

Сульфат-хлорное отношение в воде Черного моря и его изменчивость за последние 70 лет

А. В. Дубинин , М. Н. Римская-Корсакова, Л. С. Семилова

Институт океанологии им. П. П. Ширшова РАН, Москва, Россия

 *dubinin_av@mail.ru*

Поступила в редакцию 16.02.2022; одобрена после рецензирования 26.05.2022;
принята к публикации 10.06.2022.

Аннотация

Цель. Бактериальная редукция сульфата в анаэробных бассейнах приводит к неконсервативному поведению сульфата относительно хлорности. Дефицит сульфата свидетельствует о его расходовании и слабом процессе обновления вод. Сульфат-хлорное отношение неоднократно изучалось в воде Черного моря, выявлен 3%-ный дефицит сульфата в глубинных водах в 1950-х гг. В свете возможного влияния климатических изменений на водный баланс Черного моря рассматриваются современные вариации сульфат-хлорного отношения и проводится сравнение с результатами исследований в XX в.

Методы и результаты. Хлорность получена методом потенциометрического титрования раствором AgNO_3 . Сульфаты измерены методом гравиметрии после осаждения BaSO_4 из двух параллельных проб морской воды на станциях на склоне и в центре моря. В качестве стандарта использован стандарт морской воды *IAPSO seawater* (*Practical Salinity* 34,993; *Batch* P162). Хлорность увеличивается с глубиной от 9,77 до 12,32 г/кг при изменении кондуктометрической солености от 17,72 до 22,33. Концентрация сульфата растёт от 14,45 ммоль/кг у поверхности до 17,47–17,52 ммоль/кг на глубинах 200–600 м, у дна она снижается до 17,44 ммоль/кг. Зависимость между концентрацией сульфата и хлорностью носит линейный характер до хлорности 12 г/кг, глубже 200 м концентрация сульфата не зависит от хлорности. Сульфат-хлорное отношение на поверхности моря равно 0,1420 г/г. Ниже оно монотонно убывает до глубины 1200 м, достигая минимальной величины 0,1353 г/г. Глубже 1200 м величина SO_4/Cl меняется в небольших пределах от 0,1356 до 0,1361.

Выводы. Сравнение данных о хлорности и концентрации сульфата за последние 70 лет (1952–2021 гг.) показывает, что в пределах точности проведенных анализов хлорность и концентрация сульфатов остаются постоянными, отражая стационарность системы Черного моря за этот период.

Ключевые слова: сульфат, хлорность, сульфат-хлорное отношение, сульфатредукция, Черное море

Благодарности: авторы благодарят за помощь по сбору материала для настоящего исследования сотрудников ЮО ИО РАН В. В. Очередника и О. А. Очередник, а также сотрудников лаборатории геохимии ИО РАН Д. Ю. Григорьева и Е. Н. Золотину. Работа выполнена в рамках государственного задания ИО РАН (тема № FMWE-2021-0004).

Для цитирования: Дубинин А. В., Римская-Корсакова М. Н., Семилова Л. С. Сульфат-хлорное отношение в воде Черного моря и его изменчивость за последние 70 лет // Морской гидрофизический журнал. 2022. Т. 38, № 5. С. 530–547. doi:10.22449/0233-7584-2022-5-530-547

Sulfate-Chlorinity Ratio in the Black Sea Water and Its Variability over the Last 70 Years

A. V. Dubinin , M. N. Rimskaya-Korsakova, L. S. Semilova

P. P. Shirshov Institute of Oceanology, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

 *dubinin_av@mail.ru*

Abstract

Purpose. Microbial reduction of sulfate in the anoxic basins leads to a non-conservative behavior of sulfate relative to chlorinity. Sulfate deficiency indicates its consumption and a weak process of water renewal. The sulfate-chlorinity ratio has been repeatedly studied in the Black Sea waters, its 3 % deficit was revealed in deep waters in the 1950s. In the light of possible impact of climate change on the water balance of the Black Sea, modern variations in the sulfate-chlorinity ratio are considered and compared with the results of the studies in the 20th century.

Methods and Results. Chlorinity was obtained by potentiometric titration with AgNO_3 solution. Sulfates were measured gravimetrically after BaSO_4 precipitation from two parallel seawater samples at the stations on the slope and in the center of the sea. The *IAPSO seawater standard (Practical Salinity 34.993; Batch P162)* was used as a reference sample. Chlorinity increases with depth from 9.77 to 12.32 g/kg with a change in conductometric salinity from 17.72 to 22.33. Sulfate concentration increases from 14.45 mmol/kg at the surface to 17.47–17.52 mmol/kg at the 200–600 m depths, at the bottom it decreases to 17.44 mmol/kg. The relationship between the sulfate concentration and chlorinity is linear up to chlorinity 12 g/kg, below 200 m sulfate concentration does not depend on chlorinity. The sulfate-chlorinity ratio on the sea surface is 0.1420 g/g. It monotonically decreases up to the depth 1200 m where it reaches its minimum value 0.1353 g/g. Below 1200 m, the SO_4/Cl value varies within a small range from 0.1356 to 0.1361.

Conclusions. Comparison of the data on chlorinity and sulfate concentration over the last 70 years (1952–2021) shows that within the precision of the analyses performed, chlorinity and sulfate concentration remain constant reflecting a stationary character of the Black Sea system over this period.

Keywords: sulfate, chlorinity, sulfate-chlorinity ratio, sulfate reduction, Black Sea

Acknowledgements: the authors are grateful to the staff members of the Southern Branch of IO RAS, V. V. Ocherednik and O. A. Ocherednik for their assistance in collecting material for the present study, as well as to the employees of the Geochemistry Laboratory of IO RAS, D. Yu. Grigoriev and E. N. Zologina. The study was carried out within the framework of the state assignment of IO RAS (theme No. FMWE-2021-0004).

For citation: Dubinin, A.V., Rimskaya-Korsakova, M.N. and Semilova, L.S., 2022. Sulfate-Chlorinity Ratio in the Black Sea Water and Its Variability over the Last 70 Years. *Physical Oceanography*, 29(5), pp. 508-523. doi:10.22449/1573-160X-2022-5-508-523

Соленость морских вод является фундаментальной характеристикой водных масс океанов и морей. На 86 % солевая составляющая состоит из ионов Na^+ и Cl^- , остальное представлено катионами в порядке убывания $\text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+$ и анионами $\text{SO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^- > \text{Br}^- > \text{F}^-$ [1]. Соотношение основных катионов и анионов морской воды мало меняется, и в гидрофизических исследованиях используется определение солености методом электропроводности. Связь между составом морской воды и соленостью, полученной по электропроводности, выражается формулой зависимости солености от хлорности $S = 1,80655 \text{ Cl} \%$. Под хлорностью понимается сумма ионов галогенов ($\text{Cl}^- + \text{Br}^- + \text{I}^-$), выраженная в виде эквивалента серебра, осаждаемого при титровании растворов морской воды раствором нитрата серебра. Элементы ведут себя в растворе морской воды консервативно, если при изменении солености

их отношение к хлорности не меняется. В кислородсодержащей воде сульфат относительно хлорности ведет себя консервативно. В анаэробных условиях сульфат расходуется в процессах бактериальной сульфатредукции (работы ^{1,2} и [2]), и поэтому его поведение относительно хлорности может быть не консервативно.

Исходя из водного баланса, единственный источник соли в Черном море – нижнебосфорское течение с соленостью 35–37. В водной толще Черного моря соленость растет с глубиной от 17–18 на поверхности до 23,3 в придонном конвективном слое (работа ² и [3–5]). Галогены (Cl⁻ и Br⁻) в составе морской воды не участвуют в реакциях окисления – восстановления и поэтому могут служить как показателем изменения солености, так и консервативной составляющей морской воды. Концентрация йода в воде Черного моря слишком мала (< 50 нг/г) и не оказывает заметного влияния на величину хлорности в пределах ошибки измерения.

В работе ³ приводятся данные, полученные в 1931 г., которые показывают, что хлорный коэффициент (соотношение между соленостью и хлорностью) для верхней толщи Черного моря отличается от океанского и равен 1,813. Проанализировав 122 пробы в воде Черного моря (отобранных в экспедиции НИС «*Atlantis* II» в 1969 г.), К. Кремлинг [6] пришел к выводу, что соотношение между кондуктометрической соленостью и хлорностью описывается формулой $S ‰ = 1,813 Cl ‰$.

Сульфат ведет себя не консервативно в анаэробной зоне Черного моря, подвергаясь восстановлению в водной толще. Еще в 50-х гг. прошлого столетия было показано ^{1,2}, что отношение концентрации сульфата к хлорности уменьшается с глубиной от 0,1410 до 0,1362 г/г. Причиной такого изменения авторы назвали бактериальную редукцию сульфата морской воды.

В конце 60-х гг. проведено исследование концентрации сульфатов на ст. 1486 [6]. Данные о сульфат-хлорном отношении, полученные в 1985–1989 гг., приведены в работах [2, 7]. Минимальные величины сульфат-хлорного отношения в воде Черного моря немного различались в этих работах (0,134 [6] и 0,137 [2, 7]), однако общая закономерность уменьшения сульфат-хлорного отношения с глубиной полностью подтвердилась. На основании исследования изотопного состава серы сульфата морской воды было показано, что уменьшение отношения концентрации сульфата к солености на фоне роста солености с глубиной сопровождается ростом величины $\delta^{34}S(SO_4)$ с +21 ‰ на поверхности до +23 ‰ у дна относительно стандарта *VCDT (Vienna Canyon Diablo Troilite)* [8–11]. Такое фракционирование изотопов серы сульфата возможно в результате бактериальной сульфатредукции. Несмотря на обилие определений солености по электропроводности с 1993 г. и по настоящее время, мы не нашли данных о хлорности и концентрации сульфата в воде Черного моря.

¹ Скопинцев Б. А., Губин Ф. А. Некоторые результаты гидрохимических исследований в Черном море в 1952 и 1953 годах // Труды Морского гидрофизического института. Севастополь, 1955. Т. 5. С. 71–98.

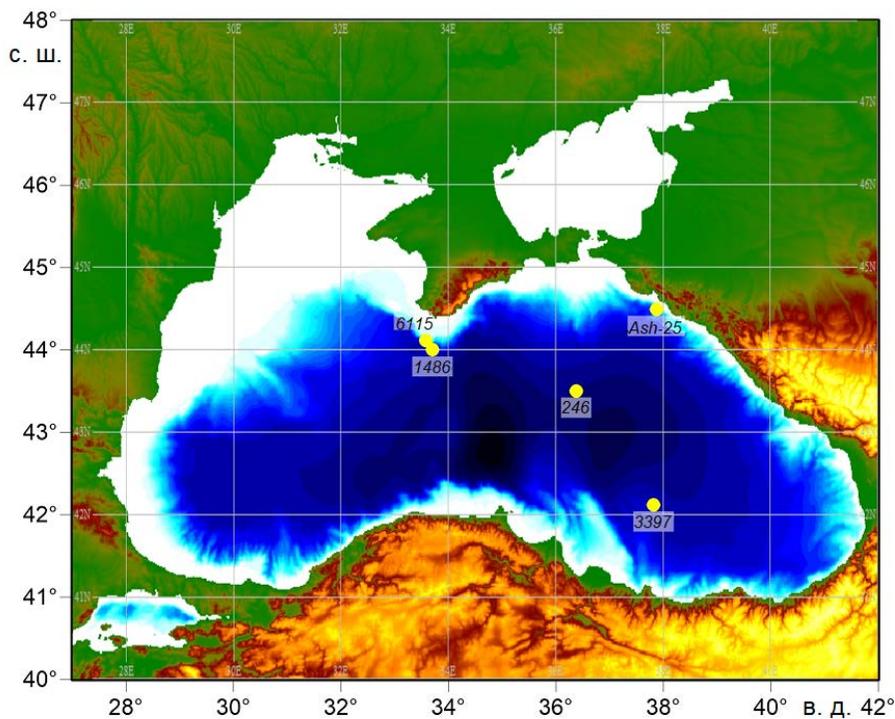
² Скопинцев Б. А. Формирование современного химического состава вод Черного моря. Л. : Гидрометеоздат, 1975. 336 с.

³ Бруевич С. В. Химия и биологическая продуктивность Черного моря // Труды Института океанологии АН СССР. М., 1953. Т. 7. С. 11–56.

Цель данной работы – рассмотреть изменение концентрации сульфата в водной толще Черного моря относительно хлорности как в центральной части моря, так и в области континентального склона. На основании приведенных результатов будет показана зональность изменения сульфата в водной толще. С использованием данных, приведенных в работах ^{1,2} [2, 6, 7], будет рассмотрена эволюция сульфат-хлорного отношения в воде Черного моря на протяжении последних 70 лет наблюдений.

Материалы и методы

Хлорность и соленость были измерены на двух станциях *Ash-23* и *Ash-25* в пробах, отобранных соответственно 9 и 14 июля 2021 г. в точке с координатами 44° 29,34' с. ш., 37° 52,14' в. д., расположенной в семи милях от берега (область континентального склона, глубина дна 1200 м (рис. 1)). Отбор проб проводился в ходе экспедиции «Черное море – 2021» шестью 4-литровыми пластиковыми батометрами Нискина, установленными на розетке, оборудованной *CTD*-зондом *SBE 19plus*. Концентрацию сульфатов определяли в пробах станции *Ash-25*.



Р и с. 1. Расположение станций в Черном море

F i g. 1. Locations of the stations in the Black Sea

¹ Скопинцев Б. А., Губин Ф. А. Некоторые результаты гидрохимических исследований в Черном море в 1952 и 1953 годах // Труды Морского гидрофизического института. Севастополь, 1955. Т. 5. С. 71–98.

² Скопинцев Б. А. Формирование современного химического состава вод Черного моря. Л. : Гидрометеоиздат, 1975. 336 с.

В центральной части моря величина хлорности и концентрация сульфатов были получены на ст. 246 для 24 проб от поверхности до глубины 1972 м (рис. 1). Отбор проб проводился 6–7 мая 2021 г. в ходе экспедиции НИС «Профессор Водяницкий» кассетой из 12 батометров Нискина, оборудованной CTD-зондом *SBE 911plus*.

В пробах воды после отбора в экспедиции НИС «Профессор Водяницкий» сразу на борту судна (а в экспедиции «Черное море – 2021» после возвращения на берег) вечером того же дня измерялась концентрация кислорода методом Винклера [12] и сероводорода методом фотометрии с метиленовым голубым без предварительного разбавления проб до концентрации 25 мкМ H_2S и с предварительным разбавлением выше этих концентраций сероводорода [13]. Пробы для определения кислорода и сероводорода фиксировали сразу после их отбора из батометра. Для гравиметрического определения сульфата отбирались две пробы в предварительно взвешенные полипропиленовые пробирки объемом 50 мл, куда вносили 3 мл раствора ацетата цинка (5 %) известной массы. В пробирки с ацетатом цинка отбирались пробы из анаэробной зоны. Без добавки ацетата цинка отбирались пробы воды без H_2S . Пробирки были закрыты крышками, заморожены при температуре $-18\text{ }^\circ\text{C}$ и в таком виде хранились до анализа. Хлорность в экспедиции «Черное море – 2021» измерялась сразу после возвращения судна в Южное отделение ИО РАН в течение последующих 1–2 дней. В экспедиции НИС «Профессор Водяницкий» пробы для определения хлорности объемом 125 мл хранились в узкогорлых полипропиленовых банках с крышками, зафиксированными парафильмом, при $+4\text{ }^\circ\text{C}$ и были проанализированы в течение трех недель после отбора.

Методика гравиметрического определения концентрации сульфата в воде Черного моря кратко изложена в работе [11]. Гравиметрическое определение сульфата является наиболее точным из применяемых для морской воды методов [1]. Взвешенную аликвоту морской воды (20 г) из анаэробной зоны с добавленным до отбора предварительно взвешенным (3 мл) 5%-ным раствором ацетата цинка фильтруют через бумажный фильтр «синяя лента». Пробы без ацетата цинка (20 г) отбирают для определения сульфата без предварительного фильтрования. После фильтрования фильтр промывают бидистиллированной водой и доводят объем пробы до 100 мл. На пробе из одной пробирки проводят два параллельных определения. Воспроизводимость метода оценивали на основании уравнения определения стандартного отклонения $SD = (\sum (x_1 - x_2)^2 / 2n)^{1/2}$, где x_1 и x_2 – результаты параллельных определений; n – число проб. Она составила 0,017 ммоль/кг, или менее 0,10 отн. %, для образцов ($n = 23$) ст. 246 и 0,024 ммоль/кг, или 0,17 отн. %, для образцов ($n = 13$) ст. *Ash-25*. Правильность определений оценивали по стандарту морской воды *IAPSO Seawater (Practical Salinity 34,993; Batch P162)*. Поскольку стандарт *IAPSO Seawater* не сертифицирован по концентрации сульфата, то для ее расчета использовали хлорность ($S/1,80655$) и среднюю величину сульфат-хлорного отношения 0,1400 г/г в морской воде [1, 14]. Рассчитанное значение концентрации сульфата составило 28,23 мкмоль/кг и не отличалось в пределах 2σ от полученного значения $28,32 \pm 0,06$ (σ) при $n = 6$.

Определение хлорности проводили по методике [1] (метод высокой точности), модифицированной для потенциометрического титратора *KEM AT-710* (*Kyoto Electronics Manufacturing, Japan*) с комбинированным серебряным электродом. Титратор оборудован двумя автоматическими бюретками объемом 10 мл. В качестве стандарта использовали стандарт морской воды *IAPSO Seawater* (*Practical Salinity 34,993; Batch P162*). Воспроизводимость анализа определения хлорности составила 0,011 отн. % – на порядок лучше, чем воспроизводимость данных для сульфата. Из этого следует, что ошибки при расчете сульфат-хлорного отношения будут определяться в основном ошибками анализа сульфата. Для воды, отобранной на ст. 246, стандартное отклонение для 23 пар определений сульфат-хлорного отношения составило $\pm 0,0001$, для станции *Ash-25* (13 определений) – $\pm 0,0002$.

Результаты исследования

Хлорность на континентальном склоне была измерена на двух станциях в одной и той же точке, но с разницей по времени пять дней. Она менялась от 9,77 до 12,22 г/кг при изменении кондуктометрической солености от 17,72 до 22,11 епс (табл. 1 и 2).

Т а б л и ц а 1

Table 1

Соленость и гидрохимические параметры водной толщи на ст. *Ash-23* Salinity and hydrochemical parameters of the water column at station *Ash-23*

Глубина, м / Depth, m	Соленость / Salinity	H ₂ S, мкМ / H ₂ S, μM	O ₂ , мкМ / O ₂ , μM	Cl, г/кг / Cl, g/kg
6,1	17,729	–	253	9,789
31,3	18,542	–	307	10,235
57,9	18,701	–	288	10,321
83,2	18,939	–	248	10,445
102	19,701	–	91,3	10,858
119	20,398	–	21,0	11,235
122	20,492	–	12,8	–
136	20,763	–	4,0	11,453
149	20,934	0,54	–	11,544
153	20,969	1,32	–	–
167	21,100	4,60	–	11,635
183	21,241	12,8	–	11,728
198	21,357	24,4	–	11,798
301	21,751	74,3	–	12,020
400	21,912	118	–	12,097
500	22,019	150	–	12,171
549	22,071	192	–	12,198
600	22,109	194	–	12,220

Концентрация сульфата менялась на прибрежной станции *Ash-25* от 14,45 ммоль/кг у поверхности до 17,44 ммоль/кг на глубине 601 м, однако максимум сульфатов был обнаружен на глубине 500 м и составил 17,52 ммоль/кг (табл. 2). На ст. 246 максимум концентрации сульфата отмечен в средней части

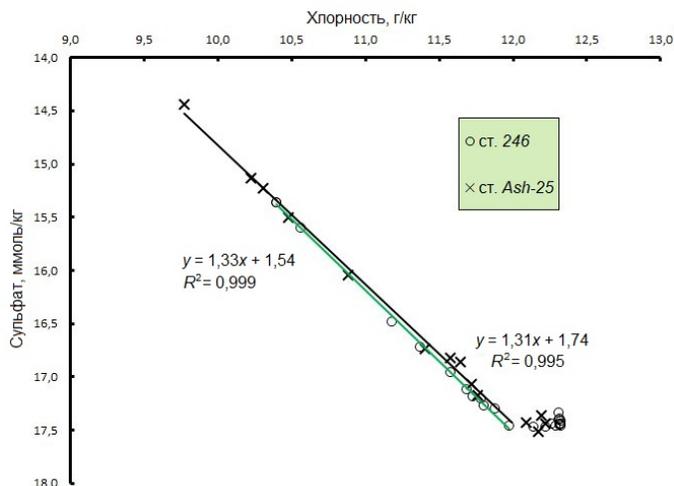
водной толщи на глубинах 200, 400 и 600 м (17,47 ммоль/кг) (табл. 3). Минимум обнаружен на поверхности (15,37 ммоль/кг), у дна концентрация сульфата составила 17,44 ммоль/кг.

Т а б л и ц а 2

Table 2

Соленость и гидрохимические параметры водной толщи на ст. Ash-25
Salinity and hydrochemical parameters of the water column at station Ash-25

Глубина, м / Depth, m	Соленость / Salinity	H ₂ S, мкМ / H ₂ S, μM	O ₂ , мкМ / O ₂ , μM	Cl, г/кг / Cl, g/kg	SO ₄ , ммоль/кг / SO ₄ , mmol/kg	SO ₄ /Cl, г/г / SO ₄ /Cl, g/g
4,0	17,721	–	252,0	9,773	14,45	0,1420
30,1	18,542	–	302,0	10,230	15,14	0,1421
57,6	18,681	–	292,0	10,309	15,24	0,1420
91,4	19,014	–	230,0	10,482	15,51	0,1421
111	19,759	–	82,4	10,884	16,05	0,1416
125	20,445	–	14,3	11,279	–	–
139	20,680	–	6,8	11,408	16,74	0,1410
149	20,837	0,02	–	11,491	–	–
155	20,958	1,19	–	11,576	16,82	0,1396
164	21,045	3,18	–	11,619	–	–
170	21,089	5,30	–	11,649	16,87	0,1391
183	21,229	12,50	–	11,722	17,07	0,1399
200	21,318	19,70	–	11,763	17,18	0,1403
299	21,705	67,20	–	11,992	–	–
399	21,892	121,00	–	12,091	17,43	0,1385
500	22,019	157,00	–	12,173	17,52	0,1383
551	22,065	179,00	–	12,198	17,36	0,1367
601	22,108	193,00	–	12,223	17,44	0,1371



Р и с. 2. Изменение концентрации сульфата в зависимости от хлорности в воде Черного моря для ст. 246 (зеленая линия) и Ash-25 (черная линия). Линейные зависимости показаны для данных с хлорностью менее 12 г/кг

Fig. 2. Change of sulfate concentration depending on chlorinity in the Black Sea waters for stations 246 (green line) and Ash-25 black line). Linear relationships are shown for the data with chlorinity less than 12 g/kg

Зависимость концентрации сульфата от хлорности на обеих станциях носит одинаковый характер. В пробах с хлорностью менее 12 г/кг (глубина до 200 м) поведение сульфата консервативно. Здесь при изменении солености доминируют процессы смешения опресненных поверхностных и соленых глубинных вод. Глубже горизонта 200 м концентрация сульфата не зависит от хлорности и ко дну начинает немного уменьшаться при увеличении хлорности (рис. 2).

Т а б л и ц а 3
T a b l e 3

Соленость и гидрохимические параметры водной толщи на ст. 246
Salinity and hydrochemical parameters of the water column at station 246

Глубина, м / Depth, m	Соленость / Salinity	H ₂ S, мкМ / H ₂ S, μM	O ₂ , мкМ / O ₂ , μM	Cl, г/кг / Cl, g/kg	SO ₄ , ммоль/кг / SO ₄ , mmol/kg	SO ₄ /Cl, г/г / SO ₄ /Cl, g/g
5,2	18,789	–	314	10,396	15,37	0,1420
15,2	18,803	–	305	10,397	15,37	0,1420
30,1	18,858	–	271	10,563	15,60	0,1419
45,1	20,059	–	56,0	11,184	16,48	0,1416
60,1	20,531	–	7,6	11,373	16,72	0,1412
80,1	20,905	–	< 3	11,579	16,96	0,1407
100	21,143	8,7	–	11,687	17,12	0,1407
110	21,240	13,8	–	11,730	17,19	0,1408
120	21,312	18,0	–	11,782	17,20	0,1403
130	21,369	21,3	–	11,802	17,27	0,1406
150	21,484	34,2	–	11,878	17,30	0,1400
200	21,659	54,5	–	11,973	17,47	0,1401
400	21,990	141	–	12,138	17,47	0,1383
600	22,141	216	–	12,224	17,47	0,1373
800	22,240	269	–	12,264	17,45	0,1367
1000	22,285	308	–	12,290	17,46	0,1365
1100	22,299	324	–	12,309	17,40	0,1358
1201	22,308	326	–	12,313	17,34	0,1353
1400	22,320	343	–	12,319	17,45	0,1361
1500	22,323	366	–	12,325	17,46	0,1361
1700	22,329	357	–	12,321	17,40	0,1356
1800	22,331	–	–	12,328	17,41	0,1357
1900	22,331	375	–	12,318	17,44	0,1360
1972	22,332	368	–	12,324	17,44	0,1359

Сульфат-хлорное отношение на обеих станциях на поверхности моря равно 0,1420, что выше, чем в океанской воде (0,1400) [1, 14]. В центре моря

(ст. 246) сульфат-хлорное отношение довольно монотонно уменьшается до глубины 80 м, достигая величины 0,1407 (рис. 3). На глубине 80 м концентрация растворенного кислорода становится менее 3 мкМ, свидетельствуя о субокислительных условиях (табл. 3). Нижняя граница субокислительной зоны находится выше горизонта 100 м, так как концентрация сероводорода на этой глубине достигает 8,7 мкМ. Величина сульфат-хлорного отношения заметно меняется в интервале глубин 80–200 м, образуя минимумы и максимумы (рис. 3), которые нельзя объяснить исключительно погрешностями анализа. Хотя эти отклонения от линейности в распределении сульфата относительно хлорности достаточно малы, они все же больше, чем $2\sigma = 0,0002$. Ниже слоя 80–200 м сульфат-хлорное отношение монотонно убывает до глубины 1200 м, достигая минимального значения для станции 0,1353. Глубже 1200 м величина SO_4/Cl меняется в небольших пределах от 0,1356 до 0,1361. Сульфат-хлорное отношение на станции, расположенной на склоне, до глубины 600 м меняется аналогичным образом: от 0,1420 на глубине 5–91 м до 0,1365 на глубине 551 м (рис. 4). В верхней части анаэробной зоны на глубине 150–200 м заметен локальный дефицит сульфата относительно хлорности (рис. 4 и табл. 2). Концентрация сероводорода меняется в интервале 1,19–19,7 мкМ, а величина SO_4/Cl уменьшается на 0,0019 (0,1410–0,1391). В поле плотности минимум сульфат-хлорного отношения совпадает на обеих станциях и находится в интервале условной плотности 16,3–16,6 кг/м³.

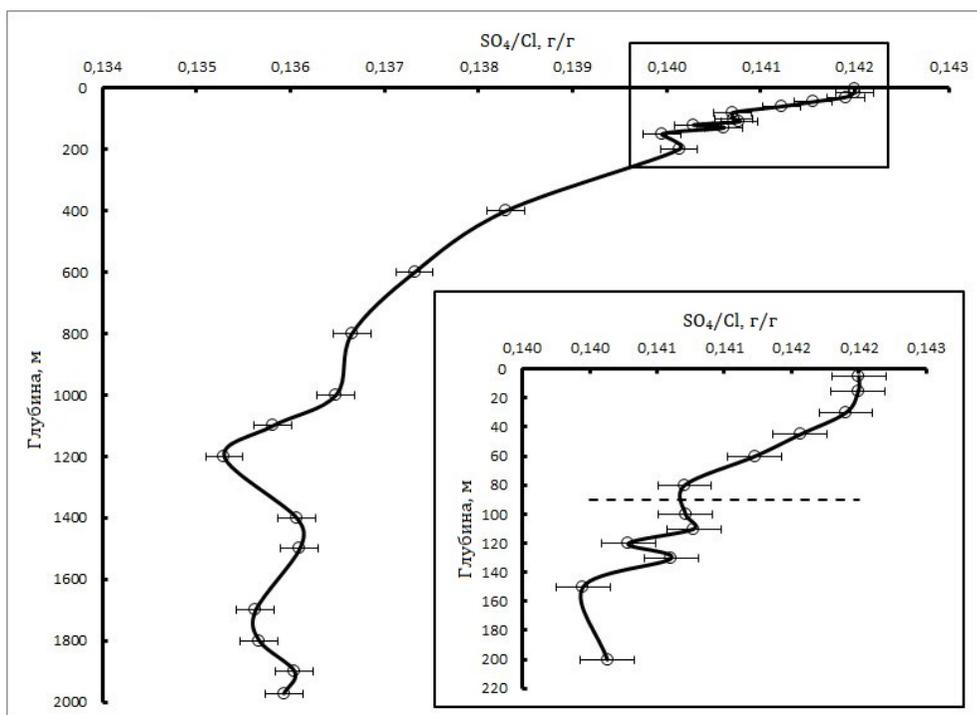
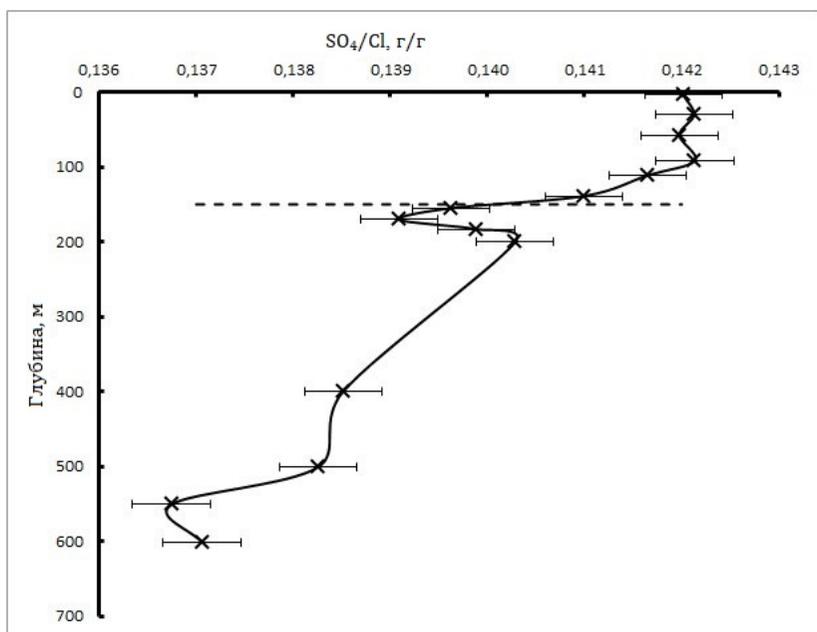


Рис. 3. Изменение величины сульфат-хлорного отношения на ст. 246. Доверительный интервал равен 2σ . Штриховая линия показывает верхнюю границу анаэробной зоны

Fig. 3. Change in the sulfate-chlorinity ratio at station 246. The confidence interval is 2σ . The dotted line shows the upper limit of the anaerobic zone



Р и с. 4. Изменение величины сульфат-хлорного отношения на ст. *Ash-25*. Доверительный интервал равен 2σ . Штриховая линия показывает верхнюю границу анаэробной зоны
F i g. 4. Changes in sulfate-chlorinity ratio at station *Ash-25*. The confidence interval is 2σ . The dotted line shows the upper limit of the anaerobic zone

Обсуждение результатов

В изменении концентрации сульфата в зависимости от хлорности можно выделить две области: линейная зависимость от поверхности с хлорностью ~ 10 г/кг до глубин, на которых величина хлорности достигает 12 г/кг; когда хлорность выше 12 г/кг, концентрация сульфата не зависит от хлорности и убывает с глубиной. Исходя из изотопного состава серы сульфата, причина убыли – процессы сульфатредукции [9, 10]. Линейная зависимость сульфата от хлорности определяет его консервативное поведение. Хотя для каждой станции использовано разное количество образцов, линейное изменение концентрации сульфата (ммоль/кг) в зависимости от хлорности в центре моря выражается уравнением

$$SO_4 = 1,33(\pm 0,02) Cl + 1,54(\pm 0,18), R^2 = 0,999 \text{ для } n = 12,$$

где Cl – хлорность, г/кг.

Для 10 образцов ст. *Ash-25* такое уравнение имеет вид

$$SO_4 = 1,31(\pm 0,03) Cl + 1,74(\pm 0,35), R^2 = 0,995.$$

Для обоих уравнений в скобках приводятся стандартные отклонения соответствующих коэффициентов. Сравнение уравнений показывает, что с учетом приведенных отклонений они не различаются.

Как показали наши исследования и данные работы [6], хлорность линейно меняется во всем интервале кондуктометрической солености в Черном море. Однако хлорный коэффициент для морской воды отличается от принятого для

океана значения 1,80655. Наши данные показывают, что хлорный коэффициент в Черном море равен 1,812 (взято среднее для двух станций *Ash-23* и *Ash-25* с высокими коэффициентами корреляции), что близко к данным работы [6] (1,813). Метод определения хлорности и гравиметрический метод определения сульфата существенно не изменились за десятки лет [1]. Используя данные о хлорности и солености, опубликованные в работах за последние 70 лет, мы проведем анализ вариаций солености и сульфат-хлорного отношения Черного моря во времени, чтобы выяснить их изменение и сравнить его с нашими современными данными.

В работе ¹ приводятся данные о сульфате и сульфат-хлорном отношении, которые были получены авторами в 1952 и 1953 гг. Они указывают среднее относительное стандартное отклонение определения сульфатов, равное 0,16 % для 78 проб в 1952 г. и 0,12 % для 58 проб в 1953 г. Наша точность определения концентрации сульфатов близка к точности данных 50-х гг. Данные о хлорности мы пересчитали на основании концентрации сульфата и приведенного сульфат-хлорного отношения (табл. 4). Результаты работы ¹ осреднены по глубинам, что ухудшает их качество в основном в верхней части водной толщи из-за выпуклости изогалин к поверхности в центральной части моря. Данные 1952 г. показывают, что сульфат-хлорное отношение на поверхности моря достигает величины 0,1416–0,1418 (табл. 4), совпадая с нашими данными. Максимальные величины сульфат-хлорного отношения 1953 г. найдены также на поверхности моря, но они ниже и начинаются с величины 0,1410. Минимальные величины сульфат-хлорного отношения находятся на глубине 1750 м и равны 0,1363 и 0,1368 соответственно в 1952 и 1953 гг. Максимальная концентрация сульфата, обнаруженная на горизонте 1250 м, равна 17,70 ммол/кг, что существенно выше, чем наши данные (17,47 ммол/кг). Однако, по данным 1953 г., концентрация сульфата не превышала 17,56 ммол/кг (глубина 1500 м).

В 1974 г. вышла работа с опубликованными данными о хлорности и концентрации сульфатов на ст. *1486* [6] (см. рис. 1). Пробы были отобраны в 1969 г. Хлорность была получена потенциометрическим титрованием, а сульфаты – гравиметрически в виде BaSO_4 с воспроизводимостью 0,16 % [6]. Хлорность менялась от 9,94 до 12,345 г/кг, максимум концентрации сульфатов, 17,46 ммол/кг, обнаружен на горизонте 1000 м. Сульфат-хлорное отношение в поверхностном слое вод до глубины 100 м менялось в пределах 0,1417–0,1422 г/г, минимум концентрации сульфатов относительно хлорности, 0,1340 г/г, был обнаружен на горизонте 2000 м. С хлорностью ниже 12 г/кг было проанализировано девять образцов, зависимость концентрации сульфатов (ммоль/кг) от хлорности (г/кг) описывается уравнением

$$\text{SO}_4 = 1,31 (\pm 0,04) \text{ Cl} + 1,72 (\pm 0,40),$$

при коэффициенте корреляции $R^2 = 0,995$. Нетрудно видеть, что наклон линейной зависимости полностью совпадает с нашими данными (рис. 2).

¹ Скопинцев Б. А., Губин Ф. А. Некоторые результаты гидрохимических исследований в Черном море в 1952 и 1953 годах // Труды Морского гидрофизического института. Севастополь, 1955. Т. 5. С. 71–98.

Т а б л и ц а 4
Table 4

**Средняя концентрация сульфата и сульфат-хлорное отношение в воде
Черного моря в 1952 и 1953 гг. по данным ¹**
**Average sulfate concentration and sulfate-chlorine ratio in the Black Sea
waters in 1952 and 1953 according to the data ¹**

Глубина, м / Depth, m	Год наблюдения / Year of observation					
	1952			1953		
	SO ₄ /Cl, г/г / SO ₄ /Cl, g/g	SO ₄ , ммоль/кг / SO ₄ , mmol/kg	Cl, г/кг / Cl, g/kg	SO ₄ /Cl, г/г / SO ₄ /Cl, g/g	SO ₄ , ммоль/кг / SO ₄ , mmol/kg	Cl, г/кг / Cl, g/kg
0	0,1418	14,88	10,080	0,1410	14,82	10,097
10	–	14,98	–	–	–	–
15	–	14,97	–	–	–	–
25	0,1416	14,82	10,056	0,1408	14,86	10,138
50	0,1414	15,01	10,200	–	14,91	–
75	–	15,21	–	0,1401	15,67	10,742
100	0,1406	16,10	11,001	0,1402	16,23	11,123
125	–	16,35	–	–	–	–
150	0,1407	16,90	11,541	0,1400	16,92	11,611
200	–	17,27	–	0,1400	17,19	11,792
250	–	17,30	–	–	–	–
300	0,1395	17,45	12,016	0,1392	17,34	11,967
500	0,1386	17,54	12,156	0,1378	17,49	12,193
750	0,1385	17,66	12,249	0,1369	17,49	12,272
1000	0,1377	17,68	12,335	0,1366	17,51	12,316
1250	0,1376	17,70	12,358	0,1366	17,51	12,316
1500	0,1367	17,60	12,365	0,1372	17,56	12,298
1750	0,1363	17,55	12,367	0,1368	17,51	12,297
2000	–	–	–	–	17,48	–

В работах [2, 7] приводятся средние данные о концентрации сульфатов и сульфат-хлорном отношении в воде Черного моря, полученные за период 1985–1989 гг. К сожалению, эти данные получены, начиная с глубины 100 м. Это делает невозможным их сравнение с данными из верхней части водной толщи. Среднее сульфат-хлорное отношение меняется от 0,1409 г/г на глубине 100 м до 0,1369 г/г на глубине 2000 м. Эти результаты близки к нашим и ранее полученным данным. Однако приведенные в этих работах концентрации сульфата на глубине 500 м достигают величины 17,50 ммоль/кг и продолжают

¹ Скопинцев Б. А., Губин Ф. А. Некоторые результаты гидрохимических исследований в Черном море в 1952 и 1953 годах // Труды Морского гидрофизического института. Севастополь, 1955. Т. 5. С. 71–98.

непрерывно расти до горизонта 2000 м, достигая 17,83 ммоль/кг. Ни в одной из ранее приведенных работ, включая наши данные, такие высокие концентрации сульфата в морской воде не отмечены.

Вместе с сульфатом растет хлорность, которая на глубине 1500 м становится равна 12,59 г/кг. Глубже 1250 м хлорность, по данным Б. А. Скопинцева и Ф. А. Губина ¹, меняется в пределах 12,32–12,37; по данным [6], близка к 12,34; по нашим данным, равна 12,33 г/кг. Как видно, за последние 70 лет различия в хлорности глубинных вод Черного моря не превышали 0,05 г/кг и максимальны для данных за 1952 и 1953 гг. ¹. Следовательно, скорее всего, высокая средняя хлорность в 1985–1989 гг. отражает наличие систематической ошибки определения. Можно убедиться в этом, если пересчитать хлорность на кондуктометрическую соленость, используя коэффициент хлорности, равный 1,813, из работы [6], как основанный на большом материале из 122 образцов. Пересчет хлорности на соленость (г/кг) по формуле $S = 1,813 Cl$ в гомогенном придонном конвективном слое на глубине 2000 м для средних данных за 1985–1989 гг. дает в результате значение 22,68, что на 0,35 выше, чем соленость, которая наблюдалась в этом слое в экспедиции 1988 г. на НИС *Knorr* [4]. А она совпадает по времени наблюдения с получением данных в работах [2, 7].

Неоправданно завышены данные о средней концентрации сульфата у этих же авторов. Глубже 500 м концентрация сульфата становится больше 17,65 ммоль/кг и продолжает расти вплоть до 17,99 ммоль/кг на горизонте 1500 м. Максимальная концентрация сульфата была обнаружена в 1952 г. ¹ и составила 17,70 ммоль/кг на горизонте 1250 м (табл. 4). Однако детальные исследования, представленные в этих же работах [2, 7], на ст. 3397 (место отбора – склон, время отбора – май 1988 г.) и 6155 (ноябрь 1989 г.) (см. рис. 1, табл. 5 и 6), показывают, что концентрация сульфата растет пропорционально хлорности в интервале глубин 100–250 м (до значения хлорности 12 г/кг). Без аномальных значений концентрации сульфатов, которые встречены чуть ниже верхней границы анаэробной зоны на ст. 3397 (глубина проб 150–170 м и 350 м), уравнение имеет вид

$$SO_4 = 1,30(\pm 0,03) Cl + 1,82(\pm 0,39) \text{ для } n = 13,$$

а для ст. 6155 –

$$SO_4 = 1,36(\pm 0,07) Cl + 1,01(\pm 0,83) \text{ для } n = 9.$$

То есть в пределах стандартного отклонения наклон этих прямых одинаков для обеих станций и не отличается значительно от данных работы [6] и наших (см. рис. 2). Это хорошо видно на рис. 5, когда данные о хлорности и концентрации сульфатов разных лет нанесены вместе с линейной зависимостью между хлорностью и сульфатом для глубоководной ст. 246. Практически все ранее полученные результаты ниже хлорности 12 г/кг лежат вдоль прямой, исключением являются отдельные горизонты ст. 3397.

¹ Скопинцев Б. А., Губин Ф. А. Некоторые результаты гидрохимических исследований в Черном море в 1952 и 1953 годах // Труды Морского гидрофизического института. Севастополь, 1955. Т. 5. С. 71–98.

Т а б л и ц а 5
Table 5

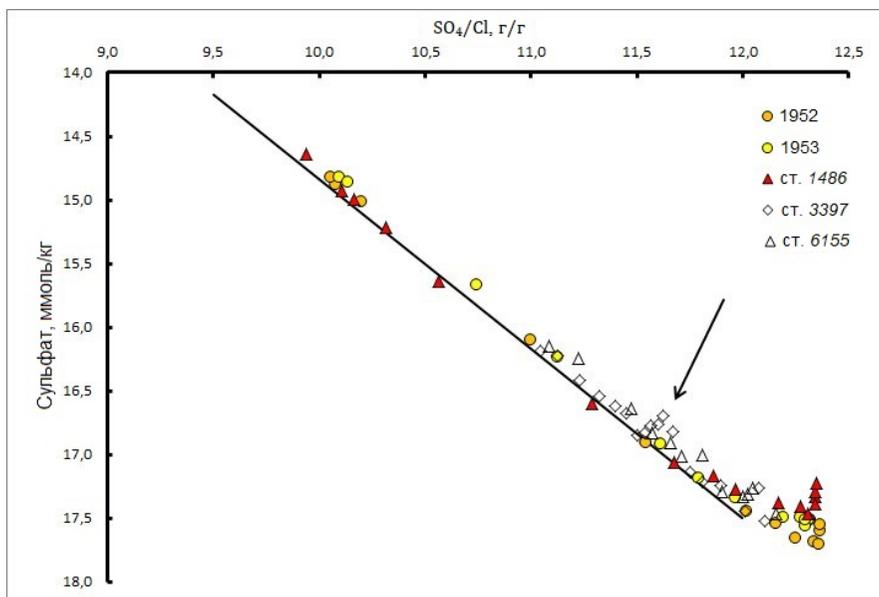
Концентрация сульфата и сульфат-хлорное отношение в воде Черного моря на ст. 3397 по данным [2, 7]
Sulfate concentration and sulfate-chlorine ratio in the Black Sea waters at station 3397 according to the data in [2, 7]

Глубина, м / Depth, m	SO ₄ , ммоль/кг / SO ₄ , mmol/kg	Cl, г/кг / Cl, g/kg	SO ₄ /Cl, г/г / SO ₄ /Cl, g/g	H ₂ S, мкМ / H ₂ S, μM
100	16,18	11,04	0,1408	–
110	16,22	11,12	0,1401	–
120	16,42	11,23	0,1405	–
125	16,55	11,32	0,1404	–
130	16,62	11,40	0,1401	–
135	16,68	11,45	0,1399	–
140	16,85	11,50	0,1407	0,9
145	16,83	11,54	0,1401	2,7
150	16,77	11,56	0,1393	4,5
155	16,76	11,60	0,1388	7,6
160	16,70	11,62	0,1380	10,7
170	16,82	11,67	0,1385	10,7
180	17,14	11,75	0,1401	17,9
200	17,21	11,81	0,1400	25,4
250	17,24	11,90	0,1392	46,4
300	17,44	12,01	0,1395	71,0
350	17,26	12,08	0,1373	107,0
400	17,52	12,11	0,1390	120,0

Т а б л и ц а 6
Table 6

Концентрация сульфата и сульфат-хлорное отношение в воде Черного моря на ст. 6155 по данным [2, 7]
Sulfate concentration and sulfate-chlorine ratio in the Black Sea waters at station 6155 according to the data in [2, 7]

Глубина, м / Depth, m	SO ₄ , ммоль/кг / SO ₄ , mmol/kg	Cl, г/кг / Cl, g/kg	SO ₄ /Cl, г/г / SO ₄ /Cl, g/g	H ₂ S, мкМ / H ₂ S, μM
100	16,15	11,09	0,1399	–
110	16,24	11,22	0,1390	–
130	16,64	11,48	0,1393	–
140	16,83	11,57	0,1397	2,2
150	16,91	11,66	0,1393	8,0
160	17,01	11,71	0,1396	15,2
180	17,00	11,81	0,1383	25,0
220	17,29	11,90	0,1396	39,7
250	17,33	12,00	0,1387	57,1
280	17,31	12,03	0,1383	74,6
300	17,26	12,05	0,1376	90,6
400	17,46	12,15	0,1380	122,0



Р и с. 5. Изменение концентрации сульфата в зависимости от хлорности в воде Черного моря по данным 1952 и 1953 гг.¹, 1969 г. (ст. 1486 [6]), 1985–1989 гг. (ст. 3397, 6155 [2, 7]). Линия – зависимость концентрации сульфата от хлорности, по нашим данным, для ст. 246, стрелка – anomalously low values of sulfate concentration at station 3397

F i g. 5. Change of sulfate concentration depending on chlorinity in the Black Sea waters according to the data obtained in 1952 and 1953¹, 1969 (station 1486 [6]) and in 1985–1989 (stations 3397, 6155 [2, 7]). The line is the dependence of sulfate concentration on chlorinity according to our data for station 246; the arrow is the anomalously low values of sulfate concentration at station 3397

Аномально низкие концентрации сульфата относительно хлорности в области их линейной зависимости получены на ст. 3397 при концентрациях сероводорода от 4,5 до 10,7 мкМ (табл. 5 и рис. 5) [2, 7]. Данные для четырех горизонтов в интервале глубин 150–170 м оказались ниже расчетных, исходя из линейной зависимости между хлорностью и концентрацией сульфатов. Дефицит сульфата относительно солености был представлен также в работе [11]. Он был выявлен в верхней части анаэробной зоны (условная плотность 16,3–16,6). Однако, как показали повторные два измерения через несколько дней на той же станции, этот дефицит сульфата просуществовал менее двух дней. Наши данные в этой работе на станциях на склоне и в центральной части моря также демонстрируют повышенную изменчивость сульфат-хлорного отношения в области появления сероводорода и до глубины ~ 200 м (рис. 3 и 4). Эти вариации SO₄/Cl в воде верхней части анаэробной зоны совпадают по условной плотности с максимумом массы бактериопланктона, скорости фиксации CO₂ и скорости редукции сульфата [15]. Здесь также часто присутствует локальный максимум взвешенного органического вещества [16]. Дефицит сульфата относительно хлорности может быть следствием его восстановления.

¹ Скопинцев Б. А., Губин Ф. А. Некоторые результаты гидрохимических исследований в Черном море в 1952 и 1953 годах // Труды Морского гидрофизического института. Севастополь, 1955. Т. 5. С. 71–98.

Единственным источником соли в Черном море является нижнебосфорское течение. Водный баланс Черного моря определяется суммой ежегодного притока нижнебосфорского течения, речного стока и метеорных вод, расходная часть баланса состоит из испарения и оттока вод с верхнебосфорским течением в Мраморное море. Средний объем нижнебосфорского течения с соленостью вод 35–37 меньше в два раза объема верхнебосфорского течения с соленостью ~17 [5, 17]. Несмотря на заметные вариации климатических условий, документированных в работе [3] за 1923–1985 гг., влияющих на сток рек, количество осадков и испарение, отношение хлорности и солености (1,813) не меняется в течение 90 лет, исходя из данных 1931 г., которые упоминает в своей работе С. В. Бруевич¹. Сульфат-хлорное отношение в воде Черного моря по данным 1952–1953, 1969, 1985–1989 гг. снижается с глубиной от 0,142 до 0,136 г/г и также стабильно последние 70 лет. Тангенс угла наклона линейной зависимости концентрации сульфата от хлорности близок к 1,33 (см. рис. 2) и характерен для консервативного распределения сульфата до глубины, где хлорность достигает величины 12 г/кг. Дефицит сульфата относительно хлорности, возрастающий в придонных водах, не является следствием увеличения скорости сульфатредукции, а обуславливается низкой скоростью обновления придонного слоя воды. Обновление вод придонного слоя может происходить только с привлечением более плотных (более соленых) вод нижнебосфорского течения. Это хорошо демонстрирует модель смешения вод холодного промежуточного слоя, придонного слоя и модифицированных на шельфе вод Средиземного моря [10]. Балансовая модель, построенная на основании изотопного состава серы сульфата, его концентрации и солености, показывает, что доля средиземноморских вод быстро уменьшается с глубиной до 11 % на глубине 1000 м [10]. Низкая доля вод Средиземного моря с близким к океанскому сульфат-хлорным отношением, видимо, не позволяет скомпенсировать дефицит сульфата, образовавшийся в результате его восстановления до сероводорода.

Вариации сульфат-хлорного отношения в области ниже появления сероводорода в воде с условной плотностью 16,3–16,6 кг/м³ связаны с процессами сульфатредукции в верхней части анаэробной зоны. Но на формирование неустойчивого минимума сульфат-хлорного отношения в этой области, очевидно, оказывает сильное влияние динамика водных масс и окисление сероводорода как дополнительный источник сульфата.

Заключение

Исследование сульфат-хлорного отношения на станциях на континентальном склоне и в центральной части моря показало отсутствие значимых различий в поведении концентрации сульфата и хлорности. До величины хлорности 12 г/кг распределение концентрации сульфата относительно хлорности имеет консервативный характер, который не меняется на протяжении 70 лет наблюдений. Консервативность изменения концентрации сульфата относительно хлорности нарушается в субокислительном слое и в верхней части анаэробной

¹ Бруевич С. В. Химия и биологическая продуктивность Черного моря // Труды Института океанологии АН СССР. М., 1953. Т. 7. С. 11–56.

толщи в интервале условной плотности 16,3–16,6, временами демонстрируя дефицит сульфата, который совпадает с увеличением массы бактериопланктона и скорости сульфатредукции. Ниже величины хлорности 12 г/кг в воде Черного моря концентрация сульфата не зависит от хлорности и на фоне увеличения хлорности ко дну наблюдается снижение концентрации сульфата. Причина снижения концентрации сульфата в этой области – процессы сульфатредукции, в результате которых меняется изотопный состав серы сульфата от +21 на поверхности моря до +23 ‰. Сульфат-хлорное отношение снижается в воде Черного моря от 0,1420 на поверхности до 0,134–0,136 г/г в придонной части моря. Сравнение данных о хлорности и концентрации сульфата за последние 70 лет показывает, что в пределах точности проведенных анализов хлорность и концентрация сульфатов остаются постоянными, отражая стационарность системы Черного моря за этот период.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kremling K.* Determinations of the major constituents // *Methods of Seawater Analysis* / Eds. K. Grasshoff, K. Kremling, M. Ehrhardt. Third, Completely Revised and Extended Edition. Weinheim, New York : Wiley-VCH, 1999. Chapter 11. P. 229–251. <https://doi.org/10.1002/9783527613984.ch11>
2. *Безбородов А. А., Еремеев В. Н.* Черное море. Зона взаимодействия аэробных и анаэробных вод. Севастополь : МГИ, 1993. 299 с.
3. Гидрометеорология и гидрохимия морей СССР. Т. IV. Черное море. Вып. 1. Гидрометеорологические условия. СПб.: Гидрометеониздат, 1991. 428 с.
4. *Murray J. W., Top Z., Özsoy E.* Hydrographic properties and ventilation of the Black Sea // *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers*. 1991. Vol. 38, Suppl. 2. P. S663–S689. [https://doi.org/10.1016/S0198-0149\(10\)80003-2](https://doi.org/10.1016/S0198-0149(10)80003-2)
5. *Иванов В. А., Белокопытов В. Н.* Океанография Черного моря. Севастополь : МГИ, 2011. 212 с.
6. *Kremling K.* Relation between chlorinity and conductometric salinity in Black Sea water // *The Black Sea – geology, chemistry, and biology*. Tulsa : The American Association of Petroleum Geologists, 1974. P. 151–154. <https://doi.org/10.1306/M20377C44>
7. *Еремеев В. Н., Безбородов А. А.* Сероводород в глубоководной части Черного моря: происхождение, распределение, источники и стоки // *Гидрофизические и гидрохимические исследования Черного моря*. Севастополь : МГИ, 1992. С. 31–57.
8. *Sweeney R. E., Kaplan I. R.* Stable isotope composition of dissolved sulfate and hydrogen sulfide in the Black Sea // *Marine Chemistry*. 1980. Vol. 9, iss. 2. P. 145–152. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(80\)90064-X](https://doi.org/10.1016/0304-4203(80)90064-X)
9. Stable isotope evidence for the Bottom Convective Layer homogeneity in the Black Sea / A. V. Dubinin [et al.] // *Geochemical Transactions*. 2014. Vol. 15. Article 3. <https://doi.org/10.1186/1467-4866-15-3>
10. Вентиляция анаэробной зоны Черного моря по данным изотопного состава серы сульфата / А. В. Дубинин [и др.] // *Доклады Академии наук*. 2017. Т. 475, № 4. С. 428–434. doi:10.7868/S0869565217220157
11. Изотопы серы в верхней части анаэробной зоны Черного моря / А. В. Дубинин [и др.] // *Океанология*. 2017. Т. 57, № 6. С. 885–893. doi:10.7868/S0030157417060041
12. *Современные методы гидрохимических исследований океана*. М. : ИО АН СССР, 1992. 200 с.
13. Определение восстановленных форм серы в анаэробной зоне Черного моря: сравнение методов спектрофотометрии и иодометрии / А. В. Дубинин [и др.] // *Океанология*. 2012. Т. 52, № 2. С. 200–209.

14. *Morris A. W., Riley J. P.* The bromide/chlorinity and sulphate/chlorinity ratio in sea water // *Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts*. 1966. Vol. 13, iss. 4. P. 699–705. [https://doi.org/10.1016/0011-7471\(66\)90601-2](https://doi.org/10.1016/0011-7471(66)90601-2)
15. *Pimenov N. V., Neretin L. V.* Composition and activities of microbial communities involved in carbon, sulfur, nitrogen and manganese cycling in the oxic/anoxic interface of the Black Sea // *Past and Present Water Column Anoxia*. Dordrecht : Springer, 2006. P. 501–521. (Nato Science Series: IV: Earth and Environmental Sciences ; vol. 64). https://doi.org/10.1007/1-4020-4297-3_19
16. Microbial ecology of the stratified water column of the Black Sea as revealed by a comprehensive biomarker study / S. G. Wakeham [et al.] // *Organic Geochemistry*. 2007. Vol. 38, iss. 12. P. 2070–2097. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2007.08.003>
17. *Дубинин А. В., Дубинина Е. О.* Изотопный состав кислорода и водорода вод Черного моря как отражение динамики водных масс // *Океанология*. 2014. Т. 54, № 6. С. 763–780. doi:10.7868/S0030157414050037

Сведения об авторах:

Дубинин Александр Владимирович, главный научный сотрудник лаборатории геохимии, Институт океанологии им. П. П. Ширшова РАН (117997, Россия, г. Москва, Нахимовский проспект, д. 36), доктор химических наук, **ResearcherID: F-9008-2014**, e-mail: dubinin_av@mail.ru

Римская-Корсакова Мария Николаевна, старший научный сотрудник лаборатории геохимии, Институт океанологии им. П. П. Ширшова РАН (117997, Россия, г. Москва, Нахимовский проспект, д. 36), кандидат химических наук, **ResearcherID: S-2127-2016**, korsakova@ocean.ru

Семилова Любовь Сергеевна, младший научный сотрудник лаборатории геохимии, Институт океанологии им. П. П. Ширшова РАН (117997, Россия, г. Москва, Нахимовский проспект, д. 36), semilova.luybov@mail.ru