

УДК 551.465

ЭЛЕМЕНТНАЯ СЕРА И ЕЕ ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ В ВОДЕ ЧЕРНОГО МОРЯ

© 2023 г. А. В. Дубинин^{1,*}, Т. П. Демидова¹, Л. С. Семилова¹, М. Н. Римская-Корсакова¹,
член-корреспондент РАН Е. О. Дубинина², С. А. Коссова², Е. Н. Зологина¹

Поступило 16.03.2023 г.

После доработки 29.03.2023 г.

Принято к публикации 04.04.2023 г.

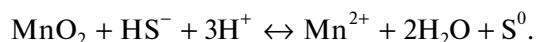
Элементная сера, как один из основных промежуточных продуктов окисления сероводорода, играет большую индикаторную роль в понимании окислительного цикла серы в воде анаэробных бассейнов. Рассмотрено распределение элементной серы в водной толще Черного моря на станциях, расположенных в области континентального склона. Впервые получены концентрационные профили двух форм элементной серы в зависимости от глубины в воде Черного моря: взвешенной элементной серы размерностью более 0.45 мкм (S^0) и серы нулевого заряда (ZVS), которая включает сумму элементной серы (взвешенной и коллоидной) и серы полисульфидов. В верхних горизонтах концентрация S^0 заметно растет (почти в 200 раз относительно горизонта 400 м) с увеличением концентрации сероводорода и плотности вод, на глубинах более 250 м концентрация обеих форм серы остается практически постоянной ($ZVS = 0.21 \pm 0.03$ мкмоль/кг, $S^0 = 0.05 \pm 0.01$ мкмоль/кг). Резкий рост концентрации S^0 на горизонтах 150–250 м связан с окислением сероводорода за счет бактериального аноксигенного фотосинтеза после отбора проб. Определена величина $\delta^{34}S(ZVS)$ в водах двух станций Ash-26 и 149 на горизонтах 450 и 600 м, которая оказалась на +2.2‰ выше, чем $\delta^{34}S(H_2S)$ с тех же глубин, что свидетельствует о бактериальном происхождении элементной серы.

Ключевые слова: сера нулевого заряда, элементная сера, сероводород, изотопный состав, Черное море

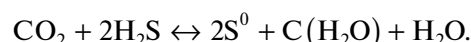
DOI: 10.31857/S2686739723600480, **EDN:** RYSHXL

ВВЕДЕНИЕ

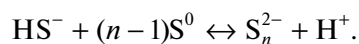
Элементная сера в меромиктических водоемах является продуктом как химического, так и биогенного окисления растворенного сульфида. Химические реакции сероводорода с доступными окислителями, такими как кислород, нитрат, MnO_2 и Fe_2O_3 , могут стать причиной появления абиогенной элементной серы в верхней части анаэробной зоны [11]. Ниже приведен пример реакции окисления сульфида оксидом марганца:



Анаэробное окисление сульфида до элементной серы биологическим путем может происходить с помощью фотоавтотрофных бактерий в результате потребления растворенного углекислого газа [3, 6]:



Элементная сера в анаэробной зоне реагирует с сульфидом, что приводит к формированию растворимых полисульфидов [7, 9]:



Фототрофные зеленые и пурпурные серные бактерии окисляют сульфид до элементной серы, а при дефиците сульфида, до сульфата при поглощении квантов света [13]. Эти бактериальные сообщества играют заметную роль в окислительном цикле серы в верхней части анаэробной зоны в случае нахождения редоксиклина в фотической зоне. В Черном море редоксиклин находится на минимальных глубинах в центре моря (80–95 м). К периферии моря из-за выпуклых к центру изопикн зона появления сероводорода (условная плотность воды 16.15 кг/м³) углубляется до 150–160 м, где реакции под воздействием света практически невозможны. Исследование активности фотоавтотрофных бактерий *Chlorobium* BS-1 показало, что культура адаптирована к условиям очень низкой освещенности и может быть физиологически активна только в центральной части моря. Неповрежденные бактериальные клетки

¹ Институт океанологии им. П.П. Шишова
Российской академии наук, Москва, Россия

² Институт геологии рудных месторождений
петрографии, минералогии и геохимии
Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: dubinin@ocean.ru

обнаружены на периферических частях моря. Они сохраняют способность к росту в подходящих по освещенности условиях [10].

Изотопный состав элементной серы, вероятно, зависит от ее происхождения за счет абиогенного и биогенного окисления сероводорода [5]. При абиогенном окислении сероводорода в модельном растворе морской воды было получено фракционирование изотопов серы $\epsilon = \delta_{S^0} - \delta_{H_2S} = -4.1 \pm 2.6\text{‰}$ [3, 5], в то время как равновесное обогащение ^{34}S элементной серы при изотопном обмене с сероводородом при 25°C близко к $+3\text{‰}$ [4, 11]. Эксперименты с фотоавтотрофными бактерияльными культурами показали, что элементная сера обогащена ^{34}S относительно сероводорода на небольшую величину ϵ от 0 до $+3\text{‰}$ [13]. В фотической зоне меромиктического озера Fayetteville Green Lake (США) при окислении сероводорода фототрофными бактериями изотопный состав элементной серы (вместе с серой из полисульфидов) обогащается ^{34}S в зависимости от скорости бактериального окисления [14]. Весной при высокой скорости фототрофного окисления величина фракционирования меняется от $+1.4$ до $+1.6\text{‰}$, осенью при уменьшении скорости окисления из-за уменьшения длительности светового дня и снижении прозрачности воды фракционирование увеличивается до $+6.5\text{...}+6.8\text{‰}$. Заметное обогащение ^{34}S ($\epsilon = +3.6 \pm 0.8\text{‰}$) наблюдалось на редоксиклине меромиктического озера Rogoznica (Хорватия) [7].

Темновая фиксация CO_2 характерна для верхней части анаэробной зоны Черного моря. Она является результатом жизнедеятельности большого числа хемолитоавтотрофных и гетеротрофных бактерий, обеспечивающих аноксигенное окисление сероводорода [6, 12]. Изотопный состав элементной серы, полученный в результате экспериментов с хемолитоавтотрофной культурой *Thiobacillus*, оказался обогащенным ^{32}S относительно исходного сероводорода, и величина фракционирования варьировала в пределах от 0 до -2.5‰ при единственном положительном значении $+1.2\text{‰}$ [8].

Изотопный состав серы нулевого заряда в Черном море известен из работы [11]. Он менялся от -31.3 до -39.7‰ при вариации изотопного состава сульфида от -39.4 до -40.3‰ . Величина фракционирования составила от $+0.1\text{‰}$ на гор. 1660 м до $+8.6\text{‰}$ на гор. 1896 м. Для отделения ZVS авторами работы использовалась суспензия $\text{Zn}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$, но они не сообщают об условиях фильтрования элементной серы. Такое различие в полученных изотопных составах может быть связано с фильтрованием образцов элементной серы в атмосфере воздуха, что приводит к абиогенному окислению части серы [2]. Исходя из имеющихся данных,

следует отметить, что распределение элементной серы в воде Черного моря известно очень плохо. Известны данные только для серы нулевого заряда [2]. Индикаторная роль элементной серы состоит в локализации в водной толще места окисления сероводорода и определении его механизма. Окисление сероводорода фототрофными микроорганизмами приводит к появлению обогащенной ^{34}S элементной серы, а окисление сероводорода абиогенным путем или в результате жизнедеятельности хемолитотрофных бактерий дает в качестве продукта реакции изотопно-легкую элементную серу. Таким образом, определение изотопного состава элементной серы позволяет решить вопрос о вероятном механизме окисления сероводорода и появления элементной серы в анаэробной зоне моря.

Цель данного исследования — изучение распределения форм элементной серы в анаэробной зоне Черного моря. Для оценки генезиса серы с нулевым зарядом нами получены первые данные ее изотопного состава.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Материал для исследований отобран батометрами с помощью комплекса “Rosette”. На станциях 138.1 и 149 (рис. 1) в рейсе 142 НИС “Профессор Водяницкий” (октябрь 2022) отбор проб осуществлялся двенадцатью 8-литровыми батометрами General Oceanic, а гидрофизические измерения выполнялись зондирующим комплексом Idronaut Oceanseven 320 PlusM.

На станции Ash-26 (рис. 1) отбор проб проводился 09 июля 2022 г. на МНИС “Ашамба” с помощью комплекса “Rosette”, оснащенного шестью 4-литровыми батометрами Нискина. Гидрофизические измерения выполнялись зондом “Sea Bird 19+” фирмы “Sea-Bird Electronics, Inc”.

Все три станции находятся на континентальном склоне, глубина водной толщи составляет на станции Ash-26 — 1200 м, на станциях 138.1 и 149 — около 1500 м. Отбор проб из батометров осуществлялся под небольшим давлением аргона. Все бутылки из ПЭТ для сбора проб предварительно заполнялись аргоном. Для анализа элементной серы на станции 138.1 с каждого горизонта отбирали по две пробы массой примерно 1 кг, в одну предварительно добавляли суспензию $\text{Zn}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$. После отбора проб бутылки хранились в холодильнике при температуре $+4^\circ\text{C}$ до процедуры фильтрования через фильтр 0.45 мкм Millipore в атмосфере аргона не более 3 сут. 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 [2].

При отборе проб для изотопного анализа серы на станции Ash-26 все 6 батометров были закрыты на глубине 450 м. В бутылки, предварительно заполненные аргоном с суспензией $\text{Zn}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$, были отобраны 18 проб, каждая массой около 1 кг. То же было сделано на станции 149 для 20 проб, но на глубине 600 м. Три пробы станции Ash-26 и 5 проб станции 149 были использованы для определения содержания элементной серы. Средняя концентрация элементной серы на станции Ash-26 (горизонт 450 м) составила 0.21 ± 0.3 мкмоль/кг ($n = 3$), а на станции 149 (горизонт 600 м) — 0.24 ± 0.02 мкмоль/кг ($n = 5$) и в пределах ошибки анализа не различалась на обеих станциях. Оставшиеся пробы (по 15) были использованы для перегонки элементной серы в сульфид серебра для определения изотопного состава. На станции Ash-26 для определения изотопного состава элементной серы были приготовлены две пробы (из 7 и 8 кг морской воды), на станции 149 была приготовлена одна проба Ag_2S после отгонки из 15 кг морской воды. Концентрация сероводорода на станции Ash-26 (гор. 450 м), полученного спектрофотометрическим методом [1], составила 128 мкМ, а на станции 149 (гор. 600 м) — 204 мкМ. Для изотопного анализа серы сульфида были отобраны по три образца из каждой серии, предназначенной для изотопного анализа элементной серы.

Изотопный состав серы полученных образцов был определен методом CF-IRMS на масс-спектрометре DELTA V + (“Finnigan”, Германия) после конвертации Ag_2S в элементном анализаторе FlashEA HT 1112 в газ SO_2 . Масса проб для определения изотопного состава серы составляла от 120 до 400 мкг Ag_2S . В каждой серии образцов анализировались международные стандарты IAEA-S-1 и IAEA-S-3 для нормализации данных в международную шкалу VCDT (Vienna Cañon Diablo Troilite) с использованием общепринятых величин $\delta^{34}\text{S}$ для IAEA-S-1 и IAEA-S-3 (–0.3‰) и (–32.55‰) соответственно. Воспроизводимость полученных данных была лучше $\pm 0.2\%$. Результаты рассчитаны относительно VCDT:

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

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Концентрации элементной серы в воде Черного моря. На станции 138.1 элементная сера была отобрана двумя способами. В состав элементной серы, которая получена после добавления $\text{Zn}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$, входят элементная сера (коллоидная и взвешенная) и сера полисульфидов после их разрушения. Далее мы будем ее называть сера с

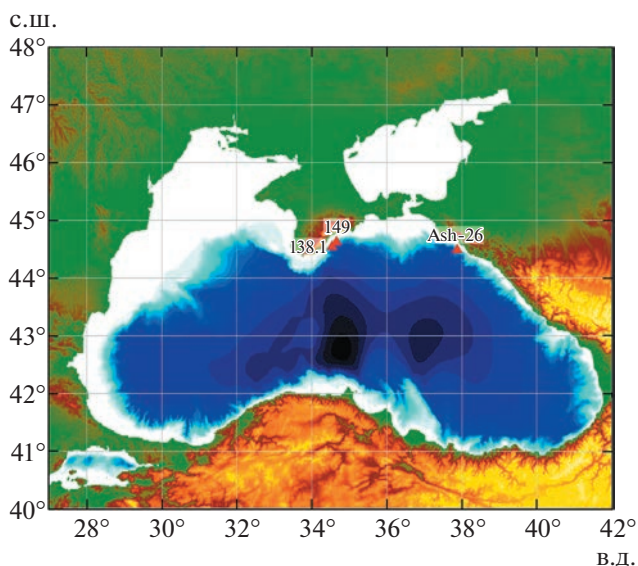


Рис. 1. Места расположения станций Ash-26 (44.489° с.ш., 37.870° в.д.), 149 (44.628° с.ш., 34.654° в.д.) и 138.1 (44.543° с.ш., 34.533° в.д.).

нулевым зарядом (zero valency sulfur, ZVS). В пробах без добавления $\text{Zn}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ после фильтрации получена только взвешенная элементная сера с размерностью частиц более 0.45 мкм (далее просто элементная сера, S^0). Начиная от области интерфейса (150 м) с появлением и ростом концентрации сероводорода (рис.2), концентрация ZVS возрастает от 0.07 до 0.20–0.26 мкмоль/кг к глубине 400 м (рис. 3), оставаясь далее постоянной. При этом концентрация сероводорода возрастает от 121 до 336 мкМ. Выше интерфейса, в субокисленной зоне, где концентрации кислорода возрастают от 1.6 до 7.3 мкМ, концентрация элементной серы и ZVS постепенно опускается ниже предела обнаружения (0.01 мкмоль/кг).

В распределении концентрации взвешенной элементной серы наблюдается заметный максимум на горизонтах 150–250 м, концентрация S^0 достигает величины 9.33 мкмоль/кг. На глубинах более 250 м она 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 коллоидной элементной серой.

В верхней части анаэробной зоны соотношение форм серы резко меняется за счет аномального роста элементной серы (рис. 3). Очевидно, этот максимум не связан с исходным распределением серы в морской воде, поскольку он не отражен в распределении концентрации ZVS: в зоне максимума S^0 максимум серы ZVS отсутствует, а кон-

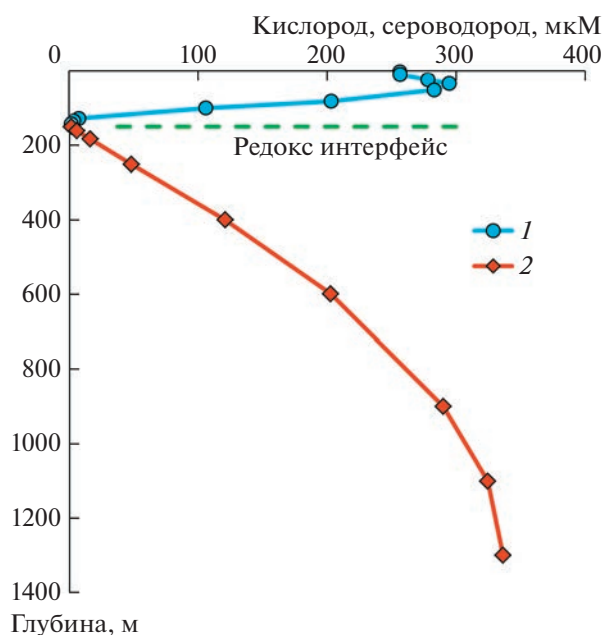


Рис. 2. Распределение растворенного кислорода (1) и сероводорода (2) на станции 138.1.

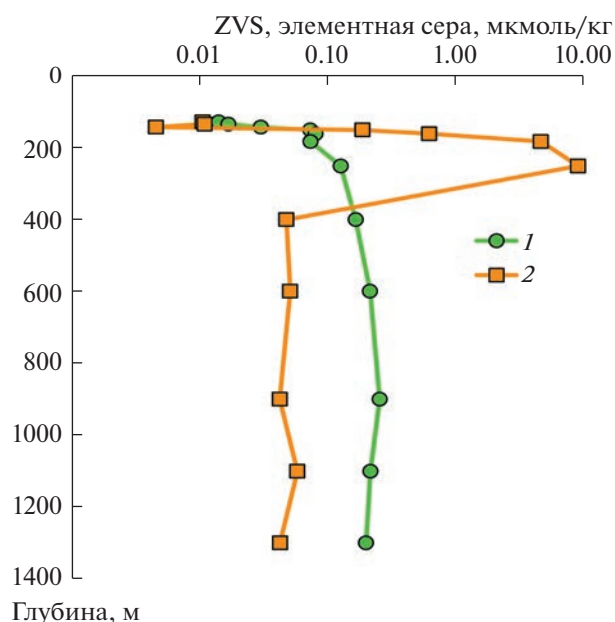


Рис. 3. Сера нулевого заряда (ZVS) (1) и взвешенная элементарная сера (S^0) (2) на станции 138.1.

центрация ZVS монотонно растет с глубиной от 0.07 до 0.13 мкмоль/кг.

Полученный максимум можно объяснить как следствие анаэробного окисления сульфида фотоавтотрофными бактериями уже после отбора проб воды. Поскольку на всех стадиях отбора и фильтрования проб было обеспечено отсутствие доступа кислорода воздуха, то в качестве основного фактора можно рассматривать световое воздействие, которое инициировало деятельность бактерий в пробах, не фиксированных $Zn_2(OH)_2CO_3$. Световое воздействие на пробы составляло не менее 4 ч во время отбора на палубе, и дополнительно в лаборатории во время их фильтрации. В пользу биогенного происхождения элементарной серы на гор. 150–250 м свидетельствует совпадение по глубине и плотности повышенных концентраций серы и взвешенного органического вещества в верхней части анаэробной зоны (рис. 4 и 5).

Изотопный состав элементарной серы в воде Черного моря. Поскольку концентрации ZVS в водах Черного моря являются низкими, для обеспечения достаточного количества серы для изотопного анализа (около 400 мкг в виде Ag_2S) были отобраны большие пробы воды (по 15 кг на каждой станции). На глубинах более 450 м были отобраны две пробы на станции Ash-26 и одна на глубине 600 м на станции 149, кроме того, для тех же горизонтов были отобраны по три пробы воды для определения $\delta^{34}S$ растворенного сероводорода. В результате был определен изотопный состав се-

ры для 3 проб серы нулевого заряда и для шести проб сульфидов. Чтобы учесть нелинейность прибора при измерении изотопного состава серы в малых количествах вещества, одна из проб сероводорода была проанализирована несколько раз с постепенным уменьшением навески сульфида серебра. Это позволило внести поправки в полученные величины $\delta^{34}S$ при анализе проб серы ну-

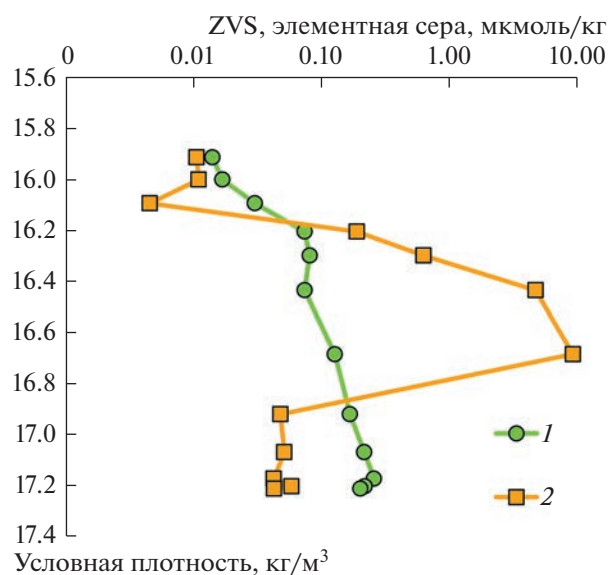


Рис. 4. Распределение серы нулевого заряда (ZVS) (1) и взвешенной элементарной серы (S^0) (2) на станции 138.1 относительно условной плотности.

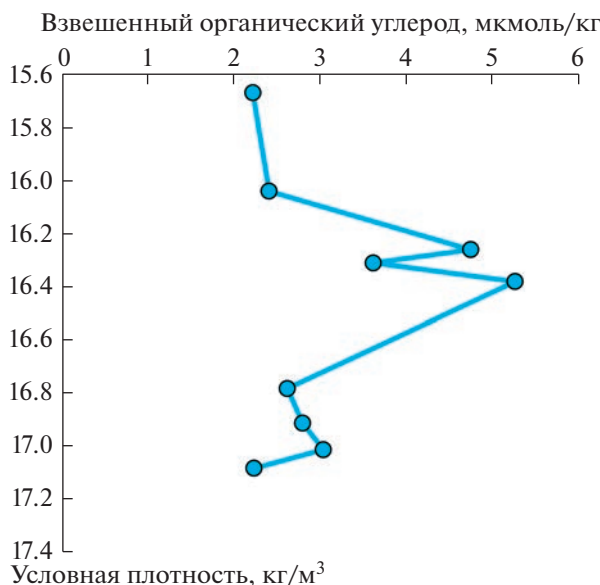


Рис. 5. Распределение взвешенного органического углерода на станции Ash-21 (дата отбора проб 20 июля 2020 г.). Местоположение станции совпадает с таковым для станции Ash-26.

левого заряда. После введения соответствующих поправок величина $\delta^{34}\text{S}(\text{ZVS})$ составила $-38.8 \pm \pm 0.4\text{‰}$ ($n = 3$), что на 2.2‰ тяжелее усредненного изотопного состава серы сероводорода ($\delta^{34}\text{S}(\text{H}_2\text{S}) = -41.0 \pm 0.4\text{‰}$, $n = 6$), определенного в воде обеих станций.

Происхождение элементной серы в воде Черного моря. Фотоавтотрофное окисление сульфида ограничено в глубоких частях Черного моря отсутствием освещенности и количеством бактериопланктона [10], который можно представить как взвешенный органический углерод (рис. 5). Верхняя граница анаэробной зоны на станциях 149 и Ash-26 находится на глубинах 150–160 м, освещенность которых крайне незначительна. Несмотря на одинаковую освещенность проб в процессах их подготовки (отбор и фильтрование), количество элементной серы глубже 250 м осталось постоянным относительно количества серы нулевого заряда. Следовательно, количество фотоавтотрофных бактерий на глубинах больше 250 м слишком мало, чтобы дать заметный и быстрый прирост элементной серы.

Тем не менее изотопный состав серы на глубинах 450 и 600 м оказался обогащенным ^{34}S относительно сосуществующего сульфида. Подобное утяжеление элементной серы характерно при аноксигенном окислении сульфида фотоавтотрофными бактериями [13]. Величина изотопного эффекта при фотоавтотрофном окислении сульфида бактериями *Chlorobium tepidum* для элементной серы оказалась равной $+1.8 \pm 0.5\text{‰}$ и практически совпала с нашими данными $+2.2\text{‰}$.

Основной карбонат цинка при добавлении в пробу ингибирует деятельность бактерий, удаляя сульфид как возможный донор электронов. Это привело к сохранению исходного изотопного состава серы в форме ZVS.

Обогащение элементной серы тяжелым изотопом ^{34}S характерно для аноксигенного окисления сульфида фототрофными бактериями и заметно отличается от изотопно-легкого состава серы при абиогенном окислении сульфида кислородом или хемолитотрофными бактериями [3, 5, 8]. Распределение серы с нулевым зарядом (элементарная + сера полисульфидов) и элементной серы разницей больше 0.45 мкм в водной толще глубже 250 м показывает, что их концентрации практически постоянны и составляют 0.21 ± 0.03 и $0.05 \pm 0.01 \text{ мкмоль/кг}$. Такое постоянство может быть результатом опускания взвешенных частиц серы с нулевым зарядом из верхней части анаэробной зоны, где возможно происходит анаэробное окисление сульфида фото- и хемоавтотрофными бактериями в условиях повышенного количества бактериопланктона [6, 12]. Таким образом, несмотря на то, что численность фотоавтотрофных бактерий в верхней части анаэробной зоны оказалась довольно значительной, их деятельность заметно подавлена низкой степенью освещенности на периферии бассейна Черного моря [10].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенного исследования в Черном море впервые получены концентрационные профили двух взвешенных форм элементной

серы: взвешенной элементной серы размерностью более 0.45 мкм и серы нулевого заряда, которая включает сумму элементной серы и серы полисульфидов. Показано, что ниже глубины 250 м концентрации обеих форм серы практически постоянны и составляют 0.21 ± 0.03 и 0.05 ± 0.01 мкмоль/кг соответственно. В воде на границе анаэробной зоны не выявлено максимума серы нулевого заряда, приуроченного к окислению сероводорода биогенным или абиогенным путем. Уменьшение концентрации элементной серы ниже предела обнаружения в субокислительной зоне связано с исчезновением сероводорода, продуктом окисления которого она является. Рост концентраций элементной серы в верхней части анаэробной зоны на глубинах 150–250 м связан с деятельностью фотоавтотрофных бактерий после отбора проб в результате их реакции на повышенную освещенность. Горизонты с высокой концентрацией элементной серы совпадают по глубине и плотности с максимумом массы бактериопланктона в водной толще Черного моря. Отсутствие роста серы ZVS на этих же горизонтах определяется ингибирующим воздействием суспензии основного карбоната цинка за счет удаления донора электронов сульфида. Изотопный состав серы ZVS оказался близким на горизонтах 450 и 600 м для станций, расположенных на континентальном склоне Черного моря у побережья Крыма и Кавказа. Величина $\delta^{34}\text{S}$ для серы ZVS для трех образцов была равна $-38.8 \pm 0.4\text{‰}$, что на 2.2‰ тяжелее среднего изотопного состава серы сульфида $-41.0 \pm 0.4\text{‰}$. Такое утяжеление изотопного состава серы может определяться бактериальным анаэробным окислением сульфида. Поскольку деятельность фототрофных бактерий в верхней части анаэробной зоны заметно подавлена из-за отсутствия освещенности, аноксигенное окисление сероводорода, по-видимому, происходит биогенным путем. В этом случае следует полагать, что окисление сероводорода хемолитотрофными микроорганизмами приводит к обогащению изотопного состава серы изотопом ^{34}S .

ИСТОЧНИК 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., Кократская Н.М., Римская-Корсакова М.Н., Якушев Е.В. 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., Семилова Л.С., Очеретник О.А. 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. Canfield D.E. Biogeochemistry of sulfur isotopes / In: *Stable isotope geochemistry. Reviews in mineralogy and geochemistry*. 2001. V. 43. P. 607–636.
4. Chambers L.A., Trudinger P.A. Microbiological fractionation of stable sulfur isotopes: A review and critique // *Geomicrobiology Journal*. 1979. 1. № 3. P. 249–293. <https://doi.org/10.1080/01490457909377735>
5. Fry B., Ruf W., Gest H., Hayes J.M. Sulfur isotope effects associated with oxidation of sulfide by O_2 in aqueous solution // *Chem. Geol.* 1988. V. 73. P. 205–210.
6. Jørgensen B.B., Fossing H., Wirsén C.O., Jannasch H.W. Sulfide oxidation in the anoxic Black Sea chemocline // *Deep-Sea Res. II*. 1991. V. 38 (2). P. 1083S–1103S. [https://doi.org/10.1016/S0198-0149\(10\)80025-1](https://doi.org/10.1016/S0198-0149(10)80025-1)
7. Kamyshny Jr A., Zerkle A.L., Mansaray Z.F., Ciglenecky I., Bura-Nakic E., Farquar J., Ferdelman T.G. Biogeochemical sulfur cycling in the water column of a shallow stratified sea-water lake: Speciation and quadruple sulfur isotope composition // *Marine Chemistry*. 2011. V. 127. P. 144–154.
8. Kaplan I.R., Rittenberg S.C.Y. Microbiological Fractionation of Sulphur Isotopes // *Microbiology*. 1964. V. 34. P. 195–212. <https://doi.org/10.1099/00221287-34-2-195>
9. Li X., Taylor G.T., Astor Y., Scranton M.I. Relationship of sulfur speciation to hydrographic conditions and chemoautotrophic production in the Cariaco Basin // *Mar. Chem.* 2008. V. 112. P. 53–64.
10. Marschall E., Jogler M., Henßge U., Overmann J. 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 (5). P. 1348–1362.
11. 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. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(03\)00129-3](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(03)00129-3)
12. Pimenov N.V., Neretin L.V. Composition and activities of microbial communities involved in carbon, sulfur, nitrogen and manganese cycling in the oxic/anoxic interface of the Black Sea // *Past and Present Water Column Anoxia*. Dordrecht: Springer, 2006. P. 501–521. (NATO Science Series: IV: Earth and Environmental Sciences; V. 64). https://doi.org/10.1007/1-4020-4297-3_19
13. Zerkle A.L., Farquar J., Johnston D.T., Cox R.P., Canfield D.E. 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.
14. Zerkle A.L., Kamyshny Jr A., Kump L.R., Farquhar J., Oduro H., Arthur M.A. Sulfur cycling in a stratified euxinic lake with moderately high sulfate: Constraints from quadruple S isotopes // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2010. V. 74. P. 4953–4970.

ELEMENTAL SULFUR AND ITS ISOTOPIC COMPOSITION IN THE BLACK SEA WATER

**A. V. Dubinin^{a, #}, T. P. Demidova^a, L. S. Semilova^a, M. N. Rimskaya-Korsakova^a,
Corresponding Member of the RAS E. O. Dubinina^b, S. A. Kossova^b, and E. N. Zologina^a**

^a *Shirshov Institute of Oceanology, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation*

^b *Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry, Russian Academy of Sciences,
Moscow, Russian Federation*

[#] *E-mail: dubinin@ocean.ru*

As one of the main intermediate products of hydrogen sulfide oxidation, elemental sulfur plays an important indicator role in understanding the oxidative cycle of sulfur in the water of anoxic basins. The distribution of elemental sulfur in the Black Sea water column at stations located in the area of the continental slope is considered. For the first time, the concentration distributions of two forms of elemental sulfur depending on the depth in the Black Sea water were obtained: suspended elemental sulfur with a fraction of more than 0.45 μm (S^0) and zero valency sulfur (ZVS), which includes the sum of elemental sulfur (suspended and colloidal) and polysulfide sulfur. In the upper anoxic waters, the concentration of S^0 noticeably increases (almost 200 times relative to the 400 m depth) with an increase in the concentration of hydrogen sulfide and the density of water. At depths of more than 250 m, the concentration of both forms of sulfur remains almost constant ($\text{ZVS} = 0.21 \pm 0.03 \mu\text{mol/kg}$, $\text{S}^0 = 0.05 \pm 0.01 \mu\text{mol/kg}$). A sharp increase in the concentration of S^0 at the depths of 150–250 m is associated with the oxidation of hydrogen sulfide due to bacterial anoxygenic photosynthesis after sampling. The value of $\delta^{34}\text{S}(\text{ZVS})$ was determined in the waters of two stations Ash-26 and 149 at the depths of 450 and 600 m respectively, which turned out to be +2.2‰ higher than $\delta^{34}\text{S}(\text{H}_2\text{S})$ from the same depths, which indicates the bacterial origin of elemental sulfur.

Keywords: zero valency sulfur, elemental sulfur, hydrogen sulfide, isotopic composition, Black Sea