. После фильтрования осадок промывали дистиллированной водой и доводили объем раствора до 100 мл. В стакан добавляли 2–3 капли метилового оранжевого и соляную кислоту (HCl 1:1) до

устойчивой розовой окраски. Стакан нагревали на плитке до кипения и добавляли нагретый до 80–90 °С раствор 10% BaCl<sub>2</sub>. После перемешивания оставляли на горячей бане, упаривая без кипения до объема 50 мл (примерно 3–4 часа). Затем раствор фильтровали через беззольный фильтр “синяя лента” (зольность 0.0001 г). Фильтр помещали в платиновый тигель, сушили при 105–110 °С, и затем озоляли в муфеле при 800 °С в течение 1 часа. Содержание SO<sub>4</sub> (ммол/кг) рассчитывали по формуле  $0.4116 \times m_{\text{BaSO}_4} \times 1000 / (m \times M)$ , где  $m_{\text{BaSO}_4}$  – масса сульфата бария,  $m$  – масса взятой пробы воды, а  $M$  – молярная масса сульфат-иона. Воспроизводимость параллельных определений составила 0.05 ммол/кг или 0.3 относительных %.

### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

12 и 14 июля сероводород на станциях Ash-1 и Ash-2 в количестве более 1 мкМ появлялся на горизонтах 175–176 м (условная плотность  $\sigma_\theta = 16.20$ – $16.21$  кг/м<sup>3</sup>) (табл. 1 и 2). 16 июля

**Таблица 1.** Изотопный состав серы сульфида и сульфата и их содержание в воде станции Ash-1 (12.07.2014 г.)

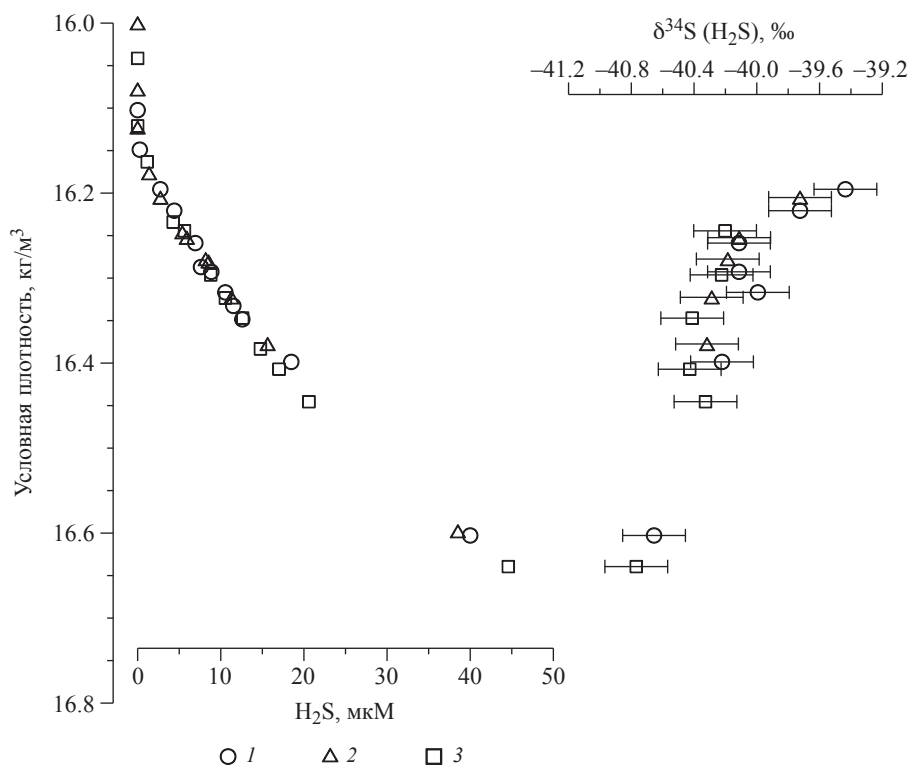
Глубина, м	Соленость, епс	Условная плотность, кг/м <sup>3</sup>	O <sub>2</sub> , мкМ	H <sub>2</sub> S, мкМ	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , ммол/кг	$\delta^{34}\text{S}(\text{H}_2\text{S}), \text{‰}$	$\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4), \text{‰}$
16.1	18.06	11.27	299		14.77		21.1
30.3	18.10	13.72	320				
46.1	18.22	13.97	297				
60.6	18.31	14.09	287				
79.9	18.54	14.32	251				
91.8	18.69	14.45	219				
100.8	18.97	14.68	172				
110.5	19.40	15.03	107				
120.3	19.75	15.30	49				
140.6	20.41	15.79	9.9				
160.8	20.72	16.02	1.8				
164.8	20.83	16.10		< 0.1			
169.6	20.89	16.15		0.3			
175.1	20.95	16.20		2.7		–39.4	
174.9	20.98	16.22		4.4		–39.7	21.3
179.9	21.03	16.26		6.9	17.02	–40.1	21.3
180.4	21.07	16.29		7.6			
185.1	21.08	16.29		8.9	16.97	–40.1	
185.2	21.11	16.32		10.5		–40.0	21.4
189.5	21.13	16.33		11.5	16.82		
190.1	21.15	16.35		12.6			
200.2	21.22	16.40		18.5	16.87	–40.2	21.4
253.7	21.50	16.60		40.0	17.14	–40.7	21.5

**Таблица 2.** Изотопный состав серы сульфида и сульфата и их содержания в воде станции Ash-2 (14.07.2014 г.)

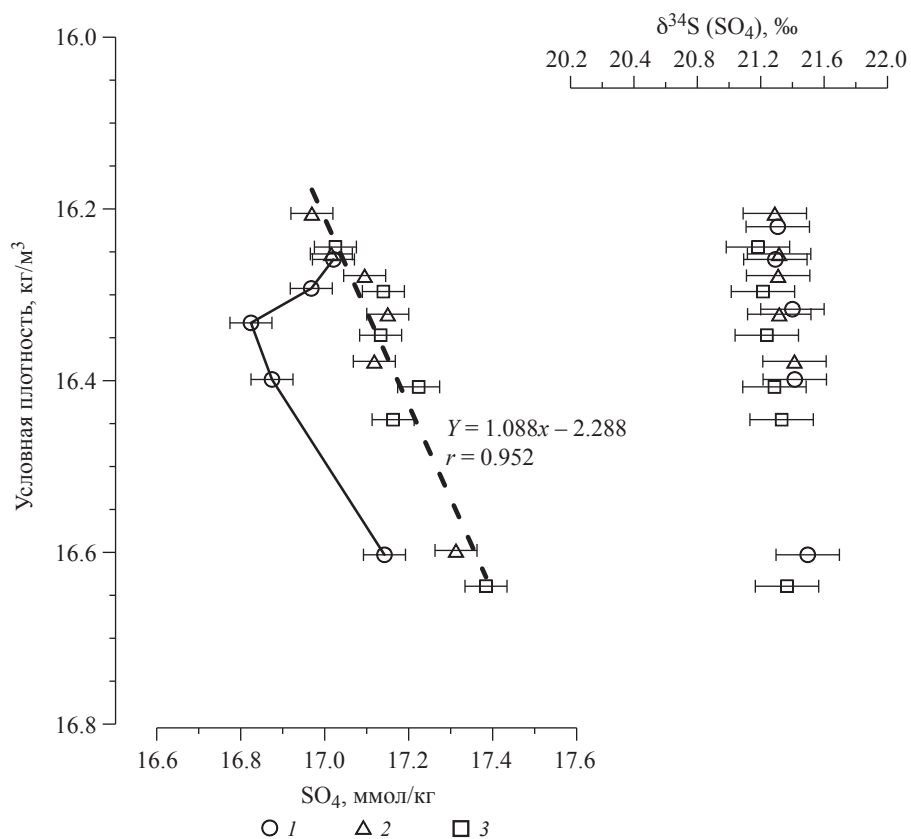
Глубина, м	Соленость, епс	Условная плотность, кг/м <sup>3</sup>	O <sub>2</sub> , мкМ	H <sub>2</sub> S, мкМ	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , ммол/кг	δ <sup>34</sup> S(H <sub>2</sub> S), ‰	δ <sup>34</sup> S(SO <sub>4</sub> ), ‰
3.0	17.71	10.08					
10.0	17.98	10.47					
14.3	17.96	11.24	289		14.72		21.1
20.0	17.72	11.66					
25.0	17.70	11.92					
29.9	17.85	12.34	447				
58.9	18.30	14.05	297				
89.3	18.62	14.40	230				
100.0	18.89	14.62	182				
110.5	19.26	14.92	127				
120.9	19.72	15.27	61				
142.3	20.32	15.73	11				
160.4	20.69	16.00	3.1	< 0.1			
167.0	20.79	16.08	2.9	< 0.1			
171.2	20.85	16.12	1.8	< 0.1			
175.7	20.93	16.18		1.4			
175.6	20.96	16.21		2.7	16.97	-39.7	21.3
180.7	21.02	16.25		5.4			
180.3	21.03	16.25		5.9	17.02	-40.1	21.3
184.7	21.06	16.28		8.2	17.10	-40.2	21.3
185.2	21.06	16.28		8.5			
189.4	21.12	16.32		11.3	17.15	-40.3	21.3
200.2	21.19	16.38		15.6	17.12	-40.3	21.4
250.8	21.49	16.60		38.5	17.31		

**Таблица 3.** Изотопный состав серы сульфида и сульфата и их содержания в воде станции Ash-3 (16.07.2014 г.)

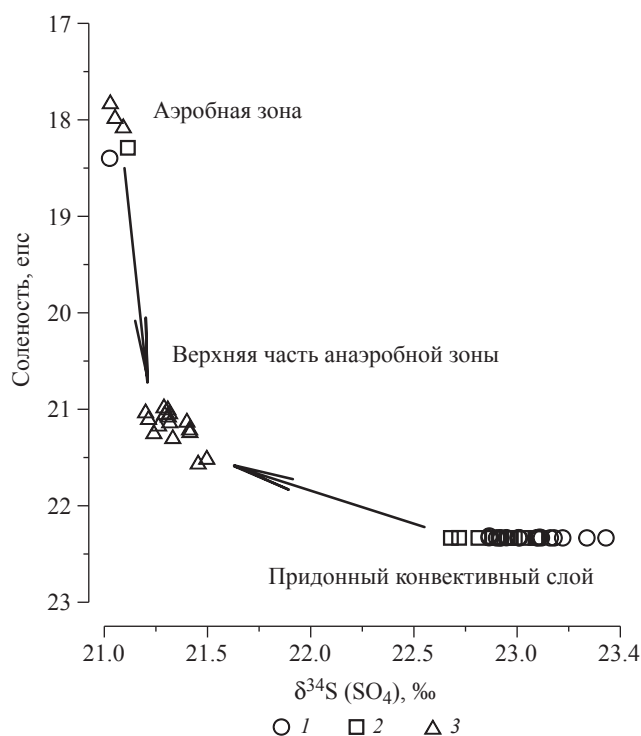
Глубина, м	Соленость, епс	Условная плотность, кг/м <sup>3</sup>	O <sub>2</sub> , мкМ	H <sub>2</sub> S, мкМ	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , ммол/кг	δ <sup>34</sup> S(H <sub>2</sub> S), ‰	δ <sup>34</sup> S(SO <sub>4</sub> ), ‰
0.9	17.81	9.89	242				
15.0	17.81	10.95	287		14.56		21.0
30.2	18.07	13.17	331				
44.5	18.23	13.98	295				
60.3	18.34	14.12	283				
91.0	18.99	14.70	162				
100.4	19.32	14.97	110				
110.1	19.70	15.26	55				
120.0	20.03	15.51	25				
139.7	20.51	15.87	5.6				
151.2	20.75	16.04	1.8	< 0.1			
156.1	20.85	16.12	1.8	< 0.1			
159.3	20.91	16.16		1.2			
165.5	21.00	16.23		4.3			
165.8	21.01	16.24		5.6	17.03	-40.2	21.2
170.0	21.08	16.30		8.8	17.14	-40.2	21.2
175.5	21.12	16.32		10.6			
180.1	21.15	16.35		12.6	17.13	-40.4	21.2
185.5	21.20	16.38		14.8			
190.9	21.23	16.41		17.0	17.22	-40.4	21.3
200.2	21.28	16.45		20.6	17.16	-40.3	21.3
250.9	21.55	16.64		44.6	17.38	-40.8	21.4



**Рис. 1.** Содержание и изотопный состав серы сероводорода в зависимости от условной плотности вод Черного моря на станциях Ash-1 (1), Ash-2 (2) и Ash-3 (3). Доверительный интервал соответствует воспроизводимости анализа.



**Рис. 2.** Содержание и изотопный состав серы сульфата в зависимости от условной плотности вод Черного моря. Пунктиром показана линия регрессии, построенная по данным для станций Ash-2 и Ash-3. Условные обозначения см. к рис. 1.



**Рис. 3.** Зависимость изотопного состава серы сульфата от солёности в воде Черного моря по данным станций 3426 (1) и 100–50 (2) [9] и настоящей работы (3). Стрелками показано изменение изотопного состава серы сульфата в результате процесса смешения.

сероводород определен в воде на горизонте 159 м ( $\sigma_\theta = 16.16$ ) (табл. 3). Зависимость содержаний сероводорода от условной плотности вод имеет квазилинейный характер (рис. 1). На основании этих данных для трех станций была построена линейная зависимость между содержанием сероводорода более 1  $\mu\text{M}$  и условной плотностью. Функция имеет вид  $\sigma_\theta = 0.011[\text{H}_2\text{S}] + 16.19$  при коэффициенте корреляции 0.973, что свидетельствует о появлении сероводорода на всех 3 станциях в воде с условной плотностью 16.19, несмотря на различие по глубине.

Изотопный состав серы сероводорода меняется нелинейно с приближением к границе анаэробной зоны (см. рис. 1). Величина  $\delta^{34}\text{S}(\text{H}_2\text{S})$  растет от  $-40.8\text{‰}$  на глубине 250 м ( $\sigma_\theta = 16.64$ ) до  $-39.4\text{‰}$  при содержании сероводорода всего 2.7  $\mu\text{M}$  ( $\sigma_\theta = 16.20$ ). Окисление сероводорода с таким изотопным составом серы может привести к появлению сульфата с изотопным составом серы, обогащенным легким изотопом  $^{32}\text{S}$ .

Эту гипотезу мы проверили, измеряя содержание и изотопный состав серы сульфата (рис. 2). Содержание сульфата закономерно менялось в соответствии с изменением солёности и плотности

от 17.38 ммол/кг на глубине 250 м ( $\sigma_\theta = 16.64$ ) до 16.97 ммол/кг на верхней границе анаэробной зоны ( $\sigma_\theta = 16.21$ ). Для сравнения были получены данные по содержанию сульфата и его изотопного состава в аэробной зоне на глубине 15 м. Они менялись от 14.77 до 14.56 ммол/кг строго в соответствии с изменением солёности. Изотопный состав серы был близок к данным для океана и Средиземного моря и менялся в узком диапазоне от 21.0 до 21.1 $\text{‰}$  [9, 17]. Содержание сульфата в пробах, отобранных 12 июля, заметно ниже, чем в пробах с той же условной плотностью, отобранных 14 и 16 июля: дефицит сульфата достигал 1.7% для воды с условной плотностью 16.33–16.40. Можно предположить, что наблюдаемый дефицит сульфата возникает за счет сульфатредукции в верхней части анаэробной зоны Черного моря. Однако изменения в содержании сульфата не отразились на его изотопном составе. Наблюдается постепенное уменьшение величин  $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4)$  от 21.5 $\text{‰}$  на глубине 250 м до 21.2 $\text{‰}$  на верхней границе анаэробной зоны (см. рис. 2), обусловленное процессом смешения сульфата аэробной зоны с изотопно-утяжеленным сульфатом, характерным для более глубоких горизонтов (рис. 3). Таким образом, примесь сульфата, полученного при окислении сероводорода, не была установлена в пределах чувствительности изотопного анализа.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Верхняя часть анаэробной зоны является не только зоной окисления сероводорода, но и его заметной продукции. Так, в работе [11] приводятся скорости сульфатредукции для верхней части анаэробной зоны, которые меняются в двадцать раз от 22 до 446 нмол/(л×день). Наши данные от 12 июля для станции Ash-1 показывают, что сульфатредукция может привести к заметной убыли сульфат-иона, которая, очевидно, может сохраниться только в условиях весьма слабого обмена воды. В ином случае локальный дефицит сульфата быстро исчезает, благодаря вертикальному и горизонтальному перемешиванию. Как показывают наши данные, формирование изотопного состава серы сульфата в воде Черного моря не связано с локальными зонами сульфатредукции в водной толще, а может быть описано процессами смешения сульфата придонного конвективного слоя и сульфата морской воды, не подвергавшегося процессам сульфатредукции (см. рис. 3). Дефицит сульфата относительно хлорности выявлен в Черном море Скопинцевым и Губиным [7] еще в начале 50-х годов прошлого столетия. Они показали, что минимум  $\text{SO}_4/\text{Cl}$  обнаруживается на глубине 2000 м. На этой глубине располагается придонный конвективный слой с однородным распределением не только

гидрофизических и гидрохимических параметров, но и изотопного состава кислорода и водорода воды и изотопного состава серы сульфата и сульфида [9]. Величина  $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4)$  в пределах придонного конвективного слоя равна  $23 \pm 0.2\text{‰}$ . Если предположить, что исходный состав сульфата морской воды в Черном море был равен  $21\text{‰}$ , то его изменение до  $23\text{‰}$  должно сопровождаться потерей  $3 \pm 1\%$  от исходного содержания сульфата [9]. За счет смешения сульфата придонного конвективного слоя с сульфатом анаэробной зоны мы получим изотопный состав серы верхней части анаэробной зоны, как это показано на рис. 3.

Нечувствительность изотопного состава серы сульфата к преобразованию форм серы в верхней части анаэробной зоны может быть связана как с процессами перемешивания водных масс, так и с одновременными процессами окисления и восстановления сероводорода. Изменение изотопного состава серы сероводорода в верхней части анаэробной зоны возможно за счет протекания двух процессов. Во-первых, к глубинному сероводороду с изотопным составом серы близким к  $-40\text{‰}$  может добавляться сероводород, полученный при более высокой скорости бактериальной редукции в условиях значительного поступления органического вещества. Повышение скорости редукции сульфата сопровождается меньшим фракционированием изотопов серы [12]. Формирование изотопного состава серы сероводорода за счет смешения глубинного сероводорода и полученного в верхней части анаэробной зоны впервые рассматривалось в работе [10]. Данный процесс можно описать с помощью уравнения баланса масс:

$$\delta^{34}\text{S} \times c = \delta^{34}\text{S}_i \times c_i + \delta^{34}\text{S}_d \times c_d,$$

где  $c = c_i + c_d$ .

Величины с индексами “i” и “d” обозначают содержание (с) и изотопный состав ( $\delta^{34}\text{S}$ ) сероводорода, поступающего из глубинного источника и полученного на интерфейсе соответственно. Обозначения без индекса относятся к наблюдаемым содержаниям и величине  $\delta^{34}\text{S}$  сероводорода, которую можно выразить из балансового уравнения:

$$\delta^{34}\text{S} = c_i/c \times (\delta^{34}\text{S}_i - \delta^{34}\text{S}_d) + \delta^{34}\text{S}_d.$$

При величине  $\delta^{34}\text{S}_d$  равной  $-40.8\text{‰}$  (наши данные, горизонт 250 м), а  $c_i = 2.7$  мкМ – минимальное содержание сероводорода, для которого известна максимальная величина  $\delta^{34}\text{S}_i = -39.4\text{‰}$ , получим линейную зависимость в координатах  $\delta^{34}\text{S} - c_i/c$ , показанную на рис. 4. Измеренные величины в этих координатах также можно описать линейной зависимостью, построенной по методу

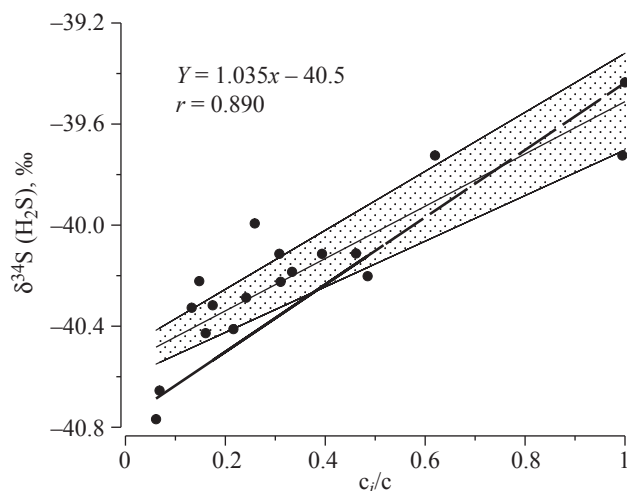


Рис. 4. Зависимость величины  $\delta^{34}\text{S}(\text{H}_2\text{S})$  от  $c_i/c$  для верхней части анаэробной зоны Черного моря, построенная по методу наименьших квадратов. Затененная область соответствует величине стандартного отклонения. Прерывистой линией показана расчетная зависимость  $\delta^{34}\text{S}(\text{H}_2\text{S})$  от  $c_i/c$  в соответствии с уравнением баланса масс.

наименьших квадратов (коэффициент корреляции  $r = 0.890$ ). Однако значительная часть данных в диапазоне  $c_i/c = 0.10 - 0.50$  заметно отклоняется от расчёта по балансу масс (см. рис. 4).

Второй сценарий включает бактериальное и химическое окисление сероводорода, которое сопровождается заметным фракционированием изотопного состава серы. При этом будет появляться новый сероводород, благодаря сульфатредукции in situ. Суммарный эффект изотопного фракционирования серы при окислении сероводорода и новой его генерации можно оценить на основании уравнения Релея (Rayleigh) [10], которое описывает изменение изотопного состава вещества в зависимости от его оставшейся доли:

$$\delta^{34}\text{S}_t - \delta^{34}\text{S}_0 = \epsilon \times \ln f,$$

где  $f$  – оставшаяся доля сероводорода при изменении величины изотопного состава серы от  $\delta^{34}\text{S}_0$  до  $\delta^{34}\text{S}_t$ . Это уравнение применимо для закрытых систем, а верхняя часть анаэробной зоны не может считаться таковой. Однако для проведения минимальной оценки изотопного фракционирования и сравнения модельных расчетов с натурными данными его использование вполне оправдано [10, 14]. Результаты расчетов релеевского исчерпания показаны на рис. 5 в координатах  $\delta^{34}\text{S}(\text{H}_2\text{S}) - \ln f$ , в которых этот процесс описывается простой линейной зависимостью. Коэффициент корреляции измеренных величин в этих координатах выше ( $r = 0.909$ ), а расчет по уравнению Релея заметно лучше описывает наблюдаемые вариации изотопного

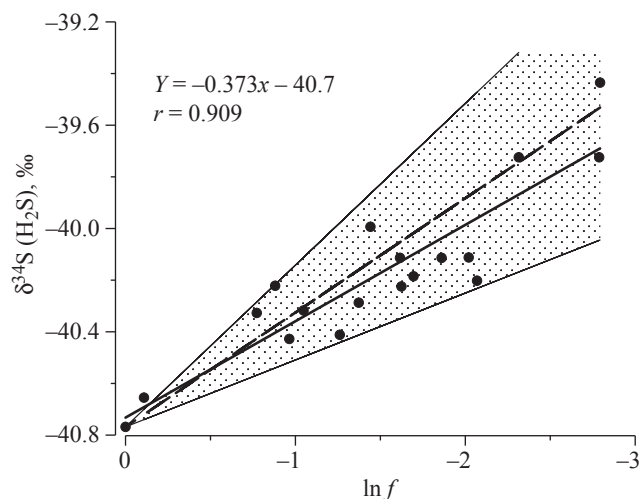


Рис. 5. Зависимость величины  $\delta^{34}\text{S}(\text{H}_2\text{S})$  от  $\ln f$  для верхней части анаэробной зоны Черного моря, построенная по методу наименьших квадратов. Прерывистой линией показана расчетная зависимость  $\delta^{34}\text{S}(\text{H}_2\text{S})$  от  $\ln f$  в соответствии с уравнением Релея. Залитая область соответствует стандартному отклонению величины изотопного фракционирования  $\epsilon = -0.44 \pm 0.18\text{‰}$ .

состава серы. В расчете получена средняя величина изотопного фракционирования серы при окислении сероводорода  $\epsilon = -0.44 \pm 0.18\text{‰}$ , что очень близко к оценкам, полученным ранее для верхней части анаэробной зоны Черного моря ( $-1.6\text{‰}$ ) [10] и бассейна Кариакто ( $-0.69$  и  $-1.15\text{‰}$ ) [14]. Приведенные нами выводы и расчеты основаны на большем количестве данных, чем в процитированных работах. Тем не менее, проведенная аппроксимация изотопных параметров сероводорода в зоне его окисления на основании моделей баланса масс и релейского исчерпания не позволяет отдать однозначное предпочтение одной из них. Однако модель фракционирования изотопов серы при окислении сероводорода, как нам представляется, лучше описывает наблюдаемые природные вариации.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применяемый метод исследования тонкой структуры верхней части анаэробной зоны в зависимости от времени показал, что процессы сульфатредукции могут сформировать дефицит сульфат-иона в размере 1.7% от общего количества сульфата. Однако этот дефицит и окисление сероводорода не позволяет установить заметное изменение изотопного состава серы сульфата. Основным механизмом формирования изотопного состава серы и содержания сульфата, по-видимому, является смешение водных масс, время обмена

которых слишком мало, чтобы достаточно долго сохранять аномалии в содержании сульфата.

Рассмотрены две модели, которые могут описать изменение величин  $\delta^{34}\text{S}(\text{H}_2\text{S})$  в верхней части анаэробной зоны Черного моря от  $-40.8\text{‰}$  до  $-39.4\text{‰}$ . Наблюдаемые природные вариации изотопного состава серы сероводорода заметно лучше описываются уравнением релейского исчерпания сероводорода с изотопным фракционированием  $\epsilon = -0.44 \pm 0.18\text{‰}$ . Отрицательное значение величины  $\epsilon$  указывает на предпочтительное окисление сероводорода с легким изотопом серы  $^{32}\text{S}$  в бактериальных и (или) химических процессах.

Авторы благодарят П.А. Стунжаса за критические замечания и полезное обсуждение работы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы 23 Фундаментальных исследований РАН “Фундаментальные проблемы океанологии: физика, геология, биология, экология”.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Безбородов А.А., Еремеев В.Н. Черное море. Зона взаимодействия аэробных и анаэробных вод. Севастополь: Морск. гидрофиз. институт АН Украины, 1993. 299 с.
2. Дубинин А.В., Демидова Т.П., Кременецкий В.В. и др. Определение восстановленных форм серы в анаэробной зоне Черного моря: сравнение методов спектрофотометрии и иодометрии // Океанология. 2012. Т. 52. № 2. С. 200–209.
3. Неретин Л.Н., Волков И.И. К вопросу о вертикальном распределении сероводорода в глубинных слоях Черного моря // Океанология. 1995. Т. 35. № 1. С. 66–71.
4. Неретин Л.Н., Гриненко В.А., Волков И.И. Изотопный состав сероводорода глубинных вод Черного моря // Докл. РАН. 1996. Т. 349. № 4. С. 542–545.
5. Неретин Л.Н., Демидова Т.П., Волков И.И. Некоторые аспекты пространственной изменчивости поля сероводорода у северо-кавказского побережья Черного моря // Океанология. 1997. Т. 37. № 3. С. 365–372.
6. Скопинцев Б.А. Формирование современного химического состава вод Черного моря. Л.: Гидрометеоздат, 1975. 226 с.
7. Скопинцев Б.А., Губин Ф.А. Некоторые результаты гидрохимических исследований в Черном море в 1952–1953 г. // Тр. Морск. гидрофиз. института АН СССР. 1955. Т. 5. С. 71–98.
8. Современные методы гидрохимических исследований океана. М.: ИО АН СССР, 1992. 200 с.
9. Dubinin A.V., Dubinina E.O., Demidova T.P. et al. Stable isotope evidence for the Bottom Convective



- Layer homogeneity // *Geochemical Transactions*. 2014. V. 15. P. 1–16.
10. Fry B., Jannasch H.W., Molyneaux S.J. et al. Stable isotopes studies of the carbon, nitrogen and sulfur cycles in the Black Sea and Cariaco Trench // *Deep-Sea Res. II*. 1991. V. 38 (Suppl 2). P. S1003–S1019.
  11. Ivanov M.V., Lein A. Yu. Fractionation of stable isotopes of carbon and sulfur during biological processes in the Black Sea // *Past and present water column anoxia*. Amsterdam: Springer, 2006. P. 373–417.
  12. Kaplan I.R., Rittenberg S.C. Microbiological fractionation of sulfur isotopes // *J. gen. Microbiol.* 1964. V. 34. P. 195–212.
  13. Kremling K. Relation between chlorinity and conductometric salinity in Black Sea water // *The Black Sea- geology, chemistry and biology*. Tulsa: The American Association of Petroleum Geologists, 1974. P. 151–154.
  14. Li X., Gilhooly III P., Zerkle A.L. et al. Stable sulfur isotopes in the water column of the Cariaco Basin // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2010. V. 74. P. 6764–6778.
  15. Neretin L.N., Böttcher M.E., Volkov I.I. The stable isotopic composition of sulfur species in the Black Sea water column // *Miner. Mag.* 1998. V. 62A. P. 1075–1076.
  16. Neretin L.N., Böttcher M.E., Grinenko V.A. Sulfur isotope geochemistry of the Black Sea water column // *Chemical Geology*. 2003. V. 200. P. 59–69.
  17. Rees C.E., Jenkins W.J., Monster J. The sulphur isotopic composition of ocean water sulphate // *Geochim. Cosmochim. Acta* 1978. V. 42. P. 377–381.
  18. Sweeney R.E., Kaplan I.R. Stable isotope composition of dissolved sulfate and hydrogen sulfide in the Black Sea // *Mar. Chem.* 1980. V. 9. P. 145–152.
  19. Yakushev E.V., Chasovnikov V.K., Debolskaya E.I. et al. The northeastern Black Sea redox zone: Hydrochemical structure and its temporal variability // *Deep-Sea Res. II*. 2006. V. 53. P. 1769–1786.

## The Sulfur Isotopes in the Upper Part of Anoxic Zone of the Black Sea

A. V. Dubinin, E. O. Dubinina, T. P. Demidova, V. K. Chasovnikov

New data on sulfur isotope composition of sulfide and sulfate in the upper part of the Black Sea anaerobic zone depending on the potential density of water were obtained. The observations were made at the station with coordinates 44.489° N and 37.869° E three times a week for every second day. A local negative anomaly of sulfate concentration up to 1.7% was associated with the processes of sulfate reduction. This sulfate deficit was short-lived and did not affect the sulfur isotope composition. In the upper part of the anaerobic zone the  $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4)$  value varied from 21.2 to 21.5‰, and may be formed by water masses mixing of the aerobic zone (21.1‰) and the Bottom Convective Layer ( $23.0 \pm 0.2\%$ ). The sulfur isotope composition of sulfide was changed from –40.8% at a depth of 250 m to –39.4‰ in water with  $\text{H}_2\text{S}$  content just 2.7  $\mu\text{M}$ . Two models (mass balance and fractionation of sulfur isotopes on the basis of the Rayleigh equation) were observed to explain the differences in the  $\delta^{34}\text{S}(\text{H}_2\text{S})$  values.