

Глава 7

СТАБИЛЬНЫЕ ИЗОТОПЫ И РАДИОНУКЛИДЫ

7.1. Изотопный состав серы и углерода как результат биогеохимических процессов в Черном море

А.Ю. Леин, М.В. Иванов

Введение

Вариации изотопного состава природных соединений серы и углерода возникают в результате фракционирования (разделения) изотопов с разной массой, происходящего при химических и биогеохимических реакциях круговорота элементов в литосфере, гидросфере и атмосфере Земли. Установлено, что наиболее заметное фракционирование изотопов серы и углерода происходит при биогеохимических процессах, осуществляемых растениями и рядом микроорганизмов. Например, в процессе фотосинтеза органический углерод растений на 8–28‰ обогащается легким изотопом ^{12}C по сравнению с использованной углекислотой [Hayes, 2001]. Особенно заметное фракционирование изотопов углерода происходит при микробном восстановлении углекислоты до метана (65–70‰) [Rosenfeld, Silverman, 1959; Games et al., 1978; Зякун и др., 1988].

Фракционирование изотопов серы происходит при различных окислительно-восстановительных физико-химических и биогеохимических процессах, с максимальным эффектом при восстановлении сульфатредуцирующими бактериями сульфатов до сульфидов [Kaplan, Rittenberg, 1964; Chambers et al., 1975].

Величина изотопного состава природных соединений углерода и серы ($\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{34}\text{S}$) характеризует обогащение или обеднение изучаемого химического соединения тяжелым изотопом по сравнению с международным стандартом, в котором соотношение изотопов принято за нулевую величину. Для углерода в качестве ну-

левого стандартного соединения принято соотношение изотопов $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ в карбонате раковин ископаемых моллюсков-белемнитов (PDB-стандарт).

Для серы нулевым стандартом служит соотношение $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ в гидротроилите из метеорита Каньона Дьябло (США).

Рассчитывается величина изотопного фракционирования δ по уравнению:

$$\delta \cdot I_h = \left[\frac{(I_h/I_1)_{sm}}{(I_h/I_1)_{st}} - 1 \right] \cdot 1000\text{‰} ,$$

где $(I_h/I_1)_{sm}$ – отношение содержания тяжелого изотопа (I_h) к содержанию легкого изотопа (I_1) в исследуемом образце (числитель) к отношению содержания тяжелого и легкого изотопов в международном стандарте (I_{st}). Образцы, обогащенные тяжелым изотопом, имеют положительную величину δ , а образцы, обогащенные легким изотопом, имеют минусовую величину δ .

Результаты экспериментальных работ по фракционированию стабильных изотопов при фотосинтезе и при микробных процессах сульфатредукции, метаногенеза, азотфиксации и по ряду других геохимически значимых биологических процессов, а также обобщение фактического материала по величинам $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{34}\text{S}$ показали, что органическое вещество, синтезируемое растениями, а также многие минералы и биогенные газы заметно обеднены тяжелыми изотопами ^{13}C и ^{34}S [Галимов, 1968; Whiticar et al., 1986].

Информация о величинах $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{34}\text{S}$ очень полезна для установления источников и механизмов образования при современных биогеохимических процессах таких соединений, как сероводород и метан, которые в различных экосистемах могут иметь биогенное или абиогенное происхождение.

Прекрасным полигоном для изотопных исследований служит Черное море, глубоководная котловина которого является самой крупной анаэробной экосистемой на нашей планете. На глубине более 200 м, т.е. на площади более $309 \cdot 10^3 \text{ км}^2$, существуют благоприятные условия для микробной продукции H_2S , CH_4 , CO_2 , NH_4 , H_2 и других восстановленных соединений.

Генезис восстановленных газов, особенно метана и сероводорода, остается в известной степени дискуссионным. Следовательно, изучение изотопного состава углеродных и серных соединений Черного моря по-прежнему является актуальной задачей, особенно в последние годы, когда в донных отложениях обнаружены кристаллогидраты метана, являющиеся перспективным энергетическим сырьем [Ginsburg, Soloviev, 1998].

Присутствие сероводорода, растворенного в воде глубоководной котловины Черного моря, было обнаружено более ста лет назад экспедицией Русского географического общества [Андрусов, 1890]. В те же годы было высказано предположение о микробном происхождении черноморского сероводорода [Зелинский, Брусиловский, 1893]. В последующие годы для объяснения происхождения H_2S

были предложены две альтернативные гипотезы. Большинство биологов и химиков считали, что основная часть черноморского сероводорода образуется сульфатредуцирующими бактериями в воде и осадках моря, другие исследователи придерживались миграционной гипотезы, согласно которой H_2S поступает в море из более древних пород по системе тектонических нарушений или из грязевых вулканов на дне моря [Sorokin, 2002].

Для обоснования микробиологического генезиса H_2S была предложена гипотеза образования сероводорода в анаэробной водной толще Черного моря, основанная на уменьшении соотношения SO_4^{2-}/Cl^- по мере увеличения глубины моря [Данильченко, Чигирин, 1926].

Микробиологи Б.Л. Исаченко [1951] и А.Е. Крисс [Kriss, 1963], изучавшие распространение сульфатредуцирующих и гнилостных бактерий, пришли к выводу, что основная часть черноморского сероводорода образуется не в водной толще, а в донных осадках моря. К этому выводу присоединился и Ю.И. Сорокин [1962], первым применивший в условиях Черного моря методику определения интенсивности сульфатредукции в условиях *in situ* с использованием $Na^{35}SO_4$, предложенную М.В. Ивановым [1956].

В более поздних работах по этой же методике, выполненных нами [Леин и др., 1990; Леин, Иванов, 1990] и М.Б. Гулиным [1991], было показано, что основная часть черноморского сероводорода образуется не в донных осадках, а в водной толще. По нашим данным ежегодная продукция сероводорода в осадках глубоководной части моря составляла $5,53 \cdot 10^6$ т серы, в то время как в водной толще ежегодно образовывалось $20,2 \cdot 10^6$ т серы [Lein, Ivanov, 1991].

Эти оценки неоднократно подвергались сомнению. Так, в обзоре [Еремеев, Коновалов, 2006] на основании модельных расчетов суммарной продукции H_2S делается вывод о завышении в 2–3 раза наших прямых оценок продукции H_2S , полученных радиоизотопным методом.

По данным цитируемых авторов обзора, продукция H_2S составляет $7,1 \cdot 10^{12}$ г/год, а по нашим данным – $24 \cdot 10^{12}$ г/год.

Исследования изотопного состава сероводорода и сульфат-иона водной толщи и иловых вод были начаты А.П. Виноградовым и др. [1962] и продолжены рядом российских и зарубежных ученых.

Микробные процессы цикла серы тесно связаны с процессами цикла углерода [Леин, Иванов, 2018]. Большинство известных видов сульфатредукторов является гетеротрофами, потребляющими два моля органического углерода на восстановление одного моля сульфата. С другой стороны, многие микроорганизмы, участвующие в окислительной ветви серного цикла, относятся к хемо- и фотоавтотрофам, продуцирующим органические соединения за счет аэробного или светозависимого анаэробного окисления H_2S и других восстановленных соединений серы. Чрезвычайно важным глобальным процессом является микробное окисление метана консорциумом метановых архей и сульфатредуцирующих бактерий в анаэробных условиях [Voetius et al., 2000].

Седиментогенез (осадконакопление) начинается с оседания на дно взвешенных в водной толще частиц, в составе которых присутствует органический углерод (ВОУ). Определение генезиса ВОУ традиционно проводится изотопным методом, поскольку имеется существенная разница в изотопном составе фитопланктоногенного ВОУ ($\delta^{13}\text{C} = -21\text{‰}$) по сравнению с терригенным углеродом ($\delta^{13}\text{C} = -26\text{‰} \dots -30\text{‰}$), снесенным с суши. Исследования изотопного состава взвешенного органического вещества Черного моря были начаты в 1969 г. во время экспедиции Atlantis II [Deuser, 1970] и продолжены рядом других исследователей, большинство которых анализировали величины $\delta^{13}\text{C}$ взвешенного органического вещества центральной части Черного моря и донных осадков.

При работе по международному проекту EROS 21 основное внимание было уделено изучению биогеохимических процессов, происходящих на северо-западном (СЗ) шельфе Черного моря [Lanselot et al., 2002]. Район работ находился в зоне влияния четырех крупнейших рек бассейна Черного моря (Дунай, Днепр, Днестр и Буг), а сбор материала проводился как в период паводка (апрель – май), так и в середине лета (июль – август), поэтому удалось собрать материал, характеризующий изотопный состав углерода взвешенного органического вещества (ВОВ) терригенного и планктоногенного генезиса [Breas et al., 2000; Lein et al., 2002; Иванов и др., 2000; Saliot et al., 2002]. В центральной котловине Черного моря [Иванов и др., 2000] изучалось влияние на изотопный состав ВОУ автотрофных микроорганизмов, развивающихся на верхней границе сероводородных вод.

Интересно было рассмотреть эффекты фракционирования стабильных изотопов углерода при микробных процессах потребления органического углерода. Ободрение изотопом ^{13}C суммы растворенного неорганического углерода по профилю водной толщи Черного моря было обнаружено в марте–апреле 1969 г. Так, на глубине 1500 м $\delta^{13}\text{C}$ растворенного неорганического углерода составила $-6,5\text{‰}$, в то время как в поверхностных водах она варьировала от 0,1 до 0,4‰ [Deuser, 1970].

За последние 35–40 лет при изучении Черного моря были сделаны три существенных открытия, которые активизировали интерес к проблеме происхождения и круговорота черноморского метана. В 1989 г. украинские исследователи обнаружили многочисленные струйные выделения метана – холодные метановые сипы [Поликарпов и др., 1989]. Два года спустя было доказано, что на выходах метановых сипов в строго анаэробных условиях происходит мощный процесс микробного окисления метана с образованием крупных (до 1–4,5 м высотой) карбонатных построек [Иванов и др., 1991]. В октябре–ноябре 1984 г. в экспедиции на НИС «Витязь» были получены первые экспериментальные доказательства анаэробного окисления метана в водной толще Черного моря [Гальченко и др., 2004]. Наконец, в эти же годы в глубоководных осадках Черного моря были обнаружены кристаллогидраты метана, о чем уже сообщалось ранее.

Одним из показателей низкотемпературного (микробного) или высокотемпературного генезиса метана является изотопный состав его углерода и водорода [Whitkar et al., 1986].

Итак, основные микробные процессы циклов серы и углерода (сульфатредукция, метаноокисление, метанобразование, CO_2 -ассимиляция) сопровождаются фракционированием изотопов серы и углерода, что позволяет судить о генезисе исходных субстратов и продуктов реакций в этих процессах.

Результаты

Фракционирование стабильных изотопов серы при сульфатредукции в водной толще Черного моря. До начала широкомасштабных исследований изотопного состава серных соединений Черного моря [Sweeney, Kaplan, 1980; Fry et al., 1991] и наших работ по изучению скорости процессов сульфатредукции с применением ^{35}S [Иванов и др., 1984; Леин и др., 1990; Lein, Ivanov, 1991] большинство сторонников биогенной природы черноморского H_2S полагало, что основная его часть образуется не в водной толще, а в донных осадках [Kriss, 1963; Сорокин, 1962; Скопинцев, 1975].

Как видно из данных, приведенных в табл. 7.1.1, все исследователи, использовавшие радиоактивнопомеченный сульфат, не только получили значимые цифры по интенсивности сульфатредукции в сероводородной водной толще, но и пришли к выводу о том, что основная часть черноморского сероводорода образуется именно в водной толще. К этому же выводу, впервые обоснованному нами на основании сопоставления продукции H_2S в воде и донных осадках Черного моря [Леин и др., 1990; Lein, Ivanov, 1991; Иванов и др., 1992], присоединился и Ю.И. Сорокин в своей последней монографии [Sorokin, 2002].

Сопоставление данных по изотопному составу сероводорода, растворенного в воде (рис. 7.1.1), на ряде станций (рис. 7.1.2) показано в табл. 7.1.2, в том числе типичное распределение величины $\delta^{34}\text{S}$ H_2S по разрезу водной толщи дано на рис. 7.1.1. Из этих данных следует, что изотопный состав серы H_2S в верхних гори-

Таблица 7.1.1

Ежегодная продукция H_2S в водной толще и донных отложениях Черного моря (сероводородная зона на глубине более 200 м, на площади $306 \cdot 10^3 \text{ км}^2$)

Ссылки	Леин и др., 1990; Леин, Иванов, 1990; Lein, Ivanov, 1991	Гулин, 1991	Albert et al., 1995	Sorokin, 2002
Водная толща, $\text{г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{год}^{-1}$	66	140	10	114
Донные осадки, $\text{г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{год}^{-1}$	18	16	17	12
Ежегодная продукция, 10^6 т	26	48	8	27

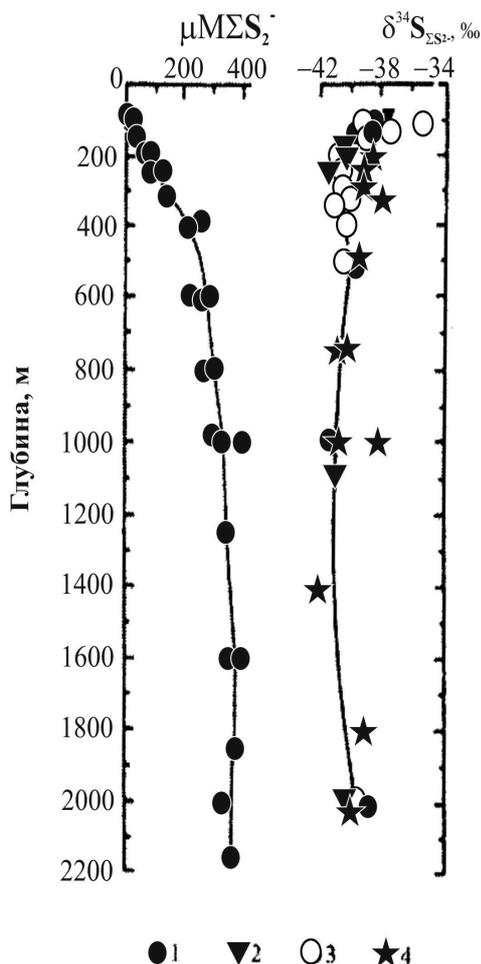


Рис. 7.1.1. Концентрация сероводорода ($\mu\text{M}_{\Sigma\text{S}_2^-}$) и величины $\delta^{34}\text{S}_{\Sigma\text{S}_2^-}$ (‰) в воде анаэробной зоны Черного моря: 1–3 – [Fry et al., 1991], 4 – [Sweeney, Kaplan, 1980].

зонтах сероводородной зоны моря существенно менее обеднен изотопом ^{34}S , чем в более глубоких слоях водной толщи. Величины $\delta^{34}\text{S}$ максимально легкие (до -42‰) и сравнительно однородные обнаружены по всему морю, причем разница в изотопном составе серы глубинного H_2S и сульфата черноморской воды ($\delta^{34}\text{S} = -19,3\text{‰}$) составляет более 60‰ .

Из лабораторных экспериментов по фракционированию изотопов серы сульфатредукторами известно, что величина фракционирования зависит от скорости процесса, причем максимальное фракционирование наблюдается при низких скоростях процесса сульфатредукции [Kaplan, Rittenberg, 1964; Lein, 1985; Canfield, 2001].

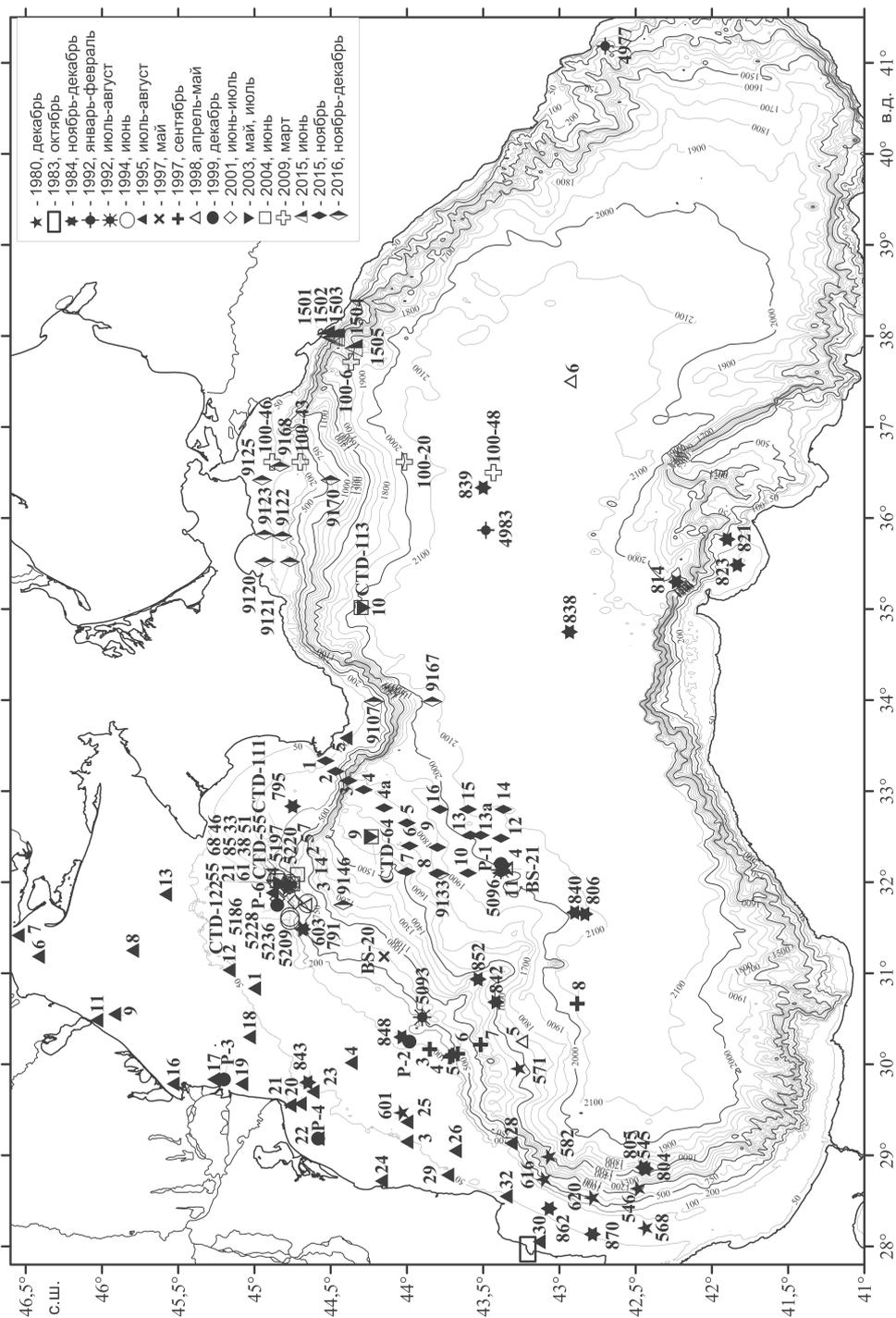


Рис. 7.1.2. Карта фактического материала (из экспедиций с участием сотрудников ИО РАН и ИНМИ РАН).

Таблица 7.1.2

Изотопный состав серы в водной толще Черного моря

№ станции	$\delta^{34}\text{S}$, ‰		Ссылки
2	Горизонт 180–300 м $\frac{-39,8^1}{-38,7 \div -40,9^2}$	Горизонт 200–300 м $\frac{-40,0}{-39,1 \div -41,3}$	Sweeney, Kaplan, 1980
2	Горизонт 250 м -38,8	Горизонт 500–2100 м $\frac{-40,1}{-39,8 \div -40,5}$	Леин и др., 1990; Леин, Иванов, 1990; Lein, Ivanov, 1991
3	Горизонт 100–170 м $\frac{-38,6}{-35,2 \div -40,5}$	Горизонт 170–2000 м $\frac{-40,5}{-39,3 \div -41,3}$	Fry et al., 1991
2	Горизонт 105–170 м $\frac{-37,9}{-36,2 \div -39,0}$	Горизонт 180–1890 м $\frac{-40,6}{-40,3 \div -42,4}$	Неопубликованные данные
5	Горизонт 121–250 м $\frac{-36,5}{-32,4 \div -39,5}$	Горизонт 250–2180 м $\frac{-39,7}{-34,7 \div -42,0}$	Neretin et al., 2001
4	Горизонт 110–200 м $\frac{-28,3}{-23,3 \div -33,1}$	Горизонт 300–1500 м $\frac{-33,4}{-28,4 \div -36,1}$	Виноградов и др., 1962
14	$\frac{-38,1}{-32,47 \div -40,9}$	$\frac{-40,0}{-34,7 \div -42,4}$	Сумма ³
100-50	Горизонт 1732–2140 м $\frac{-40,5}{-40,1 \div -41,1}$	Горизонт 1732–2140 м $\frac{-22,9^*}{-22,9 \div -23,4}$	Dubinin et al., 2014
3426	Горизонт 1250–2139 м $\frac{-40,7}{-40,0 \div -41,9}$	Горизонт 1250–2139 м $\frac{-23,0^*}{-22,7 \div -23,1}$	

* на глубине 1,2 м $\delta^{34}\text{S}-\text{SO}_4^{2-} = 21\text{‰}$ на ст. 100-50;
на глубине 1,6 м $\delta^{34}\text{S}-\text{SO}_4^{2-} = 21,1\text{‰}$ на ст. 3426.

1 – числитель, средняя величина $\delta^{34}\text{S}$, ‰, 2 – знаменатель, пределы величин $\delta^{34}\text{S}$, ‰, 3 – сумма, без учета данных Виноградова и др., 1962.

Закономерная связь скорости сульфатредукции и изотопного состава H_2S четко проявляется в водной толще Черного моря. В наиболее обедненных изотопом ^{34}S пробах ($\delta^{34}\text{S} = -40 \dots -41,7\text{‰}$) (табл. 7.1.3) из глубоководной части моря скорости процесса сульфатредукции установлены от 4 до 74 $\text{нМ} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{сут}^{-1}$ (см. табл. 7.1.3). В пробах из верхней части сероводородной зоны скорость сульфатредукции существенно выше – десятки и сотни $\text{нМ} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{сут}^{-1}$, а значения $\delta^{34}\text{S}$ серы варьируют от $-39,0$ до $-35,2\text{‰}$ (см. табл. 7.1.4).

Таблица 7.1.3
Скорость сульфатредукции (СР) и изотопный состав H_2S ($\delta^{34}S$, ‰) в глубоководной
зоне водной толщи Черного моря

Станция	Глубина, м	Горизонт, м	СР, нМ·л ⁻¹ ·сут ⁻¹	$\delta^{34}S$, ‰
4988	1989	180	8,4	-40,3
		190	–	-40,3
		200	43,1	–
		210	–	-41,4
		250	74,0	-41,3
		275	–	-41,6
		300	9,0	–
		350	10,3	-41,7
839	2160	500	4,0	-40,0
		700	4,0	–
		1500	–	-40,2
		2100	35	-40,4

Таблица 7.1.4
Скорость сульфатредукции (СР) и $\delta^{34}S$ – H_2S на границе кислородной
и сероводородной водной толщи [Ivanov, Lein, 2006]

Ст. 6, глубина 2123 м, май 1998					Ст. 4, глубина 1980 м, май 1998					Ст. 5096, глубина 1989 м, август 1998				
Гори- зонт, м	O ₂ , нМ ·л ⁻¹	H ₂ S, нМ ·л ⁻¹	СР, нМ·л ⁻¹ ·сут ⁻¹	$\delta^{34}S$, ‰	Гори- зонт, м	O ₂ , нМ ·л ⁻¹	H ₂ S, нМ ·л ⁻¹	СР, нМ·л ⁻¹ ·сут ⁻¹	$\delta^{34}S$, ‰	Гори- зонт, м	O ₂ , нМ ·л ⁻¹	H ₂ S, нМ ·л ⁻¹	СР, нМ·л ⁻¹ ·сут ⁻¹	$\delta^{34}S$, ‰
115	0	2,2	49	–	115	0	6,6	125	–	100	11,0	7,0	12	–
120	0	6,6	33	-36,1	120	0	8,9	60	-37,8	105	15,0	7,0	150	-37,9
135	0	–	231	–	125	0	11,1	78	–	110	11,0	6,0	8	-38,6
125	0	–	186	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
140	0	–	120	-38,1	160	0	–	625	–	130	11,0	20,0	446	–
145	0	15,6	22	–	170	0	–	–	-35,2	150	2,0	30,0	400	-36,2
–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	160	0	38,0	10	-39,0
180	0	–	64	-38,6	180	0	–	498	-37,8	180	0	45,0	6	–
–	–	–	–	–	200	0	44,6	443	–	200	0	60,0	11	-41,3
200	0	31,2	–	-40,0	250	0	–	17	-41,8	–	–	–	–	–

Аналогичная закономерность – относительное утяжеление изотопного состава H_2S в верхней части H_2S -зоны хорошо видна из данных, полученных Д. Фраем [Fry et al., 1991] (см. рис. 7.1.1). Еще одним доказательством того, что на границе восстановленных и окисленных вод Черного моря сероводород существенно менее обеднен изотопом ^{34}S по сравнению с более глубокими горизонтами (см. табл. 7.1.2–7.1.4), являются данные Дж. Мурамото [Muramoto et al., 1991]. В седимен-

тационных ловушках, установленных на глубинах 500 и 100 м, был обнаружен пирит с величинами $\delta^{34}\text{S}$ от $-32,7$ до $-38,5\%$, который образовался на верхней границе H_2S -содержащих вод. Существенно более высокие скорости сульфатредукции в верхней части H_2S -зоны объясняются поступлением в эту зону легко разлагаемого органического вещества из зоны фото- и хемосинтеза на границе аэробных и анаэробных вод [Сорокин, 1962; Иванов и др., 2000].

Таким образом, благодаря тому, что при изучении процессов сульфатредукции в водной толще Черного моря в одних и тех же пробах нами определялась и скорость сульфатредукции, с использованием $\text{Na}^{35}\text{SO}_4$, и величина $\delta^{34}\text{S}$ сероводорода, удалось получить уникальную информацию об обратной зависимости величины фракционирования изотопов серы от скорости процесса сульфатредукции в природной экосистеме – сероводородной толще Черного моря.

Из четырех гипотез, которые использовались для объяснения относительно более тяжелого изотопного состава сероводорода в верхней части анаэробной толщи Черного моря: 1) более высокие скорости сульфатредукции по сравнению с глубоководной частью моря; 2) химическое или биологическое окисление H_2S кислородом, железом, марганцем или нитратами, сопровождающееся утяжелением остаточного H_2S , 3) анаэробное окисление с участием фототрофных серобактерий [Fry et al., 1991; Muramoto et al., 1991] и 4) влияние придонного конвективного слоя [Dubinin et al., 2014], как нам представляется, подтвердилась первая гипотеза [Lein, Ivanov, 1992].

Фракционирование стабильных изотопов серы при сульфатредукции в верхнеголоценовых осадках Черного моря. В верхнеголоценовых осадках Черного моря широко распространены процессы анаэробного разложения органического вещества, причем основную роль играют сульфатредуцирующие бактерии. В осадках анаэробной зоны (глубже 200 м) наиболее интенсивный процесс сульфатредукции обнаруживается в самых верхних горизонтах осадка, поскольку именно верхний слой (так называемый fluffy layer) наиболее обогащен органическим веществом, оседающим из водной толщи [Kriss, 1963; Сорокин, 1962; Иванов и др., 1984; Леин и др., 1990; Weber et al., 2001; Albert et al., 1995].

Однако и в осадках аэробной зоны моря, где имеется контакт с придонной водой, содержащей растворенный кислород, процесс сульфатредукции в летнее время начинается практически в самых верхних слоях ила, покрытого тонкой (мм и менее) пленочкой бурого ила [Леин и др., 1997; Lein et al., 2002; Лю Лей, 1993; Weber et al., 2001]. Лишь в зимний сезон, когда температура воды снижается и уменьшается поток аллохтонного и автохтонного органического вещества, в верхних горизонтах осадков шельфа устанавливается относительно аэробная обстановка.

Интенсивные процессы сульфатредукции приводят к накоплению в осадках высоких концентраций восстановленных соединений серы (до 1,5% в расчете на сухой вес осадка) и сопровождаются процессами фракционирования стабильных изотопов серы и углерода. Пределы колебания величины $\delta^{34}\text{S}$ конечной формы

восстановительных процессов цикла серы–пирита и сульфат-иона поровых вод более чем ста образцов в верхних горизонтах осадков Черного моря приведены в табл. 7.1.5. Из приведенных данных следует, что величины $\delta^{34}\text{S}$ как пирита, так и сульфата поровой воды весьма различны в осадках из разных зон моря. Диапазон величин $\delta^{34}\text{S}$ сульфата поровой воды лежит в пределах от 0,8‰ в осадках зоны смешения морских и речных вод до 53,8‰ в толще прибрежных осадков с интенсивной сульфатредукцией. Столь же широкий диапазон величин $\delta^{34}\text{S}$ наблюдается и для пирита: от –1,5‰ в прибрежных осадках СЗ шельфа до –43,0‰ в поверхностных горизонтах осадков континентального склона и шельфа (см. табл. 7.1.5).

При сопоставлении средних величин $\delta^{34}\text{S}$ и пределов их колебания с величиной суточной продукции процесса восстановления сульфата в верхних 30 см осадков довольно отчетливо прослеживается зависимость изотопного состава пирита от скорости сульфатредукции – наиболее изотопно тяжелый пирит обнаружен в осадках устьев рек и в прибрежных морских осадках (средняя величина $\delta^{34}\text{S}$ пирита от –10,1 до –11,0‰; см. табл. 7.1.5, № 1–3).

В осадках СЗ и болгарского шельфов (см. табл. 7.1.5, № 4–6) по мере снижения скорости сульфатредукции с 2,6 до 0,89 $\text{мМ}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{сут}^{-1}$ пирит становится значительно менее обогащенным изотопом ^{34}S . В отдельных пробах осадков шельфа величины $\delta^{34}\text{S}$ пирита достигают рекордных отрицательных значений –43,0‰ (см. табл. 7.1.5). В шельфовых осадках с минимальной скоростью сульфатредукции наблюдается максимальная разница величин $\delta^{34}\text{S}$ сульфата поровых вод и пирита до –61,4‰ (см. табл. 7.1.5, № 5).

В осадках континентального склона и глубоководной котловины моря пирит несколько менее обеднен изотопом ^{34}S : средние величины $\delta^{34}\text{S}$ варьируют от –29,7 до –32,8‰, а крайние значения не опускаются ниже –40,0‰ (см. табл. 7.1.5, № 8–10).

Таким образом, в литологически более или менее однородных осадках (алевро-пелитовые осадки шельфа с обломками раковин бентосных моллюсков (см. табл. 7.1.5, № 3–7) и карбонатно-глинистые осадки) сероводородной зоны моря (см. табл. 7.1.5, № 8–10), изотопный состав серы пирита зависит в первую очередь от скорости процесса сульфатредукции. Однако, в отличие от водной толщи Черного моря, с избытком сульфат-иона, где процесс сульфатредукции мало влияет на изотопный состав серы сульфат-иона, в донных осадках наблюдаются существенные и закономерные изменения величины $\delta^{34}\text{S}$ сульфата по разрезу осадков, связанные с интенсивным избирательным потреблением $^{32}\text{SO}_4^{2-}$ иона и затрудненным поступлением свежих порций сульфата из водной толщи.

Фактически данные по изменению величин $\delta^{34}\text{S}$ сульфатов иловой воды, кислоторастворимой и суммы элементной, пиритной и органической серы в донных осадках различных зон Черного моря (табл. 7.1.6) показали, что на всех станциях СЗ шельфа, с глубинами до 80 м (см. табл. 7.1.6, № 1–5) потребление сульфатов и изменение их изотопного состава в результате сульфатредукции в летнее время

Таблица 7.1.5

Изотопный состав серы сульфат-иона иловых вод (SO_4^{2-}) и диагенитического пирита (FeS_2) и скорость сульфатредукции (ССР) в верхних слоях осадков различных районов Черного моря

№	Место отбора осадка	$\delta^{34}\text{S}$, ‰		$\Delta^{34}\text{S}=(\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4} - \delta^{34}\text{S}_{\text{FeS}_2})$, ‰	Продукция СР, $\text{мм}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{сут}^{-1}$	Ссылки
		SO_4^{2-}	FeS_2			
1	Мелководные осадки эстуариев рек Кубань, Днестр и Дунай, глубина ст. 1,5–17 м, горизонт осадков 0–5 см	$\frac{9,6^1}{0,8 \div 14,6}$	$\frac{-10,1}{-1,5 \div -27,0}$	19,7	–	Лю Лей, 1993
2	Мелководные осадки в эстуарии р. Дунай, глубина ст. 4–20 м, горизонт осадков 0–15 см, 1988 год	$\frac{36,6}{21,5 \div 53,8}$	$\frac{-10,3}{-4,4 \div -15,8}$	46,9	–	Lein et al., 2002
3	Мелководные осадки в эстуарии р. Дунай, горизонт осадков 0–30 см, 1975 год	$\frac{26,0}{19,6 \div 49,8}$	$\frac{-11,0}{-1,5 \div -19,6}$	37,0	12710 ²	Lein et al., 2002
4	Мелководные осадки алевропелитовые с фрагментами раковин, глубина ст. 15–40 м, горизонт осадков 0–30 см	$\frac{27,6}{20,6 \div 34,1}$	$\frac{-18,7}{-15,2 \div -23,5}$	46,3	2600 ²	Lein et al., 2002
5	Алевропелитовые и пелит-алевритовые осадки СЗ шельфа, глубина ст. >40 м, горизонт осадков 0–30 см	$\frac{21,6}{18,1 \div 27,5}$	$\frac{-39,8}{-32,5 \div -43,0}$	64,4	770 ³ 8902 ²	Lein et al., 2002

Таблица 7.1.5 (окончание)

№	Место отбора осадка	$\delta^{34}\text{S}$, ‰		$\Delta^{34}\text{S} = (\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4} - \delta^{34}\text{S}_{\text{FeS}_2})$, ‰	Продукция СР, $\text{мм} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сут}^{-1}$	Ссылки
		SO_4^{2-}	FeS_2			
6	Алевропелитовые и пелит-алевритовые осадки болгарского шельфа, глубина ст. 22–86 м	$\frac{19,9}{18,0 \div 21,8}$	$\frac{-29,7}{-24,2 \div -40,0}$	49,2	1200 ²	Иванов и др., 1984
7	Пелит-алевритовые осадки с фрагментами раковин из района вблизи г. Туапсе на глубине 51–81 м	–	$\frac{-28,6}{-21,6 \div -32,6}$	–	–	Лю Лей, 1993
8	Тонкополосчатые кокколито-вые илы (ритмолит) верхней части континентального склона, глубина ст. 200–1000 м	$\frac{21,4}{20,0 \div 24,4}$	$\frac{-29,7}{-24,2 \div -40,0}$	51,1	750 ³ 1250 ²	Lein et al., 2002
9	Кокколито-вые илы континентального склона, глубина ст. 1000–2000 м	$\frac{23,5}{20,0 \div 24,7}$	$\frac{-32,8}{-24,0 \div -37,7}$	56,3	2217 ²	Lein et al., 2002
10	Кокколитовые илы в районе халистаз, глубина ст. >2000 м	$\frac{24,9}{20,0 \div 31,4}$	$\frac{-31,9}{-24,9 \div -36,4}$	56,0	1100 ² 450 ³	Иванов и др., 1984; Sweeney, Kaplan, 1980; Виноградов и др., 1962

¹ в числителе – средние величины $\delta^{34}\text{S}$, ‰; в знаменателе – пределы вариаций $\delta^{34}\text{S}$, ‰, ² из [Lein et al., 2002], ³ из [Weber et al., 2001].

Таблица 7.1.6

Скорость сульфатредукции (СР, $\mu\text{М}\cdot\text{дм}^{-3}\cdot\text{сут}^{-1}$) и изотопный состав серы сульфат-иона иловых вод (SO_4^{2-}), серы моносulfидов кислоторастворимых (FeS_{n-1}) и серы дисulfидов (FeS_2) [Lein et al., 2002]

№	Станция, №	Горизонт, см	SO_4^{2-} , мМ	СР	$\text{SO}_4^{2-}\text{-FeS}_{2,2}$ ‰	$\delta^{34}\text{S}\text{-FeS}$, ‰	$\delta^{34}\text{S}\text{-FeS}_{2,2}$, ‰
1	Устье Днестра, №65В, глубина 11 м, чер- ные пелитовые илы с запахом H_2S	0–0,5	–	8,0	31,56	–9,46	–
		1,0–3,0	–	3,2	52,05	–18,73	–
		3,0–5,0	–	3,4	48,97	–19,90	–6,24
		10,0–12,0	–	3,2	49,55	–23,04	–6,83
		16,0–18,0	–	3,5	53,81	–22,81	–7,22
2	Дельта Дуная, №11, глубина 11 м, черные илы с сильным запа- хом H_2S	0–0,1	73,1	14,6	24,6	–2,0	–16,4
		2,0–4,0	6,3	14,6	–	–10,0	–15,9
		5,0–8,0	1,0	13,5	23,0	–2,7	–12,8
		9,0–14,0	9,9	13,0	22,9	3,2	–10,6
		21,0–30,0	1,3	9,4	32,8	4,2	–14,4
3	Фронт Дуная, №17, глубина 26 м, карбо- натно-терригенные илы	0–1,0	5,9	16,7	20,0	–11,7	–17,5
		3,0–5,0	67,5	15,6	20,0	–	–
		8,0–12,0	15,3	14,6	23,9	–20,7	–19,6
		14,0–18,0	13,8	12,5	30,8	–8,2	–9,0
		22,0–30,0	4,7	8,8	43,8	–16,4	–16,4
–30,0–40,0	2,5	5,7	49,8	–	–		
4	Фронт Дуная, №19, глубина 20 м, карбо- натно-терригенные илы	0–20	151,0	16,7	22,3	–10,2	–13,7
		3,0–5,0	31,6	12,5	25,4	2,0	–9,9
		6,0–10,0	75,0	9,9	28,6	0,6	–9,7
		11,0–15,0	155,0	7,3	32,0	–	–
		20,0–30,0	25,3	2,1	–	–2,0	–10,0
5	Болгарский шельф, №568, глубина 80 м, алевропелитовые илы с раковинами моллюсков	0–2,0	11,9	20,0	19,4	–6,0	–
		5,0–10,0	2,7	12,1	20,7	–2,5	–42,0
		21,0–40,0	1,5	–	20,8	–6,3	–37,7
6	Болгарский сектор (Б.С.) моря, №601, глубина 1000 м, кокколитовые илы (ритмолит)	0–2,0	1,64	15,45	19,4	–2,0	–40,0
		2,0–5,0	0,34	9,7	20,0	–	–24,2
		10,0–15,0	0,07	–	20,2	–	–37,0
		30,0–50,0	0,006	0,4	21,4	–	–1,0
7	Б.С., №616, глубина 1562 м, ритмолит	0–2,0	–	–	19,6	–	–34,1
		5,0–10,0	–	14,4	20,0	–	–34,3
		25,0–45,0	–	–	20,8	–	–33,0
8	Б.С., №545, глубина 2002 м, ритмолит	2,0–5,0	1,76	–	20,0	–	–33,0
		10,5–15,0	0,125	–	21,9	–	–30,4
		50,0–70,0	0,95	–	23,4	–6,0	–23,4
9	Б.С., №4752–2, глуби- на 1562 м, ритмолит	0–5,0	–	–	21,0	–29,4	–27,4
		10,0–25,0	–	–	25,0	–22,1	–24,9
		33,0–48,0	–	–	31,4	–0,8	–25,3

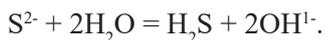
обнаруживается уже в горизонте осадков 0–1 см, т.е. практически во всем осадке, за исключением буровато-коричневой пленочки на контакте с кислородсодержащей водой, наблюдается анаэробная обстановка. Это подтверждается наличием активного процесса сульфатредукции в этом поверхностном слое (см. табл. 7.1.6, № 2–5).

В осадках глубоководной зоны, характеризующихся значительно менее активным процессом сульфатредукции, заметные изменения изотопного состава сульфата иловых вод наблюдаются лишь в горизонтах 5–10 и 10–15 см (см. табл. 7.1.6, ст. 616 и 601).

На всех мелководных станциях с активным процессом сульфатредукции регистрируется прогрессирующее с глубиной обогащение остаточного сульфата изотопом ^{34}S , причем величины $\delta^{34}\text{S}$ достигают 49,8‰ уже на глубине 30–40 см (см. табл. 7.1.6, ст. 17) и даже 53,8‰ на глубине всего лишь 16–18 см (см. табл. 7.1.6, ст. 65В). Прямым доказательством биологической природы изменения изотопного состава сульфата поровых вод являются результаты определения скорости сульфатредукции в тех же горизонтах донных осадков (см. табл. 7.1.6).

На большинстве изученных станций изотопный состав как моносουλфидной, так и пиритной серы также утяжеляется по мере углубления в толщу осадка. В то же время, скорость сульфатредукции в толще осадков снижается по сравнению с поверхностными горизонтами (см. табл. 7.1.6) [Weber et al., 2001]. Это кажущееся противоречие с обоснованным ранее выводом об обратной зависимости скорости сульфатредукции и величины фракционирования изотопов объясняется тем, что в толще осадков сульфатредуцирующие бактерии восстанавливают уже изотопно утяжеленный сульфат, поэтому и продуцируемый ими сероводород существенно более обогащен изотопом ^{34}S .

Судьба сульфидного иона, образуемого из сульфата сульфатредуцирующими бактериями, зависит от той конкретной геохимической обстановки, в которой происходит процесс сульфатредукции. При отсутствии или низком содержании окислов железа основная часть сульфид-иона микробного происхождения превращается в сероводород:



Именно эта реакция является основной при сульфатредукции в водной толще.

В донных осадках, где всегда присутствуют окислы железа, большая часть сульфидного иона выпадает в осадок в виде кислоторастворимых соединений – гидротроилита ($\text{FeS} \cdot n\text{H}_2\text{O}$), являющегося первым продуктом диагенетических реакций в восстановленных донных осадках. В ходе дальнейших физико-химических реакций, механизм которых в осадках изучен мало, происходит образование элементной и органической серы и пирита. Последний является конечным продуктом диагенетических преобразований восстановленных соединений серы в донных осадках.

Все эти формы серы в тех или иных количествах обнаруживаются в осадках Черного моря (табл. 7.1.7). Следует отметить, что средние величины $\delta^{34}\text{S}$ различ-

Таблица 7.1.7

**Изотопный состав серы ($\delta^{34}\text{S}$, ‰) различных восстановленных соединений в
поверхностном слое осадков**

№ станции/глубина, м	Горизонт, см	HS^- , FeS_{n-1}	S^0	Fe_2S	$\text{S}_{\text{орг}}$	Ссылки
Осадки шельфа. Кислородная зона						
2/110	1–3	–20,5	–206	–19,9	–12,0	Виноградов и др., 1962
3/108	1–3	–21,1	–24,6	–20,0	+3,4	
708/51	0–30	–	–22,2 (3)	–28,6 (5)	–13,9 (3)	Лю Лей, 1993
752/87	0–30	–	–23,3 (3)	–28,5 (5)	–17,0 (3)	
Среднее значение	–	–20,5	–22,7	–27,1	–12,7	
Глубоководные осадки. Сероводородная зона						
4740/2008	0–10	–24,0	–30,8	–33,2	–30,8	Виноградов и др., 1962
4751/2216	0–10	–21,1	–	–	–19,3	
4752/2003	0–5	–29,4	–24,9	–27,4	–28,1	
4750/2163	0–5	–32,1	–31,3	–30,6	–28,9	
4753/1773	0–10	–27,4	–25,9	–33,7	–30,1	
4745/1704	0–10	–31,2	–35,3	–33,7	–33,5	
4754/1179	0–10	–30,5	–28,3	–26,3	–23,9	
Среднее значение	–	–28,0	–29,7	–30,8	–27,8	

ных восстановленных соединений серы в поверхностных горизонтах осадков сероводородной зоны Черного моря довольно близки и значительно отличаются от величины $\delta^{34}\text{S}$ сероводорода, растворенного в водной толще ($\delta^{34}\text{S} = -40,0$ см; см. табл. 7.1.4).

При сравнении величин $\delta^{34}\text{S}$ H_2S иловых вод с величинами $\delta^{34}\text{S}$ моносльфидной (кислоторастворимой) серы и суммы пиритной, элементной и органической серы в толще черноморских осадков (см. табл. 7.1.6) видно, что в большинстве случаев моносльфидная сера и H_2S поровых вод имеют более тяжелый изотопный состав, поскольку они являются наиболее молодыми продуктами сульфатредукции, когда используется уже изотопно утяжеленный сульфат иловых вод.

На основании всех изложенных выше данных по изотопному составу соединений серы Черного моря можно сделать следующие выводы:

- изотопный состав серы сульфата верхней опресненной части водной толщи варьирует от 18,4–18,6‰ до 19,0‰. В глубоководной зоне изотопный состав сульфата близок к океаническому – 19,5–20,2‰ [Виноградов и др., 1962; Sweeney, Kaplan, 1964; Neretin et al., 2001; Dubinin et al., 2014];

- изотопный состав черноморского сероводорода и других восстановленных соединений серы напрямую зависит от скорости процесса сульфатредукции; наибольшая величина фракционирования (90–60‰) наблюдается в глубоководных горизонтах водной толщи с самыми низкими значениями скорости сульфатредукции

ции ($\delta^{34}\text{S} = -40 \dots -41,0\text{‰}$); в верхних горизонтах сероводородной толщи, куда поступает взвешенное органическое вещество из зон фото- и хемосинтеза, скорость сульфатредукции выше и, соответственно, изотопный состав серы сероводорода менее обогащен изотопом ^{34}S ($\delta^{34}\text{S} = -35,2 \dots -39,0\text{‰}$) (см. табл. 7.1.4); $-32,7 \dots -39,4\text{‰}$ [Fry et al., 1991];

– минимальные величины фракционирования и наиболее изотопно тяжелые сульфиды обнаружены в верхних горизонтах прибрежных осадков с высокими величинами скорости сульфатредукции. В глубоководных осадках сероводородной зоны, с существенно меньшей скоростью сульфатредукции, средние величины фракционирования изотопов достигают 56‰ , а средний изотопный состав суммы восстановленных соединений серы равен $-31,8\text{‰}$ (см. табл. 7.1.5);

– в осадках с активной сульфатредукцией в результате заметного исчерпания сульфат-иона изотопный состав остаточного сульфата обогащается изотопом ^{34}S вплоть до величин $\delta^{34}\text{S} = 49,8 \div 53,7\text{‰}$ (см. табл. 7.1.5). Поскольку процесс сульфатредукции продолжается и в толще осадка, новые порции восстановленной серы также заметно обогащаются изотопом ^{34}S , что приводит к утяжелению всех форм восстановленной серы в нижних горизонтах донных осадков (см. табл. 7.1.6);

– существенная разница в изотопном составе сероводорода водной толщи ($\delta^{34}\text{S}_{\text{сред.}} = -40,0\text{‰}$) (см. табл. 7.1.2) и восстановленных соединений верхних горизонтов донных осадков сероводородной зоны ($\delta^{34}\text{S} = -31,9\text{‰}$) (см. табл. 7.1.5) позволяет утверждать, что поток диагенетических восстановленных соединений серы из донных осадков в водную толщу не имеет большого значения в балансе серных соединений в Черном море, а основная часть H_2S (~80%) анаэробной водной толщи образуется за счет процессов сульфатредукции в самой водной толще.

Таким образом, результаты изотопно-геохимических анализов серных соединений Черного моря подтверждают данные балансовых расчетов по круговороту серы в Черном море, сделанные нами на основании изучения скоростей сульфатредукции в воде и донных осадках – основная часть H_2S водной толщи образуется за счет сульфатредукции в самой водной толще [Lein, Ivanov, 1992]. Возможно, что небольшая часть H_2S в водную толщу поступает в составе струйных газовыделений со дна вместе с метаном, но оценки этого потока H_2S пока отсутствуют в литературе.

Изотопный состав углерода органического вещества водной толщи Черного моря. Первые данные по изотопному составу углерода планктона Черного моря были опубликованы В.Г. Дьюзером, который проанализировал 10 образцов планктона, собранного с помощью планктонной сети из верхних 100 м на 7 станциях (см. рис. 7.1.2) во время круиза R/V «Atlantis II» в пик цветения планктона (рис. 7.1.3), в марте–апреле 1969 г. [Deuser, 1970].

Затем Д. Фрай [Fry et al., 1991] опубликовал результаты изучения изотопного состава взвешенного органического углерода (ВОУ) в 30 пробах, отобранных на станции 2 в конце мая 1988 г. во время круиза R/V «KNOR» (см. рис. 7.1.1). Пробы

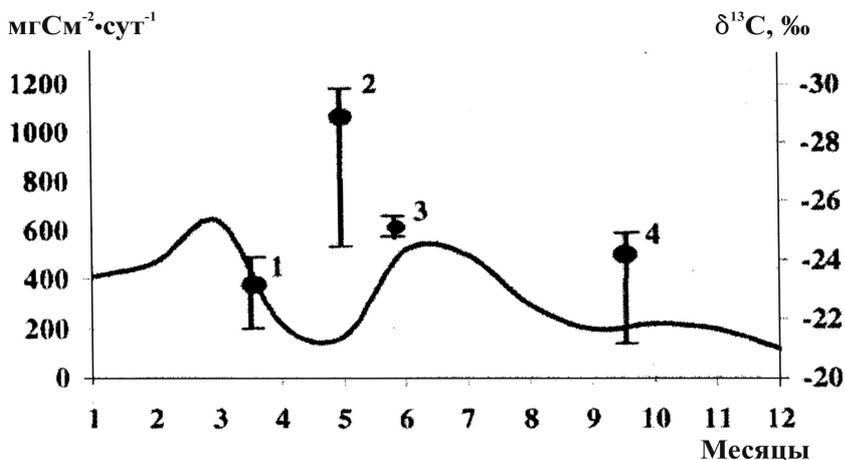


Рис. 7.1.3. Сезонные изменения первичной продукции [Bologa et al., 1999] и величины $\delta^{13}\text{C}$ углерода взвешенного органического вещества. Вертикальные линии с цифрами показывают время отбора проб: 1 – март–апрель 1969 г. [Deuser, 1970]; 2 – начало мая 1998 г. [Иванов и др., 2000]; 3 – конец мая 1989 г. [Fry et al., 1991]; 4 – конец сентября – начало октября 1992 г. [Kodina et al., 1996].

отбирались от поверхности до глубины 240 м и глубже на 30 станциях (см. рис. 7.1.2) в разные сезоны (см. рис. 7.1.3, 7.1.4).

По результатам определения значений $\delta^{13}\text{C}-\text{C}_{\text{орг}}$ во взвеси (47 проб) весной наблюдается зональность, отражающая, главным образом, соотношение изотопного состава $\text{C}_{\text{орг}}$ речной взвеси ($\delta^{13}\text{C} = -25 \dots -31\text{‰}$) и изотопного состава $\text{C}_{\text{орг}}$ морского фитопланктона ($\delta^{13}\text{C} = -19 \dots -22\text{‰}$) (см. рис. 7.1.4б).

Изотопный состав $\text{C}_{\text{орг}}$ речной взвеси можно рассматривать как конечный член ряда (*end member*) континентальный–морской $\text{C}_{\text{орг}}$. Величина $\delta^{13}\text{C}_{\text{орг}}$ взвеси р. Дунай ранней весной составила $-27,8\text{‰}$ (см. рис. 7.1.4 б), в эстуарии примесь морского $\text{C}_{\text{орг}}$ привела к утяжелению изотопного состава $\text{C}_{\text{орг}}$ взвеси ($\delta^{13}\text{C} = -26,0\text{‰}$). С весенним половодьем, начавшимся позднее, на СЗ шельфе отмечено увеличение содержания континентального ОВ. В центральных областях моря в мае уже чувствовалось влияние морского планктона, который в августе в этом же районе превалировал в составе органического вещества взвеси.

В мае в глубоководной зоне по изотопным данным была выделена фотическая зона 0–40 м ($\delta^{13}\text{C}-\text{C}_{\text{орг}} = -22,8\text{‰}$), где практически отсутствует континентальное органическое вещество; зона анаэробного разложения ОВ взвеси – 40–90 м ($\delta^{13}\text{C}-\text{C}_{\text{орг}} = -24,8\text{‰}$); верхняя часть сероводородной зоны – 90–200 м ($\delta^{13}\text{C}-\text{C}_{\text{орг}} = -23,3\text{‰}$) и глубоководная толща – более 200 м ($\delta^{13}\text{C}-\text{C}_{\text{орг}} = -25,4\text{‰}$) (см. рис. 7.1.4в).

Напротив, ниже фотического слоя майские пробы на разных глубинах отличались однородным составом и присутствием ОВ континентального происхождения

б

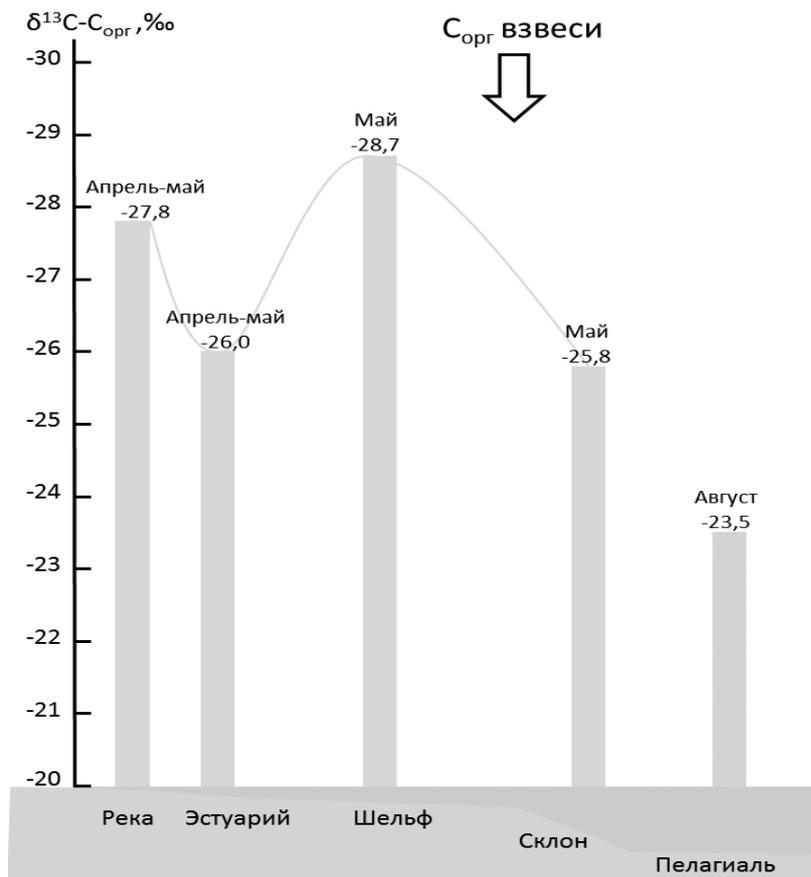


Рис. 7.1.4 (продолжение)

($\delta^{13}\text{C-C}_{\text{орг}} = -26,7; -26,5; -25,4\text{‰}$). В конце мая до начала сильных паводков в водной толще преобладало морское ОВ.

Л.А. Кодина с соавторами [Kodina et al., 1996] опубликовали результаты изучения $\delta^{13}\text{C}$ ВОУ из проб, отобранных в сентябре 1992 г. на 5 станциях в различных районах Черного моря (см. рис. 7.1.4).

Результаты изучения изотопного состава ВОУ на 10 станциях СЗ шельфа и на 4 станциях глубоководной зоны Черного моря (см. рис. 7.1.4) опубликованы нами [Иванов и др., 2000; 2001; Lein et al., 2002].

Большой фактический материал по изотопному составу ВОУ и растворенного органического углерода (РОУ) был собран в экспедициях 1995–1997 гг., проводившихся по международному проекту EROS 21 с нашим участием в СЗ части

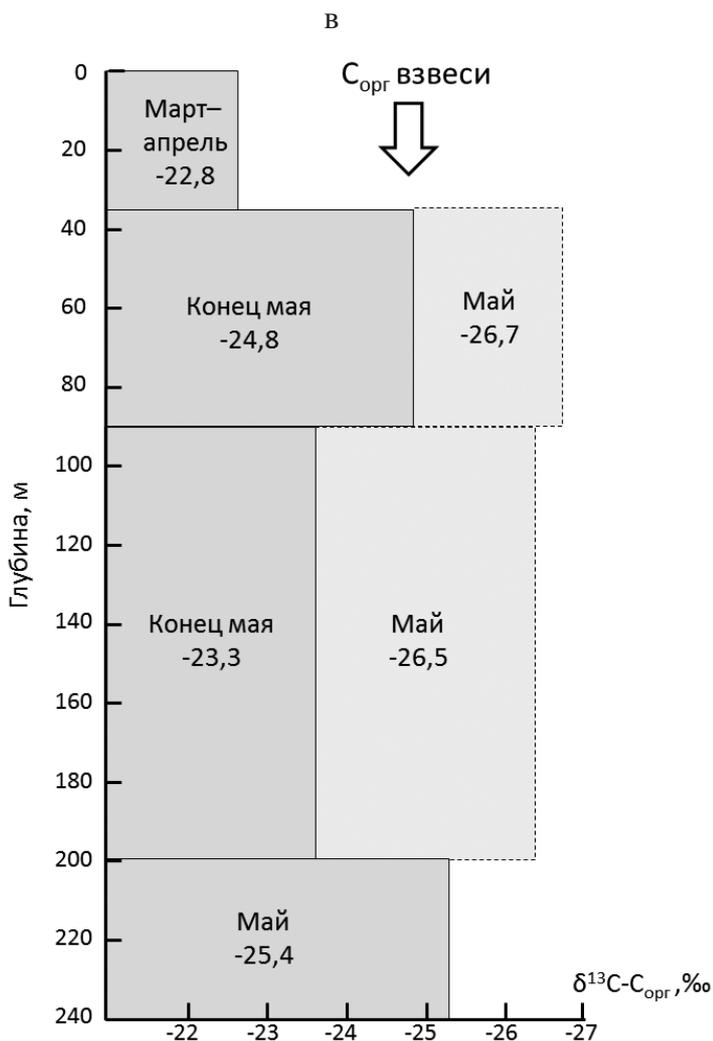


Рис. 7.1.4 (окончание)

Черного моря [Breas et al., 2000; Lancelot et al., 2002; Saliot et al., 2002; Lein et al., 2002; Ivanov et al., 2002]. До проведения работ по этому проекту пробы ВОУ для изотопного анализа отбирались лишь в открытом море, где основная часть ВОУ имеет планктоногенное происхождение, однако для Черного моря очень важно знать также изотопный состав терригенного органического вещества, поступающего с речным стоком Дуная, Днестра и Днестра, на долю которых приходится более половины всего речного стока. Данные об изотопном составе углерода ВОУ Черного моря суммированы на рис. 7.1.4 [Иванов и др., 2000].

Наиболее представительные результаты, характеризующие изотопный состав ВОУ терригенного происхождения, были получены при анализе взвеси из нижнего течения Дуная в апреле 1997 г. и из устьевых зон Днепра и Днестра в мае того же года. Средняя величина $\delta^{13}\text{C}$ для 24 проб из этих трех районов составляет -27% с разбросом от -24% до $-31,5\%$ (табл. 7.1.8).

Образцы ВОУ, отобранные в тот же весенний период на акватории шельфа на разном удалении от мест впадения рек, несколько менее обеднены изотопом ^{13}C за счет относительно большей примеси изотопно тяжелого морского планктона (см. табл. 7.1.8, № 4–7).

Совершенно иные величины $\delta^{13}\text{C}$ были получены при анализе ВОУ СЗ шельфа летом 1995 г., когда терригенный сток был минимален, а развитие морского фитопланктона было достаточно активным (см. табл. 7.1.8, № 8, 9). Как видно из сопоставления данных (табл. 7.1.9; см. рис. 7.1.4а), осенние величины $\delta^{13}\text{C}$ ВОУ СЗ шельфа практически не отличались от величин $\delta^{13}\text{C}$ ВОУ в открытой части моря. Сезонные вариации значений $\delta^{13}\text{C}\text{-C}_{\text{орг}}$ наблюдались на профиле река–эстуарий–шельф–склон–пелагиаль (см. рис. 7.1.4б) и на вертикальном профиле в водной толще в интервале 0–200 м (см. рис. 7.1.4в).

Таблица 7.1.8

Изотопный состав органического углерода взвеси ($\delta^{13}\text{C}$, ‰) из водной толщи СЗ шельфа в разные сезоны

№	Район	Дата отбора	$\delta^{13}\text{C}$, ‰	Ссылки
1	река Дунай	Апрель, 1997	$\frac{-28,1}{-24,4 \div -31,5 [7]}$	Breas et al., 2000
2	устье Днепра	Май, 1997	$\frac{-29,0}{-28,5 \div -29,5 [2]}$	Lein et al., 2002
3	устье Днепра	Май, 1997	$\frac{-28,5}{-28,2 \div -28,8 [2]}$	Lein et al., 2002
4	СЗ шельф	Май, 1997	$\frac{-26,07}{-24,4 \div -28,8 [15]}$	Lein et al., 2002
5	СЗ шельф	Апрель-май, 1997	$\frac{-25,0}{-22,3 \div -27,7 [7]}$	Breas et al., 2000
6	зона смешения вод Дуная и Черного моря	Апрель-май, 1997	$\frac{-26,66}{-24,3 \div -28,3 [21]}$	Saliot et al., 2002
7	СЗ шельф	Май, 1998	$\frac{-25,3}{-24,2 \div -27,1 [7]}$	Иванов и др., 2000
8	СЗ шельф	Август, 1995	$\frac{-20,0}{-19,3 \div -20,7 [2]}$	Lein et al., 2002
9	СЗ шельф	Сентябрь-октябрь, 1992	$\frac{-21,46}{-20,6 \div -22,2 [10]}$	Kodina et al., 1996

Числитель – средняя величина $\delta^{13}\text{C}$, ‰; знаменатель – пределы величин $\delta^{13}\text{C}$, ‰; в скобках – число проб.

Таблица 7.1.9

Изотопный состав ($\delta^{13}\text{C}$, ‰) органического углерода взвеси из водной толщи центральных районов Черного моря

Горизонт, м	Станция	Дата	$\delta^{13}\text{C}$, ‰	Ссылки
0–100	7	25.03–06.04. 1969	$\frac{-23,0^*}{-28,1 \div -24,1 [10]}$	Chambers et al., 1975
0–40	1	0,5.1988	$\frac{-25,2}{-24,4 \div -26,0 [5]}$	Fry et al., 1991
0–35	4	09–10.1992	$\frac{-22,64}{-21,4 \div -24,8 [11]}$	Kodina et al., 1996
0–40	6	05.1998	$\frac{-27,2}{-24,2 \div -30,2 [7]}$	Ivanov et al., 2000

*Числитель – средняя величина $\delta^{13}\text{C}$, ‰; знаменатель – пределы значений $\delta^{13}\text{C}$, ‰; в скобках – число проб.

В табл. 7.1.9 суммированы опубликованные данные по изотопному составу ВОУ в верхних горизонтах водной толщи глубоководной части Черного моря, из которой следует, что сезонная динамика величин $\delta^{13}\text{C}$ ВОУ характерна не только для СЗ шельфа, но и для всего моря. Величины $\delta^{13}\text{C}$ образцов, отобранных во время весеннего [Deuser, 1970] и летнего [Kodina et al., 1996] цветения, значительно менее обеднены изотопом ^{13}C , чем образцы, отобранные нами [Иванов и др., 2000] и Д. Фраем с соавторами [Fry et al., 1991] в мае, когда, по данным румынских исследователей [Bologa et al., 1999], продукция фитопланктона в западной части Черного моря минимальна (см. рис. 7.1.3). Как видно на рис. 7.1.3, даже пределы вариаций величины $\delta^{13}\text{C}$ контрастных по первичной продукции сезонов практически не перекрываются, а усредненные данные отличаются на 2,5–4,2‰.

Одной из причин таких различий может быть разница в удельной скорости процесса фотосинтеза в разные сезоны. Из литературы известно, что как в природных условиях, так и при культивировании ряда представителей морского фитопланктона обнаруживалась обратная зависимость величины фракционирования изотопов углерода от удельной скорости фотосинтеза [Freeman, 2001].

Прямым доказательством более активного процесса фотосинтеза в конце сентября – начале октября, по сравнению с концом мая, служат данные по содержанию органического углерода в составе взвеси в верхних горизонтах водной толщи моря (табл. 7.1.10).

На ряде станций глубоководной зоны моря были проведены детальные исследования изменения профиля величин $\delta^{13}\text{C}$ с глубиной. Как следует из данных, приведенных на рис. 7.1.6, характер изменений $\delta^{13}\text{C}$ в кислородной зоне диаметрально противоположен в разные сезоны. В мае наблюдается заметное уменьше-

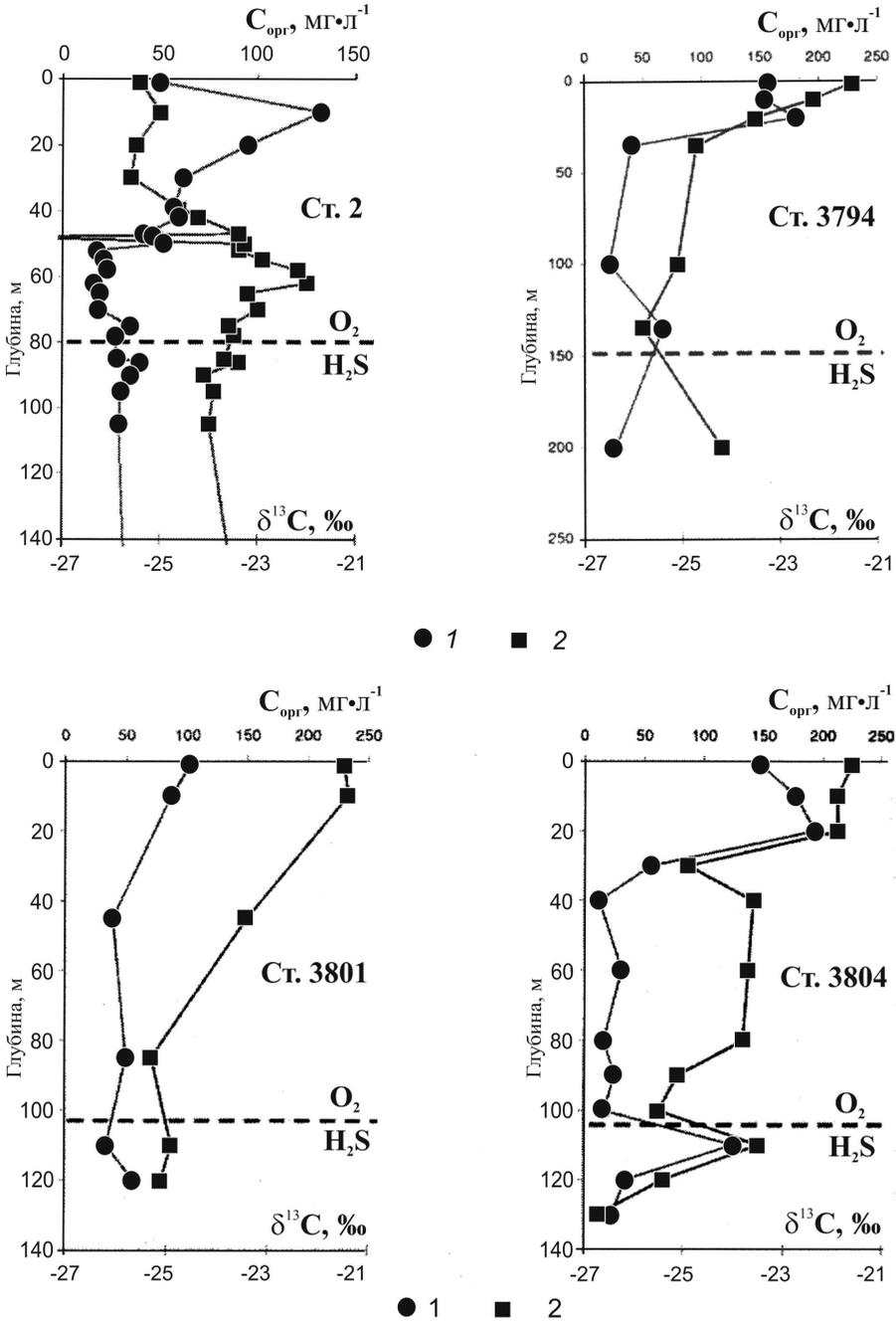


Рис. 7.1.5. Содержание органического углерода взвеси (1) и его изотопный состав (2) в водной толще Черного моря. Станция 2 – [Fry et al., 1991], станции 3794, 3801, 3804 – [Kodina et al., 1996].

Таблица 7.1.10

Органический углерод взвеси и его изотопный состав из поверхностных горизонтов водной толщи

Дата	Слой 0–1 м		Слой 1–20 м		Ссылки
	$C_{\text{орг}}$, мг·л ⁻¹	$\delta^{13}\text{C}$, ‰	$C_{\text{орг}}$, мг·л ⁻¹	$\delta^{13}\text{C}$, ‰	
Май, 1988	48	-25,5	93	-25,1	Fry et al., 1991
Сентябрь-октябрь, 1992	148	-21,8	158	-21,9	Kodina et al., 1996

$\delta^{13}\text{C}$ – средняя ВОУ в слое 110–135 м, глубоководная зона = -24,1‰ (пределы от -23,0 до -25,8‰)



Рис. 7.1.6. Схема гидрохимического строения водной толщи на границе кислородной и сероводородной зон Черного моря [Еремеев, Коновалов, 2006].

ние отрицательных величин [Fry et al., 1991; Иванов и др., 2000], а в конце сентября обнаружено уменьшение положительных величин. Количество органического углерода взвеси в оба сезона заметно уменьшается с глубиной, хотя на кривой распределения ВОУ наблюдаются пики повышенного содержания с изотопным составом, заметно отличающимся от величин $\delta^{13}\text{C}$ в зоне фотосинтеза. В частно-

сти, по данным Л.А. Кодиной, на глубинах 110–135 м на всех станциях отмечено заметное увеличение содержания VOY (до 125 мг/л на станции 3804), причем в этом горизонте VOY заметно обеднен изотопом ^{13}C по сравнению с верхними горизонтами (см. табл. 7.1.10, примечание).

Поскольку существенного фракционирования изотопов углерода при аэробных процессах минерализации органического вещества не происходит [Freeman, 2001], наиболее вероятной причиной изменения величин $\delta^{13}\text{C}$ VOY по профилю водной толщи является сезонная изменчивость скорости фотосинтеза (см. рис. 7.1.3) и связанная с этим разница в изотопном составе углерода биомассы фитопланктона.

Известно, что фракционирование стабильных изотопов углерода происходит не только при фотосинтезе фитопланктона, но и при процессах хемосинтеза и бактериального фотосинтеза [Hayes, 2001]. Рядом исследователей были предприняты попытки обнаружить этот эффект на границе кислородных и сероводородных вод Черного моря, где существуют благоприятные условия для этих процессов [Сорокин, 1982; Пименов и др., 2000; Repeta et al., 2016]. Первая попытка обнаружить изменение изотопного состава углерода VOY в зоне хемоклина, предпринятая в 1988 г. во время круиза R/V «KNOR» [Fry et al., 1991], оказалась неудачной. Несмотря на то, что пробы из зоны хемоклина отбирались через каждые 3 м, существенных изменений величины $\delta^{13}\text{C}$ VOY на контакте с сульфидной зоной и в ее верхней части обнаружено не было (рис. 7.1.5, ст. 2).

Важно подчеркнуть, что одновременно с отбором проб на изотопный анализ другие участники рейса анализировали распределение микроорганизмов и их активность на тех же горизонтах. При этом ни увеличения численности, ни активизации темновой фиксации CO_2 в пробах из хемоклина обнаружено не было [Karl, Knauer, 1991; Bird, Karl, 1991].

Вторая попытка обнаружения изотопного легкого сигнала в составе VOY в зоне хемоклина была предпринята Л.А. Кодиной с соавторами в 1992 г. [Kodina et al., 1996]. Как видно из данных рис. 7.1.5, на трех исследованных станциях наиболее изотопно легкие пробы были отобраны на расстоянии 5 м (ст. 3794 и 3804) и 15 м (ст. 3794) над верхней границей сульфидной зоны. Выводы о том, что авторами доказано фракционирование изотопов углерода тионовыми бактериями в хемоклине Черного моря [Kodina et al., 1996; Kodina, Vlasova, 2000; Galimov et al., 2002], остаются недостаточно мотивированными, поскольку отбор проб не сопровождался ни микробиологическими, ни радиоизотопными исследованиями темновой фиксации CO_2 которые могли бы подтвердить наличие процесса хемосинтеза.

По их мнению, существует предположение о том, что процесс денитрификации – $\text{S}^{2-} + \text{NO}_3^- \rightarrow \text{SO}_4 + \text{N}_2$, может происходить выше верхней границы распространения сероводорода [Galimov et al., 2002].

Однако из многочисленных работ по микробиологии и гидрохимии водной толщи, перекрывающей сульфидную зону, известно, что здесь происходит не потребление нитратов в результате мифической денитрификации, а обратный про-

цесс – их накопление за счет окисления иона аммония, поступающего из анаэробной зоны моря. Таким образом, гипотеза массового развития автотрофных серных денитрификаторов в воде, не содержащей H_2S [Galimov et al., 2002; Kodina, Vlasova, 2000], еще менее обоснована, чем гипотеза развития в этой зоне аэробных тионовых бактерий [Kodina et al., 1996].

Для выяснения возможного влияния автотрофных микроорганизмов на изменение изотопного состава ВОУ в зоне хемоклина нами совместно с швейцарскими гидрохимиками была проведена специальная экспедиция в мае 1998 г. [Иванов и др., 2000; Пименов и др., 2000].

На широтном разрезе через глубоководную часть моря (ст. 3–6, см. рис. 7.1.2) было изучено содержание кислорода и сероводорода, распределение скорости темновой фиксации CO_2 , сульфатредукции, а также изотопного состава ВОУ. В зоне хемоклина, а также над ним и под ним пробы воды отбирались через каждые 5 м. Полученные данные по величинам $\delta^{13}C$ ВОУ и фактические результаты гидрохимических и микробиологических анализов по двум характерным станциям – № 3 на континентальном склоне и № 5 в центре западной халистазы – даны в табл. 7.1.11.

Как видно из представленных данных, в самой верхней части сульфидной зоны мощностью 15–20 м наблюдается заметное изменение изотопного состава ВОУ, которое может быть объяснено деятельностью автотрофных микроорганизмов, поскольку в этой же зоне возрастает величина темновой фиксации CO_2 и скорость сульфатредукции [Пименов и др., 2000; Иванов и др., 2000].

Средняя величина изменения изотопного состава углерода взвеси за счет хемосинтеза, по сравнению с вышележащим горизонтом водной толщи, составляет $-1,3\%$ [Иванов и др., 2000]. По уравнению материально-изотопного баланса величины фракционирования при хемосинтезе в культурах хемоавтотрофов, равной $-39,5\%$ [Ruby et al., 1987], рассчитано, что в зоне хемосинтеза за счет процесса хемосинтеза прибавляется $\sim 11\%$ новообразованного органического вещества в виде биомассы хемоавтотрофных микроорганизмов.

Таким образом, результаты распределения величин $\delta^{13}C$ ВОУ на границе кислородно-сероводородных вод – наиболее благоприятных для жизнедеятельности аэробных хемолитоавтотрофных бактерий цикла серы, азота и метана – показали наличие пика изотопно легкого углерода взвеси и максимальные величины $^{14}CO_2$ -ассимиляции и скорости сульфатредукции (см. табл. 7.1.11).

Анализ распределения величины $\delta^{13}C$ ВОУ в более глубоких горизонтах, подстилающих слои воды с высокими отрицательными значениями $\delta^{13}C$, показывает, что изотопно легкое органическое вещество (биомасса автотрофных микроорганизмов) довольно быстро потребляется сообществом анаэробных бактерий. Основным потребителем этого свежего органического вещества являются гетеротрофные сульфатредукторы, о чем свидетельствует пик процесса сульфатредукции, располагающийся непосредственно под слоем воды с максимальной скоростью темновой CO_2 фиксации (см. табл. 7.1.11).

Таблица 7.1.11
Концентрация H_2S и O_2 , скорость сульфатредукции и CO_2 -ассимиляции и изотопный состав VOU в водной толще у верхней границы H_2S на примере двух станций

Ст. 3, глубина 592 м, H_2S -зона ниже 180 м				Ст. 5, глубина 2172 м, H_2S -зона от 150 м							
Глубина, м	O_2 , $\mu M \cdot л^{-1}$	H_2S , $\mu M \cdot л^{-1}$	CO_2 -ассимиляция, $нМ \cdot л^{-1} \cdot сут^{-1}$	СР, $нМ \cdot л^{-1} \cdot сут^{-1}$	$\delta^{13}C$, ‰	Глубина, м	O_2 , $\mu M \cdot л^{-1}$	H_2S , $\mu M \cdot л^{-1}$	CO_2 -ассимиляция, $нМ \cdot л^{-1} \cdot сут^{-1}$	СР, $нМ \cdot л^{-1} \cdot сут^{-1}$	$\delta^{13}C$, ‰
+5	11,0	0	<0,05	–	–25,8	+20	1	0	<0,05	–	–24,9
0	<1,0	<1,0	<0,05	3,9	–25,9	0	0	<1	0,07	1,76	–29,2
–5	<1,0	2,2	<0,05	2,10	–27,1	–5	0	0,4	0,05	1,22	–25,6
–10	<1,0	4,5	0,55	5,20	–27,0	–10	0	2,2	0,22	0,76	–26,5
–15	0	8,0	0,35	3,90	–26,5	–15	0	4,5	0,73	3,35	–27,3
–20	0	13,4	0,62	6,51	–24,9	–20	0	6,7	1,70	1,52	–27,8
–30	0	22,3	0,66	7,56	–25,5	–25	0	8,9	1,70	0,76	–27,2
–40	0	29,0	1,45	5,73	–	–30	0	11,2	1,25	0,50	–26,9
–90	0	31,2	0,24	6,51	–26,7	–45	0	15,6	1,25	4,57	–27,5
			–			–95	0	31,2	1,31	6,09	–25,9

Предельная глубина Черного моря 2212–2240 м.

Итак, в верхней части сульфидной зоны Черного моря нами впервые надежно задокументировано новообразование изотопно легкого органического вещества микробного происхождения, добавка которого в пул ВОУ приводит к изменению изотопного состава суммарного ВОУ зоны хемоклина. Однако это органическое вещество очень быстро потребляется анаэробными микроорганизмами и поэтому не оказывает существенного влияния на изотопный состав углерода органического вещества донных осадков Черного моря, как это предполагают некоторые авторы [Kodina et al., 1996; Galimov et al., 2002].

Как видно из данных, приведенных на рис. 7.1.4, большинство проб ВОУ из сульфидной зоны моря (глубины более 200 м) имеют величину $\delta^{13}\text{C}$ в интервале от $-24,0$ до $-26,0\text{‰}$, а среднее значение величины $\delta^{13}\text{C}$ для 22 исследованных проб составляет $-25,3\text{‰}$, т.е. как минимум на 2‰ тяжелее, чем величина $\delta^{13}\text{C}$ ВОУ (-27‰ – -28‰) в зоне хемосинтеза.

На рис. 7.1.6а дана новая оригинальная схема гидрохимического строения водной толщи Черного моря на глубинах более 200 м [Еремеев, Коновалов, 2006], уже завоевавшая признание исследователей Черного моря.

Цитируемые авторы на основании полученных ими уточненных данных по концентрации кислорода и сероводорода в водной толще выделяют по плотности кислородную зону ($\sigma = 14,4$ – $14,6$ усл. ед.; 220 – $330 \mu\text{M O}_2$), зону оксиклина ($\sigma = 15,6$ – $16,0$ усл. ед.; от 250 – 300O_2 до 10 – $20 \mu\text{M O}_2$), субкислородную зону ($1,2 \mu\text{M O}_2$ и 2 – $3 \mu\text{M H}_2\text{S}$) и сероводородную зону ($\sigma = 16,8$ усл. ед., H_2S 2 – $3 \mu\text{M}$, до $380 \mu\text{M}$ вблизи дна).

По мнению авторов, результаты их расчетов и экспедиционные данные указывают на отсутствие и невозможность существования устойчивого С-слоя в Черном море. В обзоре ничего не сказано о зоне хемосинтеза, но, видимо, полученные радиоизотопным методом в ряде работ величины продукции органического вещества (первые мг на $\text{м}^3/\text{сут.}$) в виде биомассы микроорганизмов и их водорастворимых экзометаболитов говорят о том, что зона хемосинтеза в Черном море существует (см. рис. 7.1.6б) [Сорокин, 1982; Пименов и др., 2000; Русанов и др., 1998], и в ней происходят активные микробные процессы синтеза органического вещества в виде биомассы микроорганизмов, сопровождающиеся заметным фракционированием изотопов (рис. 7.1.7а, б) [Иванов и др., 2000].

Изотопный состав углерода донных осадков. Опубликованные данные по изотопному составу углерода органического вещества (ОВ) суммированы в табл. 7.1.12, из которой следует, что существенные сезонные различия в изотопном составе наблюдаются только при анализе образцов ОВ из самого верхнего слоя осадков СЗ шельфа: обильное поступление терригенного органического вещества сдвигает средний изотопный состав ОВ на $-1,7\text{‰}$ по сравнению с данными, полученными нами в августе (см. табл. 7.1.12, № 1, 3).

Диапазоны колебаний величины $\delta^{13}\text{C}$ для осадков северо-западного шельфа (см. табл. 7.1.12, № 6) и для глубоководных осадков, опубликованные Л.А. Коди-

а

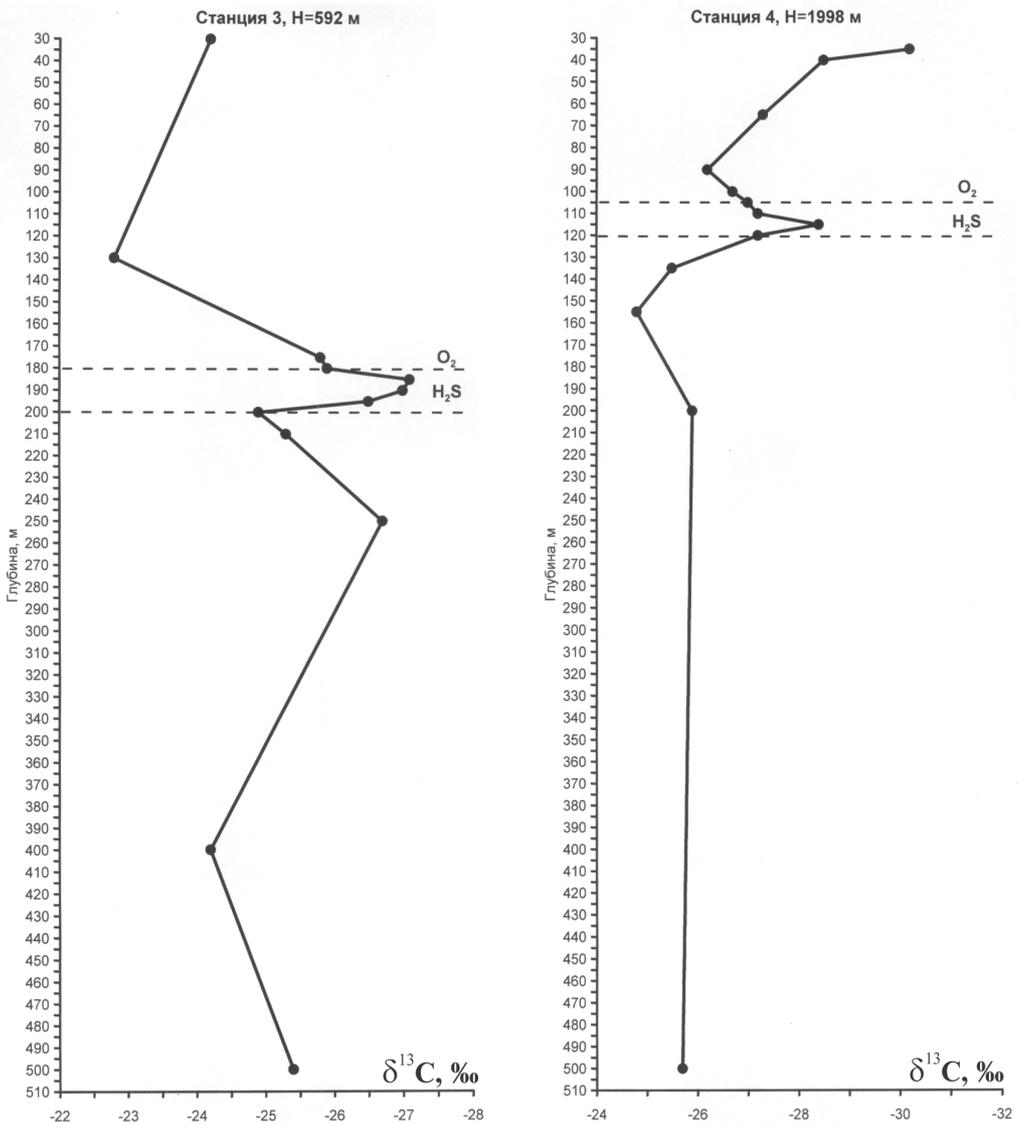


Рис. 7.1.7. Изотопный состав органического углерода взвеси на границе кислородной и сероводородной водной толщи (зона хемосинтеза): а – на северо-западном континентальном склоне (ст. 3, гл. 592 м), в области западной халистазы (ст. 4, гл. 1998 м), б – в области восточной халистазы (ст. 6, гл. 2123 м) и в области разделения халистаз (ст. 5, гл. 2172 м).

б

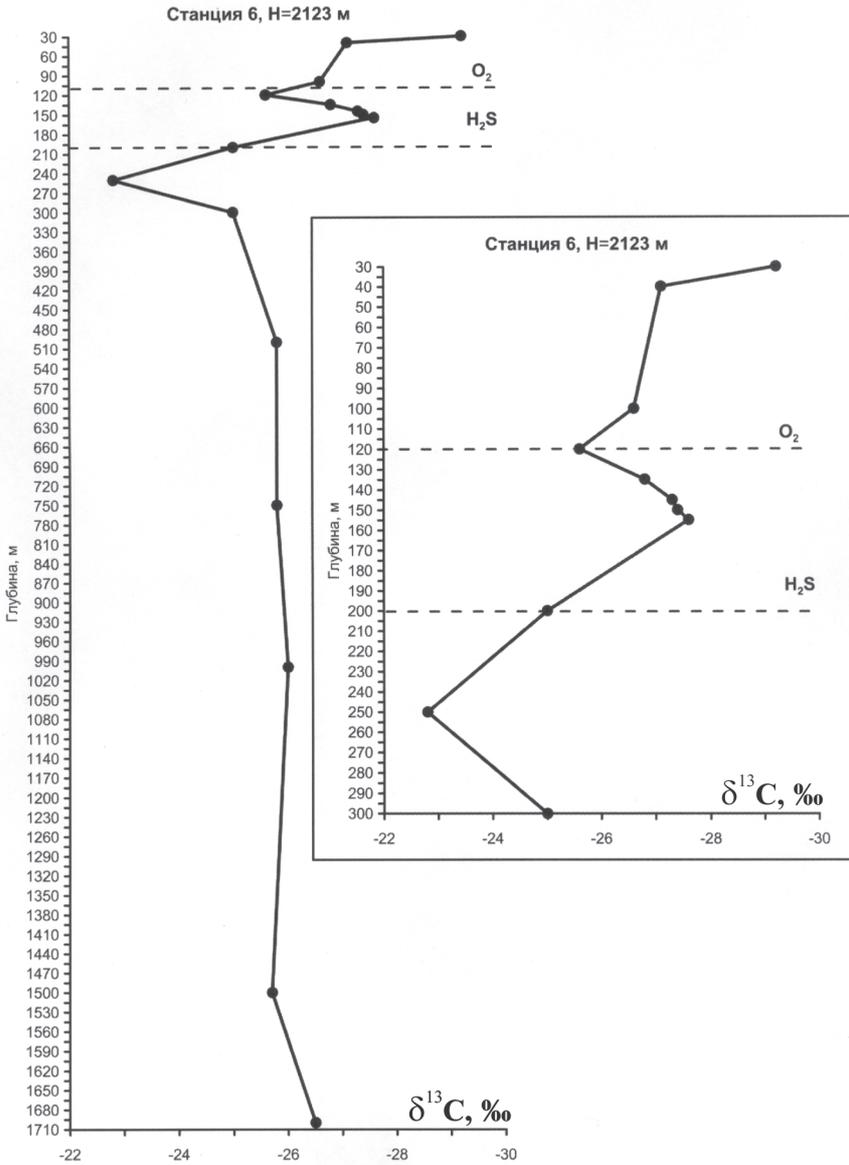


Рис. 7.1.7 (продолжение)

б

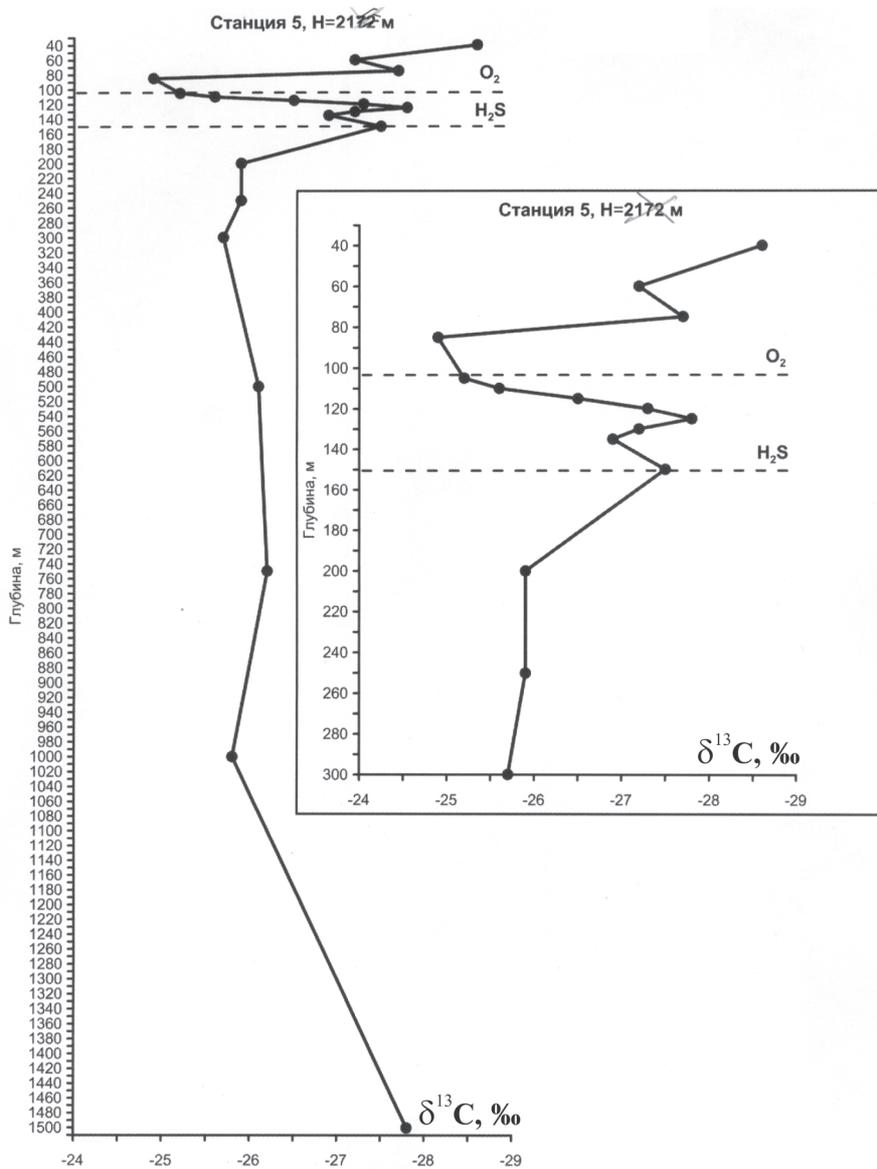


Рис. 7.1.7 (окончание)

Таблица 7.1.12

Изотопный состав органического углерода в поверхностных осадках Черного моря

№	Район	Дата	$\delta^{13}\text{C}$, ‰	Ссылки
1	СЗ шельф, 0–1 см	август	$\frac{-25,15}{-24,3 \div -26,0 (2)}$	Lein et al., 2002
2	СЗ шельф, 0–1 см	май	$\frac{-26,8}{-24,8 \div -27,5 (5)}$	Иванов и др., 2000
3	СЗ шельф, 0–1 см	август	$\frac{-23,8}{-22,5 \div -26,5 (15)}$	Galimov et al., 2002
4	СЗ шельф, 0–40 см	август	$\frac{-25,3}{-24,2 \div -26,9 (21)}$	Lein et al., 2002
5	Западная халистаза, глубина 2000 м, 4 станции, 0–10 см	октябрь	$\frac{-25,7}{-25,5 \div -26,0 (11)}$	Леин, Иванов, 1990
6	Западная халистаза, 2 станции, 0–10 см	–	$\frac{-24,4}{-24,0 \div -25,6 (14)}$	Calvert et al., 1996
7	Континентальный склон, 0–60 см	–	$\frac{-23,4 \div -25,7 (15)}$	Kodina a. Vlasova, 2000

Числитель – средняя величина $\delta^{13}\text{C}$, ‰; знаменатель – пределы значений $\delta^{13}\text{C}$, ‰; в скобках – число проб.

ной и Л.Н. Власовой (см. табл. 7.1.12, № 7), практически совпадают. Эти данные противоречат выводу Э.М. Галимова с сотрудниками [Galimov et al., 2002] о существовании определенной зональности в распределении величины $\delta^{13}\text{C}$ в осадках различных геохимических зон Черного моря. Этот вывод был сделан на основании небольшого числа анализов самого поверхностного слоя донных осадков, отобранных в летнее время, когда в мелководных районах наблюдалось сезонное накопление сравнительно изотопно тяжелого органического вещества планктоногенного происхождения. В толще же осадков это органическое вещество не сохраняется, поэтому средний изотопный состав ОВ осадков шельфа $-25,3\%$ мало отличается от среднего изотопного состава глубоководных (см. табл. 7.1.12, № 5, 6, 7).

Об интенсивных процессах минерализации органического вещества в мелководных осадках Черного моря свидетельствуют микробиологические, гидрохимические и изотопно-геохимические данные, приведенные в табл. 7.1.13. Прямым доказательством служит прежде всего нарастание величины общей щелочности вниз по профилю осадков. Это нарастание максимально в осадках мелководных станций 11 и 16 с высокой скоростью сульфатредукции, и очень невелико в осадках более глубоководной (139 м) станции 28 (см. табл. 7.1.13).

Минерализация ОВ шельфовых осадков проходит в основном в анаэробных условиях, в которых активно функционируют гетеротрофные сульфатредуцирующие бактерии. Известно, что при сульфатредукции в солоноватоводных условиях за счет потребления иона SO_4^{2-} создается избыток ионов кальция и одновременно происхо-

Таблица 7.1.13

Величины общей щелочности (Alk) и распределение растворимого кальция (Ca^{2+}), скорости сульфатредукции (СР) и изотопного состава органического углерода ($\text{C}_{\text{орг}}$), бикарбонат-иона (HCO_3^{2-}) и карбоната кальция (CaCO_3) в мелководных осадках северо-рападного шельфа [Lein et al., 2002]

Станция/ глубина	Горизонт, см	СР, $\mu\text{M} \cdot \text{дм}^{-3} \cdot \text{сут}^{-1}$	Alk, мм	Ca^{2+} , мг·л ⁻¹	$\text{C}_{\text{орг}}$	$\delta^{13}\text{C}$, ‰	
						HCO_3^-	CaCO_3
11/11м	0–1,0	73,1	4,5	–	–25,2	–18,6	–10,9
	0,5–0,8	6,3	8,5	–	–25,4	–18,0	–11,4
	9,0–14,0	9,9	12,5	–	–26,9	–19,0	–10,5
	21,0–25,0	–	18,0	–	–25,9	–22,0	–8,6
16/16м	0–1,0	12,8	4,0	14,0	–24,1	–	–11,8
	1,0–6,0	5,6	5,0	12,0	–24,9	–	–13,8
	8,0–12,0	21,3	14,0	12,0	–25,5	–	–10,8
	20,0–30,0	5,9	25,0	9,0	–25,6	–	–11,3
	30,0–40,0	–	–	5,0	–26,0	–	–11,3
1/55м	0–3,0	–	3,5	–	–	–	–
	4,0–5,0	2,6	3,8	–	–23,5	–	–4,3
	7,0–20,0	1,7	3,9	–	–24,2	–	–2,7
	20,0–25,0	6,4	4,1	–	–24,3	–	–7,0
28/129м	0–13,0	5,5	2,2	–	–26,3	–11,4	–2,1
	20,0–26,0	2,2	4,0	–	–25,5	–	–2,2

дит подщелачивание среды. Оба эти процесса сдвигают карбонатное равновесие в сторону выпадения карбонатов кальция раннедиагенетического генезиса.

Уменьшение концентрации ионов кальция по профилю прибрежных осадков показано на примере станции 16 (см. табл. 7.1.13), а выпадение раннедиагенетических карбонатов доказывается существенным облегчением изотопного состава суммы карбонатных минералов осадков, причем этот процесс наиболее заметен в осадках с высокими скоростями сульфатредукции (ст. 11, 16). Существенно меньше изотопно легкого карбоната обнаруживается на станциях северного шельфа (ст. 1, см. табл. 7.1.13) и в осадках бровки шельфа (ст. 28, см. табл. 7.1.13).

Интенсивные процессы анаэробного разложения органического вещества, сопровождающиеся изменением изотопного состава растворенного органического вещества (РОВ), наблюдаются и в водной толще. По данным В.Г. Дюзера [Deuser, 1970], по мере углубления в толщу сульфидной зоны моря происходит прогрессивное облегчение изотопного состава РОУ: на глубине 500 м –4,0‰, на глубине 1000 м –5,5‰, а в придонном слое на глубине 2200 м –6,9‰. Поскольку изменение величины $\delta^{13}\text{C}$ происходит синхронно с нарастанием содержания H_2S , совершенно ясно, что процессы являются результатом деятельности сульфатредуцирующих бактерий.

Таким образом, если при распределении и перераспределении стабильных изотопов серы в Черном море основная роль принадлежит микроорганизмам, в первую очередь сульфатредукторам, то изотопный состав углерода органического вещества зависит в основном от соотношения количества аллохтонного и автотонного органического вещества, синтезируемого фитопланктоном. Увеличение сноса терригенного материала весной приводит к облегчению изотопного состава тотального ВОУ как в водной массе, так и в самых верхних горизонтах мелководных донных осадков. В периоды ранневесеннего и летнего пиков цветения фитопланктона состав ВОУ заметно утяжеляется.

Важно отметить, что средний изотопный состав углерода ОВ поверхностного горизонта осадков глубоководной зоны Черного моря ($\delta^{13}\text{C} = -25,0\text{‰}$, см. табл. 7.1.12) практически совпадает со средней величиной $\delta^{13}\text{C}$ ВОУ в воде глубоководной зоны ($-25,3\text{‰}$, см. рис. 7.1.3). Это может означать, что органический углерод анаэробной зоны состоит из равных частей терригенного (средняя величина $\delta^{13}\text{C} = -27,0\text{‰}$, табл. 7.1.8) и планктонного (средняя величина $\delta^{13}\text{C} = -23,0\text{‰}$) органического углерода. Данные американских геохимиков, изучавших биомаркерные углеводороды во взвеси и в поверхностных слоях донных осадков, дают очень близкие цифры соотношения терригенного (56%) и планктонного (43%) органического вещества в образцах поверхностного горизонта донных осадков [Wakeham et al., 1991].

Локальные изменения изотопного состава ВОУ в зоне хемосинтеза, являющиеся результатом активности автотрофных микроорганизмов, и некоторое обогащение ВОУ глубоководной котловины легким изотопом ^{12}C в результате деятельности сообщества анаэробных гетеротрофов не оказывают существенного влияния на величину $\delta^{13}\text{C}$ ВОУ и $\delta^{13}\text{C}$ углерода ОВ, захоранивающегося в донных осадках Черного моря.

Фракционирование изотопов углерода при процессах круговорота метана в Черном море. До обнаружения действующих грязевых вулканов, многочисленных холодных метановых сипов [Поликарпов и др., 1989] и карбонатных построек в местах их истечения [Иванов и др., 1991] на дне Черного моря распределение метана было исследовано лишь на нескольких станциях и только в глубоководной части моря. От границы сероводородной зоны до глубины 500–600 м установлено практически линейное возрастание концентрации метана до величин порядка 10–13 мкМ. Далее до дна содержание метана остается постоянным [Hunt, 1974; Reeburgh et al., 1991]. По мнению Д. Ханта, основная часть метана продуцировалась микроорганизмами в донных осадках глубоководной зоны и оттуда поступала в водную толщу, хотя такая гипотеза не согласовывалась с равномерным распределением CH_4 на глубине 600 м.

Биогеохимические исследования, направленные на изучение распространения и геохимической активности микроорганизмов, участвующих в образовании и окислении метана, были начаты в 1980 г. [Иванов и др., 1984; Леин и др., 1986] и

продолжаются до настоящего времени [Иванов и др., 2000; Пименов и др., 2000; Гальченко и др., 2004а, б; Леин, Иванов, 2005; Русанов и др., 2018].

На станциях верхней части (до 600 м) континентального склона (рис. 7.1.8, ст. 3) происходит монотонное увеличение концентрации метана, начиная от верхней границы анаэробной зоны до дна. На более глубоководных станциях западной части моря (см. рис. 7.1.8, ст. 2, 5) на глубине 400–600 м обнаруживается заметный пик концентрации метана, происхождение которого связано с боковой миграцией метана из многочисленных холодных сипов, располагающихся в верхней части западного континентального склона моря. Кроме того, содержание метана повышается в придонных водах, куда метан поступает из донных осадков. С другой стороны, на многих глубоководных станциях содержание метана в придонных пробах воды и в донных осадках заметно ниже, чем в вышележащих горизонтах водной толщи. Явление это, обнаруженное А.Н. Большаковым с соавторами на станциях южной части моря [Берлин и др., 1987], подтверждено нашими исследованиями в различных районах Черного моря [Ivanov et al., 2003; Леин, Иванов, 2005].

На рис. 7.1.8 приведены также графики распределения скоростей метаногенеза и анаэробного окисления метана, полученные с использованием $^{14}\text{CO}_2$ и $^{14}\text{CO}_3\text{COONa}$ для метаногенеза и $^{14}\text{CH}_4$ для окисления метана. Пересчет полученных данных по скоростям процессов цикла метана на продуктивность под 1 м² показывает, что в водной толще процесс метаноокисления превышает процесс генерации метана. В целом для всей анаэробной зоны (глубины более 200 м, площадь зоны $306 \cdot 10^3$ км²) продуктивность метаногенеза в воде составляет $629 \cdot 10^9$ молей в год, а ежегодное окисление метана $778 \cdot 10^9$ молей. Соответствующие величины для позднеголоценовых осадков существенно ниже – $276 \cdot 10^6$ молей – продуктивность метаногенеза и $246 \cdot 10^6$ молей – величина анаэробного окисления [Ivanov et al., 2003; Леин, Иванов, 2005].

Из приведенных данных следует, что микробный метаногенез в анаэробной водной толще обеспечивает более 80% содержащегося в воде метана, однако не менее $149 \cdot 10^9$ молей метана ежегодно поступают в водную толщу из внешних источников – газогидратов, подводных грязевых вулканов и холодных метановых сипов. Объемы метана, поступающего из этих трех источников, и его генезис (биогенный или термогенный) изучены недостаточно, поэтому исследования изотопного состава углерода и водорода метана и соотношения метана и более тяжелых газообразных гомологов представляют одну из важнейших изотопно-геохимических задач будущих исследователей.

Величины $\delta^{13}\text{C}$ метана верхних горизонтов осадков [Hunt, Whelan, 1978; Алексеев, Лебедев, 1975; Ivanov et al., 2002] и донных отложений с глубины 4,8–6,3 м от границы раздела вода–осадки [Hunt, 1974] свидетельствуют о его биогенной природе по реакции восстановления CO_2 водородом. По результатам наших экспериментов с радиоактивно мечеными субстратами процесса метаногенеза, именно эта реакция ответственна за образование более 90% метана в осадках и водной толще моря [Ivanov et al., 2002; Пименов и др., 2000].

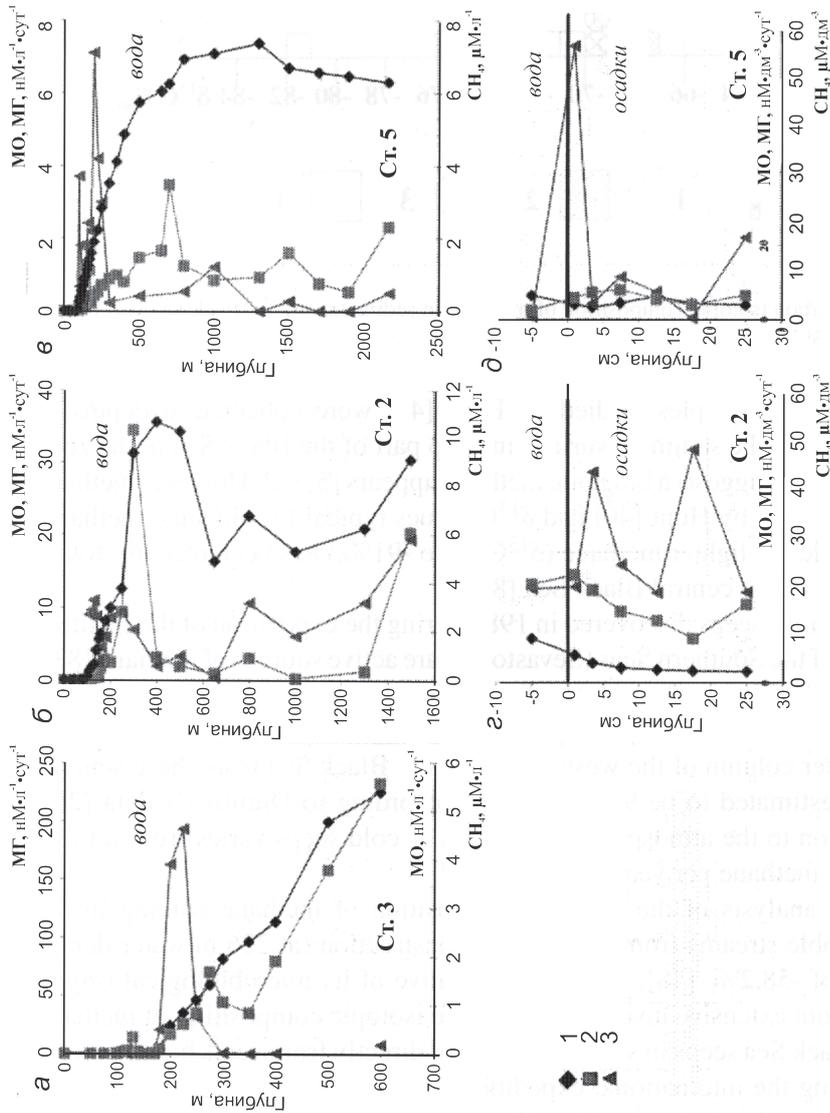


Рис. 7.1.8. Примеры распределения концентрации метана и скоростей образования (МГ) и окисления (МО) метана в воде Черного моря (а, б, в) и в донных осадках (г, д). а – станция 3, верхняя часть континентального склона, б – станция 2, нижняя часть континентального склона, в – станция 5, центральная часть западной халистазы. 1 – концентрация CH_4 ($\mu M \cdot l^{-1}$), 2 – скорость окисления CH_4 ($nmol \cdot l^{-1} \cdot сут^{-1}$), 3 – скорость образования CH_4 ($nmol \cdot l^{-1} \cdot сут^{-1}$) [Ivanov, Leip, 2006].

Следует подчеркнуть, что четыре образца метана, исследованные Д. Хантом [Hunt, 1974], отобраны с глубины 5–6 м от поверхности осадка, где метан, по мнению многих исследователей, имеет миграционное термокаталитическое происхождение [Берлин и др., 1987; Сорокин, 2002]. Это, однако, не подтверждается изотопными данными. Еще более изотопно легкий метан ($\delta^{13}\text{C}$ до -91%) был обнаружен недавно в осадках центральной части Черного моря [Schubert et al., 2003].

Вторым мощным источником черноморского метана являются его пузырьково-струйные выделения – холодные метановые сипы, открытые в 1988 г. экспедицией севастопольского Института биологии южных морей [Поликарпов и др., 1989]. К настоящему времени поля метановых сипов обнаружены практически по всей периферии Черного моря и на всех глубинах вплоть до 2000 м. По расчетам Л. Димитрова, поток метана в атмосферу с акватории Черного моря составляет от 20 до $100 \cdot 10^9$ молей в год [Dimitrov, 2002].

Уже первый анализ изотопного состава метана, поступающего в виде струи пузырьков из карбонатной постройки на глубине 226 м, поставил под сомнение гипотезу эндогенного происхождения метана черноморских сипов, высказанную А.И. Геворкьяном с соавторами [1991]. Величина $\delta^{13}\text{C}$ этого первого образца метана равнялась $-58,2\%$ [Иванов и др., 1991].

Более детальные исследования изотопного состава метана черноморских сипов были проведены нами на образцах, отобранных непосредственно из струй газа на выходе их из построек с борта пилотируемого подводного аппарата «Jago» во время международной экспедиции по проекту GOSTDABS (руководитель проекта профессор В. Михаелис (W. Michaelis из Гамбургского университета) в июне–июле 2001 г. Результаты анализов химического состава газа и изотопного состава углерода и водорода метана приведены в табл. 7.1.14 [Леин и др., 2002].

Близкие значения изотопного состава углерода метана холодных сипов Черного моря ($\delta^{13}\text{C}$ от $-62,4$ до $-68,3\%$) были получены немецкими участниками проекта GOSTDABS [Pape et al., 2004]. По величинам $\delta^{13}\text{C}$ и δD все изученные пробы метана попадают в поле биогенного метана, образовавшегося при микробиологическом восстановлении углекислоты водородом [Whiticar et al., 1986].

Еще одним важным доказательством участия биогенного метана в составе холодных сипов Черного моря является крайне низкое содержание в газовом флюиде газообразных тяжелых гомологов метана. В проанализированных нами пробах их содержание не превышало тысячных долей процента [Леин и др., 2002], а в газовых пробах сипов болгарского сектора Черного моря содержание тяжелых углеводородов составляло 0,1–0,4% [Dimitrov, 2002].

Таким образом, биогенный генезис метана черноморских сипов доказывается изотопным составом углерода и водорода и результатами изучения содержания газообразных гомологов метана. Мы полагаем, что признание биогенного генезиса метана не означает, что этот метан образуется только в современных осадках Черного моря. Изучение профилей распределения метана по всему разрезу

Таблица 7.1.14

Химический состав газов и изотопный состав углерода ($\delta^{13}\text{C}$) и водорода (δD) метана холодных сипов Днепровского каньона [Леин и др., 2002]

Станция	Глубина, м	Состав газов, об., %			CO_2	$\delta^{13}\text{C}$ (PDB), ‰	δD (SMOW), ‰
		CH_4	H_2	N_2			
14	182	95,0	–	–	–	–68,2	–
21	225	99,0	0,17	0,90	0,00	–68,1	–
33	324	95,1	0,25	4,60	0,26	–70,5	–144
38	230	99,0	0,02	0,90	0,80	–64,0	–132
46	111	99,1	0,01	0,00	0,90	–65,0	–
51	371	94,9	0,02	5,10	0,05	–63,0	–
55	226	99,6	0,00	0,17	0,26	–66,5	–201
61	64	96,2	0,01	3,60	0,10	–65,0	–
68	321	98,8	0,02	1,10	0,10	–68,5	–169
85	230	96,8	0,01	3,20	0,00	–62,4	–

с глубины 3,0–3,5 м от поверхности показывает постоянный рост концентрации метана вплоть до величин 50–75 мМ на литр иловой воды [Jorgensen et al., 2001]. Наши данные по определению скорости метаногенеза с $\text{Na}^{14}\text{CO}_3$ показали, что микробный метаногенез происходит во всей толще голоценовых осадков, как минимум до глубины 2,6 м [Иванов и др., 1984; Гальченко и др., 2004а], а данные Д. Ханта [Hunt, 1974] говорят о том, что даже на глубинах 4,8–6,3 м от поверхности осадка метан имеет легкий (биогеенный) изотопный состав.

Многие исследователи метановых сипов Черного моря связывают распределение полей сипов с разрывными нарушениями, по которым происходит дегазация мощной толщи осадочных пород, в том числе сапропелевого горизонта, очень сильно обогащенного органическим углеродом [Егоров и др., 2011; Шнюков и др., 2013].

Еще одним источником черноморского метана являются грязевые вулканы и скопления твердых газогидратов метана в донных осадках нижней части континентального склона (глубина 750 м) и глубоководной котловины [Кремлев, Гинзбург, 1989; Ginsburg, Soloviev, 1998; Ivanov et al., 2003; Dimitrov, 2002]. Поскольку грязевые вулканы локализованы на тектонических нарушениях, большинство исследователей грязевого вулканизма полагало, что выделяющийся из вулканов метан должен иметь термогенный (термокаталитический) генезис.

Однако полученные к настоящему времени данные по изотопному составу метана, выделяющегося из грязевых вулканов Черного моря и донных отложений газогидратов (табл. 7.1.15), показывают, что проблема генезиса этого метана выглядит более сложной. Как видно из приводимых в табл. 7.1.15 данных, типичный для термокаталитического метана изотопный состав углерода ($\delta^{13}\text{C}$ от –30,0 до –50,0‰) обнаружен только над вулканами, локализованными в центральной части западной халистазы [Vyakov et al., 2002; Ivanov, Stadnitskaya, 2003]. Большинство же данных

Таблица 7.1.15

Изотопный состав углерода метана из грязевых вулканов и газгидратов

Район	$\delta^{13}\text{C}$, ‰	Ссылки
Большие грязевулканические структуры в центральной части моря и Сорокинский прогиб	-30,0 ÷ -50,0 -40,0 ÷ -42,0	Ivanov, Stadnitskya, 2003; Byakov et al., 2002
Мелкие грязевые вулканы Сорокинского прогиба	-55,0 ÷ -75,0	Ivanov, Stadnitskya, 2003
Газгидраты и вмещающие их осадки	-61,0 ÷ -65,0	Леин, Иванов, 2009
Газгидраты из грязевого вулкана Двуреченский	-62,0 ÷ -66,0	Blinova et al., 2004
Осадки вулканических структур и газгидраты	-61,8 ÷ -63,5	Byakov et al., 2002
Газ из осадков на вулканических структурах	-63,9	Леин, Иванов, 2009

по грязевым вулканам и образцам газогидратов из второго крупного района грязевого вулканизма Черного моря – впадины Сорокина – имеет легкий изотопный состав углерода, характерный для микробного метана, образующегося при восстановлении CO_2 водородом автотрофными метаногенами [Whitkar et al., 1986].

Данные по содержанию газообразных гомологов метана менее однозначны: в газах центральной части моря их содержание достигает целых процентов, что подтверждает термокаталитический генезис основной части углеводородов, выделяющихся в этом районе. В большинстве же газов, отобранных во впадине Сорокина, содержание тяжелых гомологов метана существенно меньше одного процента, хотя описаны случаи, когда пробы с биогенным изотопным составом углерода метана содержали довольно высокие количества газообразных гомологов метана.

Данные по изотопному и газовому составу флюидов грязевых вулканов пока еще немногочисленны. Не вызывает сомнения тот факт, что грязевые вулканы сидят на тектонических нарушениях. Однако из этого не следует, что идущий по этим нарушениям газ генерируется на больших глубинах и при высоких температурах. По разрывным нарушениям и другим газопроводящим каналам к поверхности может двигаться и метан биогенного генезиса как образовавшийся в прошлые геологические эпохи, в течение которых под дном Черного моря накопилась мощная 12–15 км толща осадков, так и образующийся в настоящее время в неконсолидированных богатых органическим веществом голоценовых и плейстоценовых осадках.

Наименее детально исследован изотопный состав метана, растворенного в водной толще Черного моря. Немногочисленные опубликованные данные [Иванов и др., 1991; Schubert et al., 2003], а также данные экспедиции по программе GOST-DABS, любезно предоставленные профессором Р. Зейфертом, суммированы в табл. 7.1.16.

Таблица 7.1.16

Изотопный состав черноморского метана [Ленин, Иванов, 2009]

№	Характеристика проб	$\delta^{13}\text{C}$, ‰
1	CH_4 верхнеголоценовых осадков	$\frac{-67,6^*}{-60,4 \div -91,0}$
2	CH_4 из холодных сипов	$\frac{-65,8}{-62,0 \div -72,0}$
3	CH_4 пузырьковых потоков	$\frac{-64,5}{-58,5 \div -68,4}$
4	Растворенный CH_4 в H_2S зоне	$\frac{-55,4}{-50,8 \div -58,0}$
5	Растворенный CH_4 в зоне хемоклина	$\frac{-35,2}{-19,0 \div -48,5}$
6	Растворенный CH_4 в аэробной зоне	$\frac{-54,3}{-40,0 \div -66,6}$
7	Термогенный CH_4 в анаэробной зоне над грязевыми вулканами	$\frac{-45,7}{-43,0 \div -47,5}$
8	CH_4 из грязевых вулканов	$-30,0 \div -50,0$

*Числитель – среднее значение $\delta^{13}\text{C}$; знаменатель – пределы значений $\delta^{13}\text{C}$.

В этой экспедиции немецкие исследователи проводили отбор проб растворенного в воде метана и пузырьков метана из газовых струй с борта обитаемого подводного аппарата «Jago». Основные работы велись в районе Днепровского каньона с большим количеством активных метановых сипов. Сопоставление данных, полученных при отборе метана непосредственно в местах его выхода из струй на разных глубинах, показало, что по пути движения газовых пузырьков происходит небольшое утяжеление изотопного состава метана за счет избирательного растворения более изотопно легкого метана (см. табл. 7.1.16, № 2, 3).

В то же самое время растворенный метан заметно утяжелен по сравнению с пробами пузырькового метана, отобранными на тех же самых горизонтах водной толщи (см. табл. 7.1.16, № 3, 4). По данным Р. Зейферта, изотопный состав растворенного метана варьирует от $-50,8$ до $-58,0\%$ (средняя величина $\delta^{13}\text{C}$ $-55,4\%$). Средний изотопный состав пузырькового метана на $9,1\%$ легче (пределы колебания от $-58,0$ до $-66,0\%$) [Seifert, 2004], хотя при диффузии газа на границе газ–жидкость изотопно легкий метан должен был оказаться именно в жидкой фазе, т.е. в растворенном в воде метане. Наблюдаемое кажущееся противоречие законам фракционирования при диффузии объясняется тем, что в воде анаэробной зоны Черного моря происходит интенсивный процесс микробного окисления метана (см. рис. 7.1.8).

Из многочисленных лабораторных экспериментов с чистыми культурами метанотрофов известно, что при этом процессе происходит избирательное окисле-

ние $^{12}\text{CH}_4$, и фактор фракционирования при этом процессе достигает 30‰ [Alperin et al., 1988].

Таким образом, микробные процессы цикла метана оказывают существенное влияние на изотопный состав метана как при его образовании, так и при его окислении (рис. 7.1.9). В первом случае происходит облегчение изотопного состава метана, а во втором – заметное утяжеление изотопного состава остаточного метана и накопление изотопно легких углекислоты, биомассы микроорганизмов и экзометаболитов.

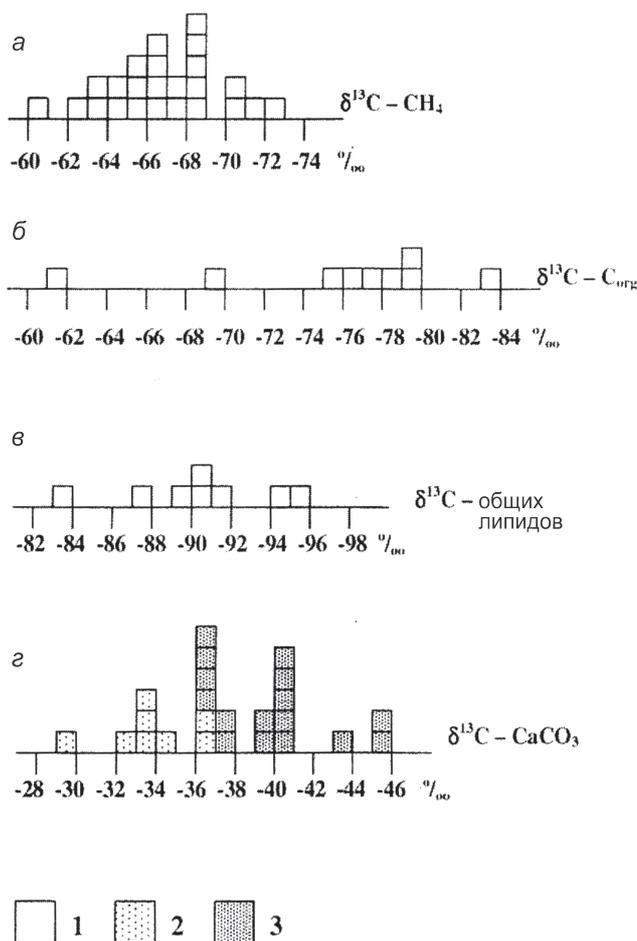


Рис. 7.1.9. Изотопный состав углерода метана (а), органического углерода микробных матов с поверхности карбонатных построек (б), углерода суммы липидов микробных матов (в) и карбонатных минералов, образующихся при окислении метана (г). 1 – величина $\delta^{13}\text{C}$ метана, органического углерода микробных матов и липидов, 2 – величина $\delta^{13}\text{C}$ кальцита, 3 – величина $\delta^{13}\text{C}$ арагонита [Леин и др., 2002].

Интенсивный процесс микробного окисления метана, сопровождающийся утяжелением изотопного состава остаточного метана вплоть до $\delta^{13}\text{C} = -19,0\%$ [Schubert et al., 2003], продолжается в зоне хемосинтеза (см. табл. 7.1.16, № 5). Однако выше хемоклина в аэробной зоне вновь появляется изотопно легкий метан ($\delta^{13}\text{C}$ от $-40,0$ до $-60,0\%$, см. табл. 7.1.16, № 6), который образуется в анаэробных микронишах (кишечник зоопланктона, пеллеты и другие органические частицы) за счет деятельности анаэробных метаногенов. Наши эксперименты с $^{14}\text{CO}_2$ и $^{14}\text{CH}_3\text{COONa}$ показали, что скорость метаногенеза в расчете на 1 литр воды из аэробной зоны может достигать 17–180 нл $\text{CH}_4/\text{л}\cdot\text{сут}$, а превышение продукции микробного метана над его потреблением колеблется от 0,6 до 5,4 $\text{мл}/\text{м}^2\cdot\text{сут}$ в расчете на всю толщину аэробной зоны [Русанов и др., 2004]. Эти новые экспериментальные данные объясняют наличие пиков содержания метана в аэробной зоне, которое описывалось рядом исследователей распределения метана в Черном море [Егоров, 2001; Гальченко и др., 2004а, б]. Поскольку основная часть метана анаэробной зоны окисляется на контакте с кислородсодержащими водами, именно метан, образующийся при метаногенезе на частичках в аэробной зоне, является основным поставщиком метана морского генезиса в атмосферу.

К сожалению, изотопный состав метана сероводородной зоны центральной части Черного моря менее охарактеризован, чем район Днепровского каньона. В работе К. Шуберта с коллегами приводится величина $\delta^{13}\text{C} = -50,0\%$, [Schubert et al., 2003]. Несколько более тяжелый метан ($\delta^{13}\text{C}$ средняя = $-45,7\%$, см. табл. 7.1.16, № 7) был обнаружен в водной толще на глубинах от 900 до 2070 м в зоне грязевых вулканов центральной части западной халистазы.

Зная общее количество продуцируемого в водной толще микробного метана – M_{bio} ($629 \cdot 10^9$ М в год), общее количество окисляемого метана – M_{ox} ($774 \cdot 10^9$ М в год), мы получаем суммарную величину потоков из сипов и грязевых вулканов $M_{\text{sip}} + M_{\text{volc}} = 148 \cdot 10^9$ М в год [Леин, Иванов, 2005, 2009]. Величины $\delta^{13}\text{C}$ метана внешних источников нам также известны: $\delta^{13}\text{C}$ метана холодных сипов ($\delta^{13}\text{C} = -65,8\%$), $\delta^{13}\text{C}$ термогенного метана ($\delta^{13}\text{C} = -40,0\%$). Величина $\delta^{13}\text{C}$ биогенного метана $\delta^{13}\text{C}_{\text{bio}}$ составляет $-67,6\%$ (см. табл. 7.1.16, № 1), а расчетная величина $\delta^{13}\text{C}$ суммарного растворенного метана составляет $\delta^{13}\text{C} = -64,5\%$. За основу расчета взята измеренная величина $\delta^{13}\text{C}$ растворенного метана ($-55,4\%$, см. табл. 7.1.16), которая увеличена на $-9,1\%$ – разницу между пузырьковым метаном и растворенным метаном, возникающую в процессе анаэробного окисления метана.

Располагая всеми этими данными, мы можем по уравнению материально-изотопного баланса рассчитать суммарную величину $\delta^{13}\text{C}$ метана, поступающего из сипов и грязевых вулканов:

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{sip+volc}} = \frac{\delta^{13}\text{C}_{\text{bio}} \cdot M_{\text{bio}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{tot}} \cdot M_{\text{tot}}}{M_{\text{sip+volc}}} = -51,3\%.$$

Теперь мы можем рассчитать по отдельности количество метана, поступаю-

щего из грязевых вулканов (M_{volc}) и из сипов (M_{sip}), в сумме составляющее $148 \cdot 10^9$ М в год.

$$M_{\text{volc}} = \frac{M_{\text{sip+volc}} \cdot \delta^{13}\text{C}_{\text{sip}} - M_{\text{sip+volc}} \cdot \delta^{13}\text{C}_{\text{sip+volc}}}{(\delta^{13}\text{C}_{\text{volc}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{sip}})} = 78 \cdot 10^9 \text{ М в год.}$$

Таким образом, ежегодное поступление из внешних источников – грязевых вулканов и холодных метановых сипов – приблизительно одинаково и составляет 78 и $70 \cdot 10^9$ молей в год соответственно.

В местах выхода метана из холодных сипов и грязевых вулканов происходит крупномасштабный процесс анаэробного окисления метана, сопровождающийся накоплением изотопно легкого органического вещества бактериальных матов и так называемых methane-derived карбонатов, в состав которых входит изотопно легкая углекислота – продукт окисления метана. Уже первые анализы, выполненные нами в 1989 г. [Иванов и др., 1991], показали, что арагонит карбонатных построек имеет величины $\delta^{13}\text{C}$ от $-32,5$ до $-40,4\%$, а органическое вещество мата, покрывающего постройку, имеет величину $\delta^{13}\text{C} = -82,5\%$ (см. рис. 7.1.9).

Результаты более детального изучения изотопного состава органического вещества матов выделенной липидной фракции, а также арагонита карбонатных построек и кальцита карбонатных плит, на которых находятся эти постройки, также приведены на рис. 7.1.9 [Леин и др., 2002; Lein et al., 2002]. Некоторое обеднение изотопного состава органического углерода изотопом ^{13}C по сравнению с метаном является результатом микробного фракционирования изотопов углерода при синтезе микробной биомассы. Еще более обеднена изотопом ^{13}C липидная фракция. В образовании карбонатных минералов наряду с изотопно легкой углекислотой, образующейся при окислении метана, принимает участие и минеральный углерод, растворенный в морской воде, поэтому углерод карбонатных минералов не так заметно обеднен изотопом ^{13}C , как микробная биомасса. А разница в изотопном составе арагонита построек и кальцита плит объясняется тем, что в состав карбонатных минералов плит, располагающихся на дне, попадает изотопно тяжелый раковинный карбонат и карбонат, осаждающийся из водной толщи.

Выводы

1. Детальное изучение изотопного состава восстановленных и окисленных соединений серы водной толщи и донных осадков подтвердило гипотезу микробного происхождения сероводорода основной части водной толщи Черного моря.
2. При изучении процесса сульфатредукции в воде и донных осадках впервые измерение скорости сульфатредукции и изотопного состава серы проводилось на одних и тех же образцах. Сопоставление данных, полученных этими дву-

мя методами, подтвердило результаты лабораторных экспериментов об обратной зависимости величины фракционирования изотопов ^{32}S и ^{34}S от скорости процесса сульфатредукции.

3. Впервые обнаружена заметная сезонная динамика изотопного состава углерода взвешенного органического вещества. В периоды ранневесеннего и летнего максимумов цветения фитопланктона ВОУ заметно менее обеднен изотопом ^{13}C , чем в мае, когда первичная продукция существенно ниже.

4. В зоне массового развития автотрофных хемосинтезирующих микроорганизмов на верхней границе анаэробной зоны впервые обнаружено дополнительное обеднение ВОУ изотопом ^{13}C , однако эта изотопно легкая биомасса автотрофных микроорганизмов довольно быстро потребляется сообществом анаэробных гетеротрофных микроорганизмов, в первую очередь сульфатредуцирующими бактериями.

5. Результаты изучения геохимической активности микроорганизмов, участвующих в круговороте метана в Черном море, и данные по изотопному составу черноморского метана позволяют утверждать, что около 80% метана образуется за счет активности метаногенов в анаэробной водной толще. На потоки метана из холодных метановых сипов и грязевых вулканов приходится по 10% метана. Потоки метана из донных осадков не играют существенной роли в метановом балансе водной толщи моря, за исключением некоторых станций континентального склона и западного циклонического круговорота, где наблюдается небольшое повышение концентрации метана в придонных горизонтах.

6. В водной толще, донных осадках и на выходах метана из холодных метановых сипов и грязевых вулканов происходит крупномасштабный процесс анаэробного окисления метана, сопровождающийся накоплением изотопно легких карбонатных минералов и экстремально легкой биомассы микробных матов.

7. Изотопный состав серы сероводорода определяется фракционированием в процессе микробной сульфатредукции при разложении ОВ и зависит от содержания и состава ОВ, т.е. от сезонности и генезиса ВОУ. Изотопный состав ВОУ напрямую связан с генезисом ОВ – автохтонным (планктоногенным) или аллохтонным (терригенным), различающимися по изотопному составу в среднем на 5‰, и также связан с сезонностью. Изотопный состав углерода метана определяется его генезисом и фракционированием при его частичном микробном окислении.

8. Впервые экспериментально показано, что в анаэробных микроразонах, которые существуют в частицах взвешенного органического вещества, суспензированного в аэробной водной толще, происходит процесс автотрофного метаногенеза с образованием изотопно легкого метана, часть которого мигрирует из водной толщи Черного моря в атмосферу.