УДК 551.465

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ И ВАРИАЦИИ КОНЦЕНТРАЦИЙ ЭЛЕМЕНТНОЙ СЕРЫ В ВЕРХНЕЙ ЧАСТИ АНАЭРОБНЫХ ВОД ЧЕРНОГО МОРЯ

© 2024 г. А. В. Дубинин^{1, *}, Т. П. Демидова¹, О. А. Очередник², Л. С. Семилова¹, М. Н. Римская-Корсакова¹, Е. Д. Бережная¹, Е. Н. Зологина¹

¹Институт океанологии им. П. П. Ширшова РАН, Москва, Россия ²Южное отделение Института океанологии им. П. П. Ширшова РАН, Геленджик, Россия *e-mail: dubinin@ocean.ru

Поступила в редакцию 29.08.23 г. После доработки 04.09.23 г. Принята к публикации 16.11.23 г.

Элементная сера и ее производные полисульфиды играют ключевую роль в процессах окисления сероводорода в анаэробных бассейнах. Имея низкую растворимость, элементная сера в основном представлена взвешенными формами. Однако в сульфидных водах она образует хорошо растворимые полисульфиды. Настоящая работа посвящена исследованию элементной серы и полисульфидов в верхней части анаэробной зоны Черного моря в 2017—2019 и 2022 гг. на станциях, расположенных на континентальном шельфе у побережья Кавказа и Крыма. Отбор проб, их фильтрование и определение серы проводились в строго анаэробных условиях в атмосфере аргона.

Концентрация элементной серы (zero-valent sulfur (ZVS) — элементная сера в сумме с полисульфидами) растет с глубиной и ростом содержания сероводорода, от 0.01 в области редокс интерфейса до 0.67 мкмоль/кг на глубине 600 м. Доля элементной серы в составе ZVS составляет 23±5%. Расчет концентрации полисульфидов, находящихся в состоянии равновесия с взвешенной серой, показывает, что глубже 20—25 м от верхней границы анаэробной зоны их концентрация оказалась выше коцентрации ZVS и на глубине 600 м различались примерно в 3 раза. Преобладание элементной серы над сульфидной в составе полисульфидов на глубинах 450 и 600 м может быть причиной утяжеления ее изотопного состава на 2.2‰ относительно серы растворенного сульфида (—41.0‰ VCDT).

Ключевые слова: элементная сера, сера нулевого заряда, сероводород, Черное море, полисульфиды **DOI:** 10.31857/S0030157424020056 **EDN:** RVTGRZ

ВВЕДЕНИЕ

Элементная сера и полисульфиды играют заметную роль в окислительно-восстановительном цикле серы на поверхности Земли. Они появляются в биогенных и абиогенных процессах окисления сероводорода в меромиктических водоемах [10, 20, 21, 27].

В Черном море, крупнейшем на планете водоеме с анаэробными условиями, в прибосфорском районе в воде на горизонте глубже 90—100 м элементная сера является продуктом абиогенного окисления сульфида кислородом воды нижнебосфорского течения [21].

$$2HS^- + O_2 \leftrightarrow 2S^0 + 2OH^- \tag{1}$$

Элементная сера в воде на редокс интерфейсе и в толще анаэробной зоны неоднократно становилась объектом исследования [16, 23, 25]. Было

показано, что концентрация элементной серы растет с глубиной и имеет максимум в верхней части анаэробной зоны до 200 nM [16]. Появление элементной серы в верхней части анаэробной зоны связано с окислением сероводорода в основном оксидом марганца [9, 15]

$$MnO_2 + HS^- + 3H^+ \leftrightarrow Mn^{2+} + 2H_2O + S^0$$
 (2)

или бактериальным путем [16]

$$CO_2 + 2H_2S \leftrightarrow 2S^0 + C(H_2O) + H_2O.$$
 (3)

Растворимость элементной серы (S^0) в морской воде Черного моря весьма низкая. Ее можно оценить на основании уравнения зависимости константы реакции (K) растворения ромбической серы α - S_g (s) \leftrightarrow S_g (aq) от температуры, которое приводится в работе [18],

$$\ln K = -\frac{5701}{T} + 1.803,$$

где Т — температура в градусах Кельвина.

Расчеты показывают, что растворимость серы (S⁰) в морской воде Черного моря при температуре 9°С составляет 49 nM, при 25°С — 80 nM, при определении растворимой фракции фильтрование в работе [18] проводилось через фильтр с размером пор менее 0.22 мкм. В сероводородной зоне она может заметно возрастать за счет образования полисульфидов [9, 19, 20, 23]

$$HS^- + (n-1)S^0 \leftrightarrow S_n^{2^-} + H^+.$$
 (4)

Являясь промежуточной формой при окислении сероводорода, элементная сера может диспропорционировать на сероводород и сульфат:

$$4S^0 + 4H_2O \leftrightarrow 3H_2S + SO_4^{2^-} + 2H^+.$$
 (5)

Множество циклов диспропорционирования серы приводит к увеличению различий в изотопном составе серы сульфата и сульфида [10, 27].

В Черном море исследование распределения элементной серы дало противоречивые результаты. В работе [16] в верхней части анаэробной зоны идентифицирован пик концентрации элементной серы величиной 200 nM. Близкие по величине концентрации серы 30-60 nM были определены в работе [23]. Методом дистилляции с пределом обнаружения 20 nM элементная сера и полисульфиды не были обнаружены в субокислительной зоне [2]. В этой же работе было показано, что концентрация элементной серы и полисульфидов (в сумме) постепенно росла в сульфидной зоне моря вместе с концентрацией сульфидов, не образуя максимум ниже редокс интерфейса. Принимая во внимание недостаточность знаний о поведении элементной серы в анаэробной воде Черного моря и их фрагментарность, нами были предприняты многолетние исследования в 2017-2019 и 2022 гг. по изучению распределения концентраций серы нулевого заряда (zero-valent sulfur, ZVS) и взвешенной элементной серы (S^0) с размером частиц больше 0.45 мкм. Цель настоящей работы — определить основные черты распределения серы нулевого заряда и элементной серы в воде Черного моря, рассмотреть вариации ZVS в результате многолетних наблюдений, оценить ее зависимость от концентрации сероводорода и показать доминирующую роль полисульфидов в распределении серы нулевого заряда в сульфидных водах Черного моря.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Материал для исследований отобран с помощью комплекса "Rosette", оснащенного шестью 4-литровыми батометрами Нискина. На станциях Ash10 и Ash12 в 2017 г. отбор проб проводился до глубины 320 м, а на станциях Ash13, 15-17 и 19 в 2018—2019 годах до глубины 600 м во время однодневных рейсов МНИС "Ашамба". Все вышеупомянутые станции расположены на континентальном склоне (координаты 44.489° с.ш., 37.870° в.д.) с глубиной дна 1200 м, кроме станции Ash10 (координаты 44.520° с.ш., 37.901° в.д.), расположенной ближе к берегу, с глубиной дна 500 м (рис.1). Гидрофизические измерения выполнялись СТD зондом "Sea Bird 19+" фирмы "Sea-Bird Electronics, Inc".

На станции 138.1 (координаты 44.543° с.ш., 34.533° в.д.) (рис. 1) в 142 рейсе НИС "Профессор Водяницкий" (октябрь 2022 г.) отбор проб осуществлялся двенадцатью 8-литровыми батометрами General Oceanic, а гидрофизические измерения выполнялись зондирующим комплексом Idronaut Oceanseven 320 PlusM. Станция находится на континентальном склоне Крыма, глубина водной толши составила около 1450 м.

Отбор проб из батометров осуществлялся под небольшим давлением аргона. Для отбора проб все бутылки из полиэтилена емкостью 1 л предварительно заполнялись аргоном. Для анализа серы нулевого заряда в каждую емкость предварительно добавляли суспензию $\mathbf{Zn}_2(\mathbf{OH})_2\mathbf{CO}_3$ и заполняли аргоном особой чистоты 99.998%.

На станции 138.1 с каждого горизонта отбирали по две пробы массой примерно 1 кг, в одну предварительно добавляли суспензию Zn₂(OH)₂CO₂. После отбора проб бутыли хранились в холодильнике при температуре +4°C до процедуры фильтрования через фильтр 0.45 мкм Millipore в атмосфере аргона не более 3 суток. Фильтр с осадком помещали в полипропиленовую пробирку, заполненную аргоном, и плотно закрывали крышкой. До анализа фильтры хранились при температуре -20°C. Элементную серу анализировали методом отгонки сероводорода после восстановления раствором CrCl, [2]. Элементная сера, полученная в результате осаждения с Zn₂(OH)₂CO₂, представляет собой сумму взвешенной элементной серы, коллоидной элементной серы и серы разрушенных полисульфидов. Далее мы будем называть эту форму — сера с нулевым зарядом (zero-valent sulfur, ZVS) в отличие от взвешенной серы, которую мы получили фильтрованием и она представлена элементной серой (S^0) .

Для оценки воспроизводимости метода определения ZVS на станциях случайным образом отбирали и анализировали параллельные пробы, отобранные из одного батометра. В результате для 11 пар проб в диапазоне концентраций от 0.04 до 0.34 мкмоль/кг стандартное отклонение составило 0.02 мкмоль/кг.

Сероводород анализировали спектрофотометрическим методом с метиленовым голубым в тот же день после отбора проб, добавляя пробу морской воды в раствор ацетата цинка (5 мл) [1]. Низкие концентрации сероводорода на редокс интерфейсе определялись методом дистилляции [2], предел обнаружения составил 0.01 мкМ. Концентрации растворенного кислорода анализировали методом Винклера [6].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Концентрации ZVS меняются от 0.01 в области редокс интерфейса до 0.67 мкмоль/кг на станции Ash17 в 2019 г. На всех станциях в разные годы наблюдения концентрация ZVS растет с увеличением условной плотности и глубины анаэробной зоны (рис. 2, табл. 1). Ни в одном случае из 8 станций не отмечено заметного максимума кон-

центраций серы в области редокс интерфейса, который был определен ранее [16]. Обнаруженные концентрации ZVS обычно близки к пределу обнаружения (0.01 мкмоль/кг) выше горизонта, где заканчивается сероводород. Отношение ZVS к концентрации $\rm H_2S$ уменьшается в 1000 раз от редокс интерфейса до глубины 600 м: от 2 до 0.002 (рис. 3), что, видимо, определяется тем, что ZVS является продуктом окисления сероводорода в верхней части анаэробной зоны.

В 2017 г. концентрация ZVS была измерена на двух станциях на континентальном склоне: на станции Ash10 (глубина дна 500 м, не показана на рис. 1) и на станции Ash12 (глубина дна 1200 м). Несмотря на расстояние порядка 3 км между станциями, концентрации ZVS оказались весьма близки и менялись от 0.02 до 0.52 мкмоль/кг (табл. 1). Начиная со станции Ash12, все последующие определения элементной серы на станциях Ash производились в точке с одинаковыми координатами для оценки межгодовой и короткопериодической в течение недели изменчивости.

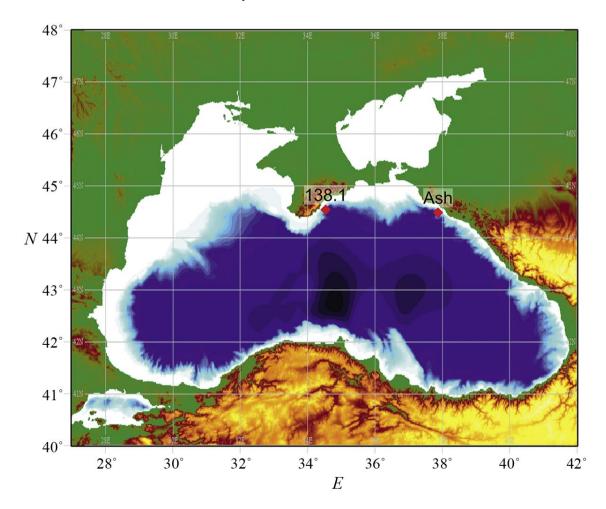


Рис. 1. Места расположения станций Ash (44.489° с.ш., 37.870° в.д.) и 138.1 (44.543° с.ш., 34.533° в.д.).

В 2018 г. получено три профиля ZVS на станциях Ash13, Ash15 и Ash16. Станции Ash13, Ash15 и Ash16 выполнены 7, 12 и 14 июля 2018 г. Профили элементной серы оказались весьма близки между собой, хотя в результате апвеллинга в течение недели наблюдения произошел подъем границы редокс интерфейса с глубины 169 м (плотность 16.10 кг/м³) до глубины 148 м (на 21 м) (рис. 4).

В 2019 г. на станциях Ash17 и Ash19 глубина изопикны 16.20 кг/м^3 также была различной (табл. 1). На станции Ash17 (06 июля 2019 г.) она была на глубине 165 м, через неделю 12 июля граница поднялась до глубины 153 м. Этот подъем

(12 м) не привел к различиям в распределении концентраций ZVS. Концентрации серы растут от появления сероводорода до глубины 400 м. Ниже на станции Ash19 они уменьшаются в два раза с 0.40 до 0.20 мкмоль/кг. На станции Ash17 распределение элементной серы с глубиной оказалось весьма похожим (табл. 1).

На станции 138.1 (рис. 1) 7 октября 2022 г. были получены элементная сера (S⁰) и ZVS (табл. 2). Начиная от области редокс интерфейса (150 м), с появлением и ростом концентрации сероводорода концентрация ZVS возрастает от 0.07 до 0.20—0.26 мкмоль/кг до глубины 400 м

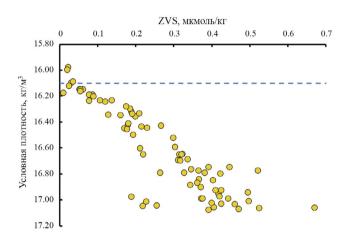


Рис. 2. Изменение концентраций серы нулевого заряда в воде Черного моря в зависимости от условной плотности на станциях Ash в 2017-2019 гг. Пунктиром показана верхняя граница анаэробной зоны (условная плотность 16.10 кг/м^3).

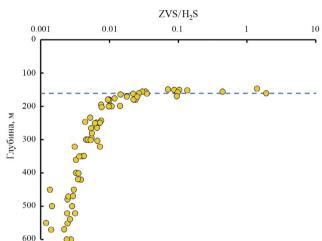


Рис. 3. Изменение величины ZVS/H_2S в водной толще анаэробной зоны Черного моря на станциях Ash. Пунктиром показана верхняя граница анаэробной зоны (в среднем 160 м).

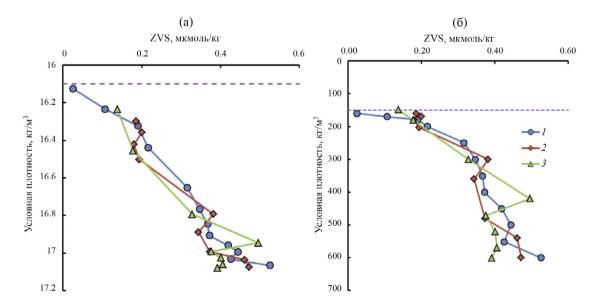


Рис. 4. Распределение ZVS на станциях Ash13 (*1*), Ash15 (*2*) и Ash16 (*3*) в поле плотности (а) и с глубиной (б). Пунктиром показан редокс интерфейс.

Таблица 1. Концентрации серы нулевого заряда (ZVS) и сероводорода с изменением глубины и условной плотности на станциях серии Ash

Глубина,	Условная плот-	H ₂ S,	ZVS,	Глубина,	Условная плот-	H ₂ S,	ZVS,
M	ность, кг/м ³	мкМ	мкмоль/кг	M	ность, кг/м ³	мкМ	мкмоль/кг
Станция Ash10			Станция Ash15				
135	15.98	0.0	0.02	160	16.30	6.9	0.19
145	16.10	0.0	0.03	170	16.36	11.1	0.20
151	16.15	0.6	0.06	180	16.42	18.1	0.18
151	16.15	0.6	0.05	203	16.50	25.1	0.19
156	16.19	2.6	0.09	300	16.79	79.0	0.38
156	16.19	2.6	0.08	361	16.89 16.99	105	0.34
162	16.25	5.4	0.12	480 540	17.04	151 171	0.37 0.46
175	16.35	13.5	0.16	600	17.04	171	0.46
195	16.45	22.2	0.17	000	1	ı	0.4/
234	16.60	40.1	0.21	Станция Ash16 149 16.24 1.9 0.14			
246	16.65	49.5	0.22	180	16.46	17.8	0.14
266	16.70	57.7	0.31	300	16.79	71.5	0.33
295	16.75	71.1	0.39	420	16.95	127	0.50
321	16.79	83.8	0.27	471	16.99	148	0.38
321	Станция	l	0.27	521	17.03	164	0.40
146	16.00	0.01	0.02	570	17.06	184	0.41
156	16.09	0.01	0.02	601	17.08	197	0.39
				Станция Ash17			
158	16.15	0.56	0.05	160	16.18	0.0	0.01
161	16.21	2.52	0.09	170	16.28	6.8	0.18
164	16.24	5.4	0.08	180	16.34	9.3	0.21
179	16.35	12.9	0.13	199	16.43	18.7	0.27
196	16.45	22.4	0.23	249	16.65	43.7	0.32
243	16.60	39.5	0.30	300	16.78	74.7	0.37
265	16.65	48.4	0.32	349	16.85	93.8	0.40
281	16.70	56.5	0.32	419	16.93	120	0.43
304	16.75	66.1	0.45	470	16.97	141	0.42
321	16.78	71.2	0.52	521	17.01	157	0.50
Станция Ash13			571	17.05	180	0.26	
160	16.13	0.01	0.03	601	17.06	186	0.67
170	16.23	1.11	0.11		Станция		
180	16.32	7.9	0.19	152	16.17	0.40	0.06
199	16.44	19.8	0.22	170	16.34	10.6	0.19
250	16.65	48.6	0.32	180	16.42	19.0	0.18
301	16.77	67.9	0.35	200	16.52	30.5	0.30
351	16.84	93.0	0.37	250	16.69	54.6	0.34
400	16.91	113	0.37	301	16.80	78.7	0.42
451	16.96	136	0.37	350	16.87	98.1	0.36
500	16.99	153	0.42	401	16.93	114	0.41
552	17.03			450	16.98	139	0.19
		171	0.43	501	17.02	156	0.23
600	17.06	190	0.53	550	17.05	180	0.22

(рис. 5), оставаясь далее постоянной. При этом концентрация сероводорода увеличивалась от 121 до 336 мкМ. Выше интерфейса, в субокислительной зоне, где концентрации кислорода меняются от 1.6 до 7.3 мкМ, концентрации элементной серы и ZVS постепенно снижаются, достигая предела обнаружения (0.01 мкмоль/кг).

В распределении взвешенной элементной серы (рис. 5б) наблюдается заметный максимум на горизонтах 150-250 м, концентрация S⁰ достигает величины 9.95 мкмоль/кг. Появление этого максимума S⁰ на 4-х горизонтах, вероятно, связано с деятельностью фототрофных анаэробных бактерий в пробах уже после отбора проб воды на судне [3]. Фототрофные бактерии, используя свет, окисляют сероводород (уравнение 3) [16, 24, 261. В пробах для определения ZVS такого эффекта не наблюдается. При определении ZVS осаждение сероводорода в форме ZnS при добавлении Zn₂(OH)₂CO, не дает возможности окислять сероводород бактериальным путем, что приводит к отсутствию формирования максимума серы ZVS в тех же пробах в строго анаэробных условиях. На глубинах более 250 м S⁰ слабо изменяется от 0.04 до 0.06 мкмоль/кг, не показывая связи с ростом концентрации сероводорода. Ниже глубины 400 м доля S^0 составляет около 23 \pm 5% от ZVS. Остальные 77% серы в форме ZVS, по-видимому, представлены полисульфидами и (возможно) коллоидной элементной серой.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Все полученные результаты вне зависимости от времени наблюдения подчиняются общим за-

кономерностям: ZVS растет с глубиной и увеличением концентрации сероводорода (рис. 2, 4, 5). В области редокс интерфейса с применением ингибирующей бактериальное окисление сероводорода добавки в виде суспензии Zn₂(OH)₂CO₂ сера не показывает максимума, который, например, обнаружен в бассейне Кариако [22]. Данные по ZVS представляют сумму двух форм собственно элементную серу и полисульфиды, причем полисульфиды ниже 400 м составляют порядка 77% от общей концентрации ZVS по результатам проведенных исследований на станции 138.1. Так как количество полисульфидов прямо связано с содержанием растворенных сульфидов (уравнение 4), то можно предполагать, что увеличение ZVS с глубиной и ростом сульфидов связано с увеличением доли полисульфидов.

В верхней части анаэробной зоны определимые количества серы появляются вместе с сероводородом. Элементная сера — один из основных продуктов окисления сульфида оксидами марганца [9, 15]. Окисление оксидами марганца идет до сульфата, однако большая часть сульфида окисляется абиогенным путем до элементной серы в первые минуты после начала реакции (уравнение 2) [9].

Поскольку глубина редокс интерфейса в разные годы на станциях серии Ash довольно сильно менялась, мы рассмотрели вариации элементной серы (ZVS) относительно условной плотности (рис. 2). Все наблюдения на станциях Ash производились в июле, местоположение станции посещалось 2 раза в 2017 г., 3 раза в течение недели в 2018 г. и три раза в 2019 г. Редокс интерфейс (изопикна 16.10) заметно менялся по глубине

Таблица 2. Концентрации элементной серы, ZVS и сероводорода относительно глубины и условной плотности на станции 138.1

Глубина, м	Условная плотность, кг/м ³	O ₂ *, H ₂ S, мкМ	ZVS, мкмоль/кг	S^0 , мкмоль/кг
128	15.91	7.3*	0.01	0.01
134	16.00	3.4*	0.02	0.01
142	16.09	1.6*	0.03	0.01
150	16.20	1.6	0.07	0.19
161	16.30	5.8	0.08	0.63
183	16.43	16.1	0.07	4.90
251	16.68	48.0	0.13	9.95
400	16.92	121	0.17	0.05
599	17.07	203	0.22	0.05
900	17.17	290	0.26	0.04
1100	17.20	325	0.22	0.06
1299	17.21	336	0.20	0.04

Примечание. В столбце концентраций сероводорода со звездочкой приведены концентрации растворенного кислорода.

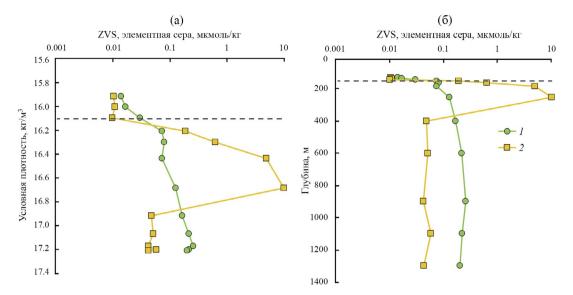


Рис. 5. Изменение концентраций ZVS (I) и элементной серы (S^0) (Z^0) в воде Черного моря на станции 138.1 (7 октября 2022 г.) относительно плотности (Z^0) и глубины моря (Z^0). Пунктиром показан редокс интерфейс.

во все годы наблюдений. Наиболее заметно он смещался в 2018 г. (рис. 4).

Появление сероводорода происходит в интервале плотности 16.10-16.20 кг/м³. Чтобы оценить вариации ZVS в разные годы, были построены гистограммы данных для определенных величин условной плотности: 16.2, 16.4, 16.8 и 17.0 кг/м³, которые попадают в интервал ± 0.1 кг/м³. Среднее значение для изопикны 16.2 составляет 0.09 ± 0.06 мкмоль/кг для 14 образцов, на 16.4 эта величина равна 0.20 ± 0.03 мкмоль/кг для 13 измерений. Для условной плотности 16.8 и 17.0 средние значения не различаются в пределах величины стандартного отклонения 0.39 ± 0.10 мкмоль/кг (n = 12) и 0.40 ± 0.11 мкмоль/кг (n = 20), свидетельствуя о том, что на глубине этих изопикн различий в концентрации ZVS в разные годы наблюдений нет (рис. 6).

Зависимость между концентрациями сероводорода и элементной серы (ZVS) имеет степенной вид (рис. 7):

$$[H_2S] = 1490.18 \times [ZVS]^{2.75}, R^2 = 0.894.$$

Концентрация серы выше редокс интерфейса всегда находится на пределе обнаружения (0.01 мкмоль/кг), иногда достигая 0.03 мкмоль/кг (рис. 2, 4, 5 и табл. 1 и 2). Она возрастает ниже интерфейса при появлении сероводорода. Градиент концентрации ZVS с глубиной уменьшается, достигая практически нуля глубже 400 м (рис. 2 и 7). Величина ZVS складывается из элементной серы и полисульфидов. Глубже 400 м на станции 138.1 количество полисульфидов практически не меняется и равно 77% от ZVS.

Предполагая равновесие в системе $H_2S-S^{2-}_n-S_8(aq)-\alpha-S_8$, мы попытались оценить возможные концентрации полисульфидов в воде Черного моря (уравнение 4), используя термодинамические данные образования полисульфидов, приведенные в работе [19]. Согласно уравнению 4, концентрация полисульфидов в растворе морской воды будет равна

$$[\mathbf{S}_n^{2-}] = e^{-\frac{\Delta G}{RT}} \times a_{\mathbf{S}^0} \times [\mathbf{H}\mathbf{S}^-] \times \gamma_{\mathbf{H}\mathbf{S}^-} / \left(10^{-\mathrm{pH}} \times \gamma_{\mathbf{S}_{-}^{2-}}\right),$$

где R = 0.00831 (кДж/моль K), T — температура в градусах Кельвина (K), ΔG — энергия образования Гиббса (кДж/моль) [12]. Расчеты проводили для температуры 9-10°C при изменении рН морской воды в диапазоне 7.57-7.49 в зависимости от глубины моря. Для рН использованы наши неопубликованные данные для станции 2344 [4], которая расположена на месте исследуемых станций Ash и была отобрана в сентябре 2005 года. Коэффициент активности γ_{HS} рассчитывался на основании уравнения Девиса [20] для ионной силы воды Черного моря 0.48-0.56 мМ в зависимости от глубины и солености, а концентрация [HS-] была получена расчетом на основании констант диссоциации сероводородной кислоты $k_1=1.05\times 10^{-7}$ и $k_2=2.5\times 10^{-13}$ для солености 18-22 psu и температуры 10°С [5]. По данным [8] полисульфиды с длиной цепи > 3 атомов серы представлены ионизированными формами $(S_{a}^{2}$ более 90%) при рН 7.5–7.6 – характерных величин для рассматриваемых глубин в Черном море. По этой причине мы будем полагать, что полисульфиды представлены только формой

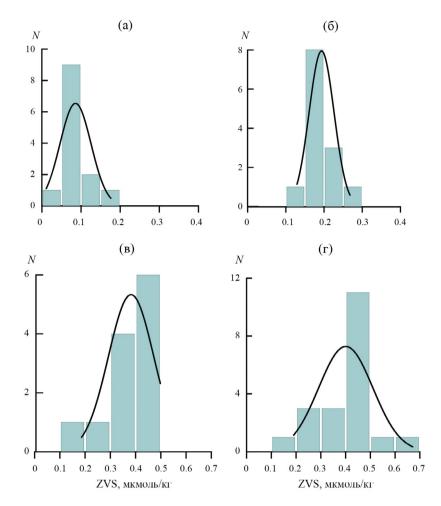


Рис. 6. Гистограммы частоты встречаемости концентраций ZVS на изопикнах 16.2 (a), 16.4 (б), 16.8 (в) и 17.0 (г) в интервале ± 0.1 кг/м³.

 S_n^{2-} и рассчитанные коэффициенты активности $\gamma_{S_n^{2-}}$ на основании уравнения Девиса будут близкими к 0.24. Активность элементной серы не равна 1 [14]. Согласно расчетам она меняется с глубиной водной толщи Черного моря от 0.9 вблизи редокс интерфейса до 0.34 на глубине 600 м [14]. Эти данные в виде зависимости a_{S^0} относительно $(S_n^{2})^2 = 10^{14}$ приводятся для растворов морской воды с ионной силой 0.65 мМ при температуре $(S_n^{2})^2 = 10^{14}$. Величина $(S_n^{2})^2 = 10^{14}$ и намного меньше величины $(S_n^{2})^2 = 10^{14}$ которая представлена сероводородом без добавки сульфидной серы полисульфидов, так как $(S_n^{2})^2 = 10^{14}$

В результате мы получим, что наиболее распространенным полисульфидом является пентасульфид. Распространенность полисульфидов с длиной цепочек n=4-6 в 10-100 раз больше остальных (рис. 8). Расчетные концентрации полисульфидов (n=4-8) растут пропорционально концентрации сероводорода и достигают 2.1 мкМ в сумме при содержании сульфида 200 мкМ на глубине 600 м. Это в 3 раза выше наших максимальных результатов — 0.67 мкмоль/кг. Рас-

считанная концентрация полисульфидов равна данным определений ZVS при концентрации сероводорода меньше 10 мкМ в зоне интенсивного окисления сероводорода (рис. 7). Глубже 20—25 м от редокс интерфейса концентрация ZVS становится меньше рассчитанной в виде полисульфидов. Полисульфиды весьма активно участвуют в процессах преобразования форм серы, их пониженное количество может быть связано с их потреблением в толще сероводородной зоны, а не с низкой скоростью образования [9].

Сравнение двух форм элементной серы (ZVS и элементной) после фильтрации через фильтры 0.45 мкм показало, что порядка 77% серы ниже глубины 400 м находится в виде полисульфидов (рис. 5б). Этот факт в основном подтверждает наши расчеты выше о том, что основной формой ZVS являются полисульфиды. Полученные нами изотопные составы серы ZVS на глубине 450 и 600 м показали, что она обогащена 34 изотопом серы на 2.2% относительно серы сероводорода [3]. Мы полагали [3], что подобный эффект может быть связан с аноксигенным окислением

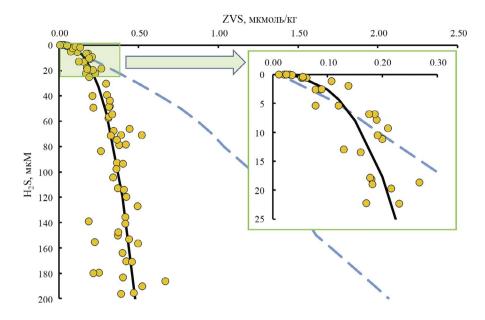


Рис. 7. Распределение концентраций ZVS с увеличением сероводорода с глубиной водной толщи (до 600 м) в анаэробной зоне Черного моря. Черной линией показана эмпирическая зависимость $[H_2S] = 1490.18 \times [ZVS]^{2.75}$, $R^2 = 0.894$. Синий пунктир — расчетное количество полисульфидов по термодинамическим данным (детали приведены в тексте). На вставке — распределение ZVS в зависимости от H_2S в верхней части анаэробной зоны.

сульфида бактериальным сообществом. В частности, подобный эффект дают фототрофные бактерии [26]. Однако глубины 450 и 600 м находятся далеко за пределами фотической зоны и даже особая чувствительность фототрофных бактерий к свету [24] не позволит реализоваться подобному сценарию. Реакция сульфида и элементной серы при образовании полисульфидов приводит к абиогенному накоплению тяжелого изотопа серы в цепочках полисульфидов [7]. Измеренный изотопный состав серы (+3.4%) полисульфидов (n=7) в приведенной работе показал, что цепи полисульфидов содержат больше изотопа серы 34, чем это обусловлено смешением реагирующих сульфида и серы по химической реакции (4).

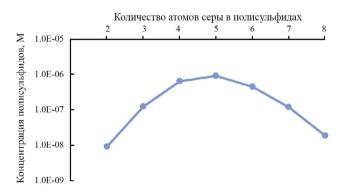


Рис. 8. Расчетные концентрации полисульфидов на глубине 600 м в анаэробной зоне Черного моря (детали расчетов приведены в тексте).

Причем количество 34 S изотопа растет пропорционально длине цепи полисульфидов при n = 4-7.

Используемая методика определения ZVS осаждение форм серы основным карбонатом цинка — неизбирательна к взвешенным формам серы. Она переводит в осадок взвешенную и частично коллоидную серу, а также разрушает полисульфиды. После фильтрования в осадке остаются взвешенные частицы, которые присутствовали в воде, в том числе сера в органической форме и в форме пирита. Однако органическая сера не извлекается по используемой методике [13], а доля серы в составе пирита в Черном море очень мала [11]. Она составляет менее 0.2%, если сравнивать поток пирита и общего органического углерода в осаждающихся частицах в водной толще Черного моря. Так как концентрация взвешенного общего органического углерода в анаэробной зоне варьирует от 2 до 5 мкМ [11, 17], то концентрация пирита во взвеси составит не более 0.01 мкМ, что является пределом обнаружения нашей методики определения ZVS. О незначительной доле пирита в составе взвешенного вещества свидетельствует изотопный состав серы пирита. Изотопный состав серы пирита практически не отличается от такового для сероводорода (-41...-42% VCDT) [11]. В то время как сера нулевого заряда оказалась тяжелее сероводорода на 2.2‰ [3].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Многолетние исследования (2017—2019 и 2022 гг.) распределения элементной серы (ZVS) в Черном море показывают, что ее концентра-

ция растет с глубиной анаэробной зоны и увеличением концентрации сероводорода. Сера нулевого заряда (элементная сера + сера полисульфидов) оказалась близка к пределу обнаружения 0.01 мкмоль/кг в субокислительной зоне моря и растет максимально до 0.67 мкмоль/кг на глубине 600 м на кавказском континентальном склоне. Межгодовые и в течение недели исследования ZVS показали ее постоянство в слоях с условной плотностью 16.80 ± 0.10 и 17.0 ± 0.10 кг/м³, которые соответствуют глубинам 300 и 500 м соответственно. Исследования элементной серы и ZVS на континентальном склоне Крыма показали, что элементная сера на глубинах больше 400 м составляет в среднем 23% от ZVS, большая часть этой формы (77%) представлена полисульфидами.

Концентрации полисульфидов, полученные расчетным путем на основании термодинамических данных, совпадают с экспериментальными данными по ZVS у верхней границы анаэробной зоны (до концентрации $H_2S < 10 \ \text{мкM}$). Глубже $20 \ \text{м}$ от границы редокс интерфейса расчетные данные превышают измеренные концентрации ZVS.

Преобладание полисульфидов ниже 400 м в анаэробной зоне может быть причиной появления изотопно тяжелой элементной серы на этих глубинах. Изотопный состав серы, измеренный на глубинах 450 и 600 м, оказался на 2.2% тяжелее серы растворенного сульфида [3]. В условиях низкой бактериальной активности на этих глубинах в Черном море наиболее вероятной причиной появления изотопно тяжелой серы может быть сера полисульфидных цепочек.

Источники финансирования. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-27-00355, https://rscf.ru/project/23-27-00355/.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. 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.
- 2. Дубинин А.В., Демидова Т.П., Римская-Корсакова М.Н. и др. Определение восстановленных форм серы в воде анаэробных бассейнов // Морской гидрофизический журнал. 2019. Т. 35. № 1. С. 37—51. https://doi.org/10.22449/0233-7584-2019-1-37-51
- 3. Дубинин А.В., Демидова Т.П., Семилова Л.С. и др. Элементная сера и ее изотопный состав в воде Черного моря // Доклады РАН. Науки о Земле. 2023. Т. 511. № 1. С. 24—30. https://doi.org/10.31857/\$2686739723600480

- 4. Дубинин А.В., Дубинина Е.О. Изотопный состав кислорода и водорода вод Черного моря как отражение динамики водных масс // Океанология. 2014. № 6. С. 763–780.
- 5. *Попов Н.И., Федоров К.Н., Орлов В.М.* Морская вода (справочное руководство). М: Наука, 1979. 327 с.
- Якушев Е.В., Виноградова Е.Л., Дубинин А.В. и др. Об определении низких концентраций кислорода методом Винклера // Океанология. 2012. № 1. С. 131–138.
- Amrani A., Kamyshny A., Lev O. et al. Sulfur Stable Isotope Distribution of Polysulfide Anions in an (NH₄)₂S_n Aqueous Solution // Inorg. Chem. 2006. V. 45. P. 1427–1429. https://doi.org/10.1021/ic051748r
- 8. Avetisyan K., Kamyshny Jr. A. Thermodynamic constants of formation of disulfide anion in aqueous solutions // Geochim. Cosmochim. Acta. 2022. V. 325. P. 205–213. https://doi.org/10.1016/j.gca.2022.02.03
- Avetisyan K., Zweig I., Luther G.W. et al. Kinetics and mechanism of polysulfides and elemental sulfur formation by a reaction between hydrogen sulfide and δ-MnO₂ // Geochim. Cosmochim. Acta. 2021. V. 313. P. 21–37. https://doi.org/10.1016/j.gca.2021.08.022
- 10. *Canfield D.E.* Biogeochemistry of sulfur isotopes // In: Valley J.W., Cole D.R. (Eds.). Stable isotope geochemistry. Berlin, Boston: De Gruyter, 2001. P.607-636.
- 11. Dubinin A.V., Demidova T.P., Dubinina E.O. et al. Sinking particles in the Black Sea Waters: Vertical Fluxes of Elements and Pyrite to the Bottom, Isotopic Composition of Pyrite Sulfur, and Hydrogen Sulfide Production // Chemical Geology. 2022. P. 606. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2022.120996
- 12. Findlay A.J., Gartman A., MacDonald D. J. et al. Distribution and size fractionation of elemental sulfur in aqueous environments: The Chesapeake Bay and Mid-Atlantic Ridge // Geochim. Cosmochim. Acta. 2014. V. 142. P. 334—348. http://dx.doi.org/10.1016/j. gca.2014.07.032
- 13. *Gröger J., Franke J., Hamer K. et al.* Quantitative Recovery of Elemental Sulfur and Improved Selectivity in a Chromium-Reducible Sulfur Distillation // Geostandards and Geoanalytical Research. 2009. V. 33. № 1. P. 17–27.
- 14. *Helz G*. Activity of zero-valent sulfur in sulfidic natural waters // Geochem Trans. 2014. V. 15. P. 38–58.
- 15. Henkel J.V., Dellwig O., Pollehne F. et al. A bacterial isolate from the Black Sea oxidizes sulfide with manganese (IV) oxide // Proceedings of the National Academy of Sciences (PNAS). 2019. V. 116. № 25. P. 12153–12155.
- 16. *Jørgensen B.B., Fossing H., Wirsen C.O. et al.* Sulfide oxidation in the anoxic Black Sea chemocline // Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research

- Papers, Black Sea Oceanography: Results from the 1988 Black Sea Expedition 38, 1991. P. S1083—S1103.
- 17. *Kaiser D., Konovalov S., Schulz-Bull D.E. et al.* Organic matter along longitudinal and vertical gradients in the Black Sea // Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers. 2017. V. 129. P. 22–31. https://doi.org/10.1016/j.dsr.2017.09.006
- 18. *Kamyshny Jr A*. Solubility of cyclooctasulfur in pure water and sea water at different temperatures // Geochim. Cosmochim. Acta. 2009. V. 73. P. 6022–6028.
- 19. *Kamyshny Jr A., Gun J., Rizkov D. et al.* Equilibrium distribution of polysulfide ions in aqueous solutions at different temperatures by rapid single phase derivatization // Environ. Sci. Technol. 2007. V. 41. P. 2395–2400.
- 20. Kamyshny Jr A., Zilberbrand M., Elkeltchik I. et al. Speciation of polysulfides and zerovalent sulfur in sulfide-rich water wells in southern and central Israel // Aquatic Geochem. 2008. V. 14. P. 171–192.
- 21. Konovalov S.K., Luther G.I.W., Friederich G.E. et al. Lateral injection of oxygen with the Bosporus plume—fingers of oxidizing potential in the Black Sea // Limnology and Oceanography. 2003. V. 48. P. 2369–2376. https://doi.org/10.4319/lo.2003.48.6.2369
- 22. Li X., Cutter G.A., Thunell R.C. et al. Particulate sulfur species in the water column of the Cariaco Basin // Geochim. Cosmochim. Acta. 2011. V. 75. P. 148–163.

https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.09.039

- 23. Luther III G.W., Church T.M., Powell D. Sulfur speciation and sulfide oxidation in the water column of the Black Sea // Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers, Black Sea Oceanography: Results from the 1988 Black Sea Expedition. 1991. V. 38. P. S1121–S1137. https://doi.org/10.1016/S0198-0149(10)80027-5
- 24. *Marschall E., Jogler M., Henβge U. et al.* Large-scale distribution and activity patterns of an extremely low-light-adapted population of green sulfur bacteria in the Black Sea // Environmental Microbiology. 2010. V. 12. N. 5. P. 1348–1362.
- 25. *Volkov I.I.*, *Neretin L.N.* Hydrogen Sulfide in the Black Sea // In: Kostianoy A.G., Kosarev A.N. (Eds.). The Black Sea Environment, The Handbook of Environmental Chemistry. Berlin, Heidelberg: Springer, 2008. P. 309–331. https://doi.org/10.1007/698 5 083
- 26. Zerkle A.L., Farquar J., Johnston D.T. et al. Fractionation of multiple sulfur isotopes during phototrophic oxidation of sulfide and elemental sulfur by a green sulfur bacterium // Geochim. Cosmochim. Acta. 2009. V. 73. P. 291–306.
- 27. Zopfi J., Ferdelman T.G., Fossing H. Distribution and fate of sulfur intermediates sulfite, tetrathionate, thiosulfate, and elemental sulfur in marine sediments // In: Amend J.P. et al (Eds.) Sulfur biogeochemistry—Past and present. Geological Society of America Special Paper. Boulder, Colorado. 2004. V. 379. P. 97—116.

DISTRIBUTION AND VARIATIONS OF ELEMENTAL SULFUR IN THE UPPER PART OF THE BLACK SEA ANOXIC WATER COLUMN

A. V. Dubinin^{a, #}, T. P. Demidova^a, O. A. Ocherednik^b, L. S. Semilova^a, M. N. Rimskaya-Korsakova^a, E. D. Berezhnaya^a, and E. N. Zologina^a

^a Shirshov Institute of Oceanology, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia ^b Southern Branch of the Shirshov Institute of Oceanology, Russian Academy of Sciences, Gelendzhik, Russia [#]e-mail: dubinin@ocean.ru

Elemental sulfur and its derivatives polysulfides play a key role in the processes of hydrogen sulfide oxidation in anoxic basins. Having low solubility, elemental sulfur is mainly represented by suspended forms. However, in sulfide waters it forms highly soluble polysulfides. This work is devoted to the study of elemental sulfur and polysulfides in the upper part of the Black Sea anoxic zone in 2017–2019 and 2022 at stations located on the continental shelf off the coast of the Caucasus and Crimea. Sampling, filtering and determination of sulfur were carried out under strictly anaerobic conditions in an argon atmosphere.

The concentration of elemental sulfur (together with polysulfides) increases with depth and with an increase in the content of hydrogen sulfide from 0.01 in the area of the redox interface to 0.67 μ mol/kg at a depth of 600 m. The fraction of elemental sulfur in the composition of ZVS is $23 \pm 5\%$. The calculation of the polysulfides concentration in equilibrium with suspended sulfur based on thermodynamic data shows that deeper than 20–25 m of the upper boundary of the anoxic zone, their concentration was higher than ZVS and at a depth of 600 m they differed by about 3 times. The predominance of elemental sulfur over sulfide sulfur in the composition of polysulfides in the anoxic zone at depths of 450 and 600 m can be the reason for the fractionation of its isotopic composition by +2.2% relative to the sulfur of dissolved sulfide (-41.0% VCDT).

Keywords: elemental sulfur, zero-valent sulfur, hydrogen sulfide, Black Sea, polysulfides