

## СОДЕРЖАНИЕ СЕРОВОДОРОДА, ФОСФАТОВ И КРЕМНЕКИСЛОТЫ В ПРИДОННЫХ ВОДАХ ЧЕРНОГО МОРЯ НАД ГРЯЗЕВЫМИ ВУЛКАНАМИ

*Обсуждаются данные по вертикальному распределению сероводорода, фосфатов и кремнекислоты в тридцатиметровом придонном слое вод Черного моря в районах проявления грязевого вулканизма, полученные в 2004–2005 гг. в 61-м и 62-м рейсах НИС “Профессор Водяницкий”. Ни для фосфатов, ни для кремнекислоты не удалось обнаружить тенденцию повышения концентраций по мере приближения ко дну, тогда как для сероводорода такая тенденция в некоторых случаях была зафиксирована. Градиент повышения концентрации сероводорода в районе действующего вулкана Митин, оцениваемый в  $1,0 \text{ мкмоль м}^{-1}$ , оказался примерно на порядок выше, чем в других районах Черного моря.*

**Введение.** Современное состояние анаэробной зоны в Черном море и прогноз возможного изменения её состояния невозможен без понимания того, какие источники сероводорода здесь существуют. Этот вопрос на протяжении многих лет является дискуссионным. Общепринятым в настоящее время считается образование основной части сероводорода вследствие чисто химических процессов сульфатредукции [1, 10, 11], сущность которых состоит в участии в качестве окислителя кислорода сульфатной группы в отсутствие растворенного кислорода. Рассматривалась также возможность образования сероводорода в результате жизнедеятельности сульфатредуцирующих бактерий. В то же время, гипотеза образования сероводорода в иловых осадках была отвергнута на основании существования в абиссальных областях более низких концентраций сероводорода в иловых осадках по сравнению с прилегающему к ним горизонту воды [1, 10, 11].

Некоторые исследователи считают, что происхождение значительной части сероводорода в Черном море связано с эндогенными процессами [3, 8]. Одна из таких гипотез, а именно поступление сероводорода с ювенильными водами не получила, однако, экспериментального подтверждения в 51-м рейсе НИС “Михаил Ломоносов”. Аномально высокого содержания сероводорода или резкого снижения его концентрации на профиле от придонной воды к вышерасположенным горизонтам в районах разгрузки ювенильных вод обнаружено не было [4, 12]. Не обнаружив доказательств поступления сероводорода со дна в воду в момент проведения работ, авторы, тем не менее, видят причины в том, что наличие эндогенных источников крайне сложно

© Е. Ф. Шнюков<sup>1</sup>, Ю. Н. Горячкин<sup>2</sup>, С. И. Кондратьев<sup>2</sup>:

<sup>1</sup> Отделение морской геологии и осадочного рудообразования НАНУ.

<sup>2</sup> Морской гидрофизический институт НАНУ.

обнаружить или из-за цикличности их действия, или из-за ограниченности исследованной площади [4]. В качестве косвенных доказательств эндогенного поступления сероводорода приводятся аномально высокие концентрации элементов железо-марганцевой группы в поверхностных отложениях на северо-западном и керченско-таманском шельфах [6].

Гипотеза о возможном поступлении сероводорода в результате грязе-вулканических процессов на дне моря впервые была высказана в [13]. Экспериментальная проверка этой гипотезы была сделана в ходе 61-го и 62-го экспедиционных рейсов НИС “Профессор Водяницкий” в 2004–2005 гг. Целью данной статьи является анализ полученных натуральных данных о содержании биогенных элементов и сероводорода в придонных водах Черного моря в районе известных грязевых вулканов.

**Методика работ.** Разрабатывая методику отбора проб, мы, прежде всего, исходили из предположения о возможном повышенном содержании некоторых гидрохимических компонентов в непосредственной близости от кратера вулкана. Опираясь на технические возможности и опыт предыдущих исследований, в качестве исследуемых компонентов нами были выбраны кроме сероводорода также фосфаты и кремнекислота. Однако, принимая во внимание результаты работ, в которых отбиралась только одна придонная проба в 5–20 м от дна [4,12], мы не могли рассчитывать только на обнаружение значительно более высоких весовых концентраций данных компонентов (и в частности сероводорода) в местах вулканической деятельности. Для оценки поступления сероводорода из 20-метрового придонного горизонта было выбрано значение градиента концентрации сероводорода, в связи с чем была использована следующая схема работ. Отбор проб проводился кассетой из 16 однолитровых батометров, размещенной на STD-зонде разработки Морского гидрофизического института НАН Украины. Зонд был оборудован датчиком касания дна, что позволяло отбирать придонную пробу в непосредственной (2–5 м) близости от дна. Далее пробы отбирались на 5, 10 и 20 м выше придонной. Для исключения возможных технических ошибок, отбор проб каждого горизонта осуществлялся тремя батометрами, с последующим контролем воспроизводимости результатов.

Для определения содержания сероводорода в анаэробной зоне был выбран иодометрический способ, в котором предусматривается оценка фонового содержания иодопотребляющих соединений. Согласно предложенной МГИ методике [5], отбор фоновой пробы проводили двумя-тремя батометрами на каждой гидрохимической станции на изопикне  $\delta_t = 15,9$ . Выбор такого горизонта связан с тем, что эта изопикна располагается в непосредственной близости от анаэробной зоны, однако вода на этом горизонте еще не содержит сероводорода.

Фоновые пробы были использованы также для дополнительной проверки качества работы батометров и контроля значений получаемых аналитических данных. Из результатов предыдущих экспедиций надежно известно, что содержание фосфатов на изопикне  $\delta_t = 15,9$  не должно превышать 2 мкмоль, а концентрация кремнекислоты должна находиться в пределах 50–60 мкмоль, как это следует из вертикального распределения этих компо-

нентов [5]. В итоге было выполнен анализ 11 фоновых проб в различных участках Черного моря, в которых концентрации фосфатов находились в пределах 0,04–1,4 мкмоль, кремнекислоты — в пределах 50–54 мкмоль, что позволяет оценить полученные величины концентраций для глубоководной части моря как надежные.

Аналитические определения сероводорода, фосфатов и кремнекислоты проводились в соответствии с методикой [9], которая предусматривала продувание всех проб на фосфаты и кремнекислоту током аргона в течение 10 минут для избавления от мешающего влияния сероводорода. Отсутствие сероводорода в продутой аргоном пробе контролировалось органолептически.

**Обсуждение результатов.** Данные о содержании сероводорода, фосфатов и кремнекислоты в придонных водах в непосредственной близости от дна для десяти глубоководных станций, выполненных в 2004 г., приведены в табл. 1. Как следует из приведенных данных, ни для фосфатов, ни для кремнекислоты не удалось установить тенденцию повышения концентраций по мере приближения ко дну. Концентрации фосфатов для четырех придонных горизонтов отличались максимум на 0,2 мкмоль, что укладывается в 3% -ную точность методики определения. Для кремнекислоты разброс по абсолютным значениям был заметно выше — до 15 мкмоль, однако для измерявшихся величин в 200–300 мкмоль это составляет менее 1%, что также находится в пределах точности методики. Неизменное содержание фосфатов и кремнекислоты в прилегающей ко дну двадцатиметровой толще вод лишь подчеркивает высокое качество проведенных нами аналитических работ.

Сравнение полученных данных с массивом, приведенном в [14], показало, что наблюдаемые нами концентрации сероводорода попадают в пределы средних многолетних значений, так же как это было по данным [4] для районов выхода ювенильных вод. То есть не приходится говорить о том, что в районе исследованных грязевых вулканов содержание сероводорода значительно выше, чем в иных районах Черного моря на тех же изопикнах.

Вертикальный профиль сероводорода в случае его поступления с продуктами грязевулканической деятельности должен принципиально отличаться от вертикальных профилей кремнекислоты и фосфатов. Иначе говоря, мольное соотношение сероводород/кремнекислота и сероводород/фосфаты в местах деятельности подводных вулканов должны отличаться от таковых для остальной акватории моря. Анализ полученных величин (рис. 1) и их сравнение с аналогичными расчетами для 4-го рейса НИС “Киев” [7] показало отсутствие существенных различий по глубине в мольном соотношении  $H_2S/SiO_3^{2-}$  и  $H_2S/PO_4^{3-}$  и таким образом подтверждает отсутствие сероводородных источников большой мощности.

Анализ вертикального распределения изученных характеристик показал: содержание кремнекислоты и фосфатов в придонном слое вод оставалось неизменным, тогда как для сероводорода на некоторых станциях наблюдался заметный вертикальный градиент. Величина этого градиента и была использована для оценки аномалий вертикального распределения сероводорода в районе известных грязевых вулканов.

Таблица 1

Содержание сероводорода, фосфатов и кремнекислоты в придонных водах Черного моря в районе грязевых вулканов

Номер станции Координаты	Глубина, м	$\delta_t$	Сероводород, мкмоль	Фосфаты, мкмоль	Кремнекислота, мкмоль
5779 44,41 <sup>0</sup> N 32,98 <sup>0</sup> E	1995	17,2056	366	7,8	302
	2005	17,2053	366	7,8	304
	2015	17,2052	368	7,9	307
	2020	17,2051	367	7,8	304
5781 44,31 <sup>0</sup> N 35,05 <sup>0</sup> E	1370	17,2083	341	7,6	293
	1385	17,2084	340	7,6	286
	1395	17,2087	340	7,6	295
	1420	17,2088	346	7,6	299
5783-1 44,63 <sup>0</sup> N 36,02 <sup>0</sup> E	633	17,0899	214	6,5	216
	643	17,0959	222	6,6	220
	653	17,1097	226,5	6,7	231
	658	17,1125	234	6,7	230
5783-2 44,63 <sup>0</sup> N 36,01 <sup>0</sup> E	626	17,0899	226	6,6	223
	646	17,0978	230	6,6	224
	656	17,104	233,5	6,7	230
	661	17,1101	237	6,7	230
5784 44,68 <sup>0</sup> N 36,01 <sup>0</sup> E	560	17,0383	195,3	6,3	205
	579	17,0534	202,5	6,4	208
	590	17,0617	207	6,4	214
	595	17,0651	210	6,4	214
5785 44,63 <sup>0</sup> N 36,06 <sup>0</sup> E	681	17,0974	240	6,7	226
	701	17,1061	248	6,8	233
	711	17,1076	248	6,8	233
	718	17,1121	249,5	6,8	232
5786 44,59 <sup>0</sup> N 36,01 <sup>0</sup> E	782	17,1413	273	6,9	243
	803	17,1506	277	7,1	255
	814	17,155	280	7,1	258
	819	17,1561	281	7,1	256
5787 44,64 <sup>0</sup> N 35,98 <sup>0</sup> E	807	17,1466	280,5	7	253
	827	17,1519	285	7,1	252
	837	17,1548	289	7,1	257
	842	17,1567	292	7,2	253
5795 44,56 <sup>0</sup> N 31,73 <sup>0</sup> E	770	17,1363	270	6,8	245
	781	17,1371	270	6,8	246
	792	17,1381	269	6,9	254
	797	17,1443	271	6,9	250
5799 44,41 <sup>0</sup> N 32,98 <sup>0</sup> E	1685	17,2094	367	7,7	300
	1696	17,2086	368	7,8	306
	1704	17,2092	366	7,8	309
	1711	17,2091	366	7,8	306

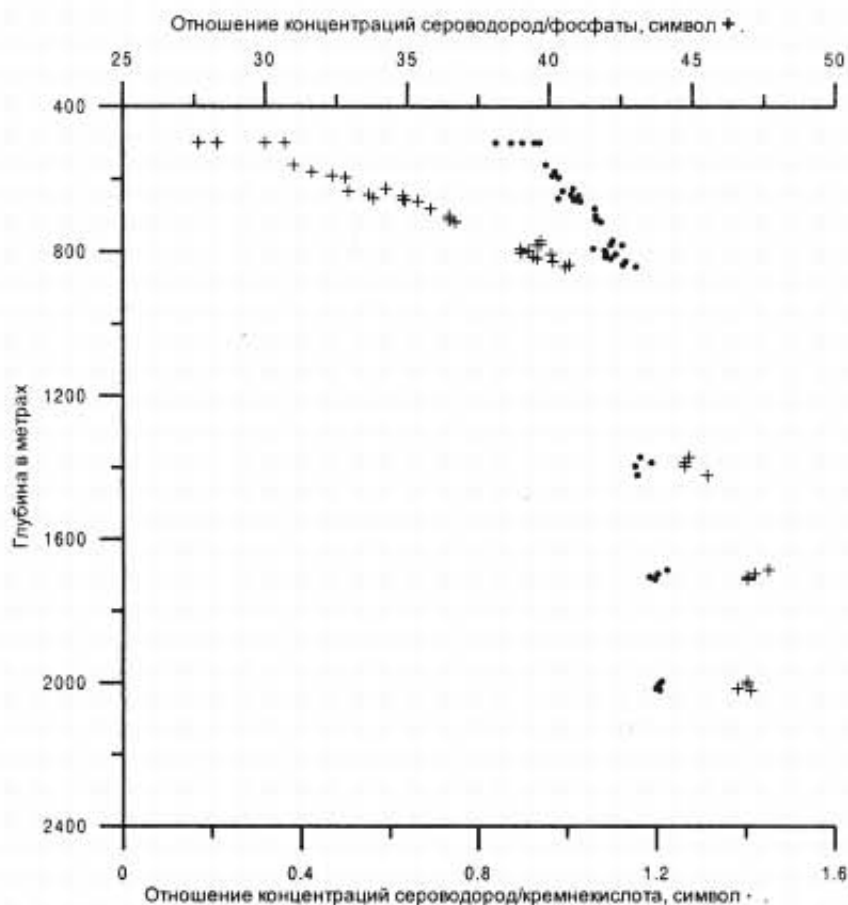


Рис. 1. Мольное соотношение концентраций:

- сероводород/кремнекислота;
- + сероводород/фосфаты.

Исследования 2004 г. в районе вулкана “Двуреченский” (44.19° N; 35.03° E) не выявили увеличения концентрации сероводорода в придонном слое, она была в пределах фоновых среднесуточных величин. Это можно объяснить прежде всего тем, что вулкан “Двуреченский” давно не проявлял заметной активности, что подтверждено 61-м и 62-м рейсов НИС “Профессор Водяницкий”.

В июле 2005 г. гидрохимические зондирования были выполнены в районах трех грязевых вулканов. Учитывая результаты 2004 г., наши основные усилия были направлены на определение содержания сероводорода; работы по определению фосфатов и кремнекислоты не проводились.

В районе грязевого вулкана “Водяницкий”, расположенного над материковым склоном (44.35° N; 31.44° E), каких-либо аномалий в вертикальном распределении сероводорода обнаружено не было. В отобранных с глубин 750 м, 745 м и 738 м пробах (глубина дна 752 м) концентрация сероводорода составляла 264 мкмоль, чуть выше, на горизонте 731 м, содержание сероводорода незначительно уменьшалась до 262 мкмоль. Зафиксированные нами концентрации соответствовали среднеклиматическим значениям для этих глубин, чего, собственно, и следовало ожидать, поскольку в период проведения исследований вулкан активности не проявлял.

Пробы в районе расположения грязевого вулкана “Одесса” (44.23° N; 35.10° E), отобранные на глубинах 1710 м, 1705 м, 1700 м и 1689 м (зонд не дошел до дна приблизительно 40 метров), показали относительно равномерное увеличение концентрации сероводорода от 362 мкмоль до 373 мкмоль. Такие концентрации соответствуют среднемноголетним, а также данным, полученным в ходе рейса НИС “Кюгг” в 2003 году [14]. Вместе с тем, обнаруженный нами над этим вулканом средний вертикальный градиент концентрации сероводорода составлял  $0,4 \text{ мкмоль/м}^{-1}$ , что значительно больше  $0,1 \text{ мкмоль/м}^{-1}$ , рассчитанных по данным [14].

Наиболее интересные результаты были получены нами на самом крупном из открытых в 2004 году грязевом вулкане Митин. Газовыделяющее жерло вулкана имеет форму овала, вытянутого в широтном направлении примерно на 90 м. По данным акустических измерений над ним наблюдалось мощное газовое облако, верхняя граница которого достигала субкислородного (т. е. уже не содержащего сероводорода) слоя. На эхограмме была заметна полосчатость, обусловленная сносом струй газа течением, а также отмечались признаки прерывистости газовыделения. Отметим, что район морского дна, в котором расположен вулкан Митин, прилегает к керченско-таманской грязевулканической провинции на суше и, скорее всего, является ее частью, а в грязевых вулканах Керченского полуострова присутствуют, как правило, сероводородные источники [13].

Здесь в 2004 г. было выполнено 6 гидролого-гидрохимических станций, из которых две располагались в непосредственной близости от жерла вулкана, однако нам так и не удалось опустить зонд непосредственно в зону газовыделения. Четыре других станции, которые были приняты за “фоновые”, образовывали вокруг вулкана прямоугольник с удалением от центра примерно на 5,5 км по широте и 3,1 км по долготе (рис. 2).

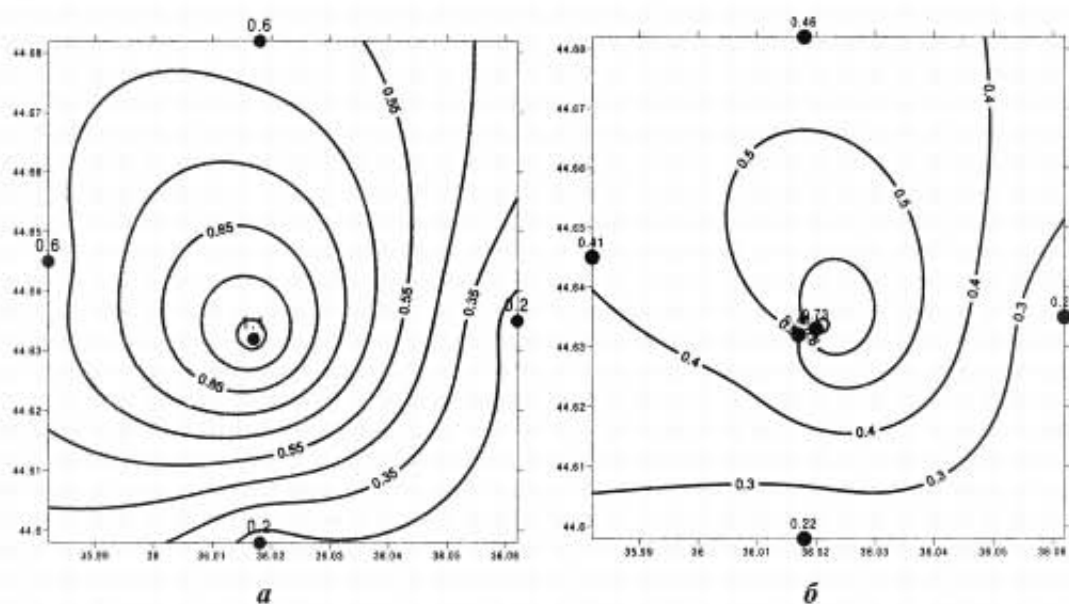


Рис. 2. Пространственное распределение градиентов концентрации сероводорода в районе вулкана Митин в слоях:

*a* — дно 5 метров от дна; *b* — дно 35 метров от дна.

• станции.

Как это было для всех изученных районов, мольные концентрации сероводорода в районе вулкана Митин не превышали средних многолетних значений для аналогичных глубин. Однако величина градиента концентрации сероводорода в 5-метровом придонном слое на центральных станциях, составлявшая в среднем около  $1,0 \text{ мкмоль} \cdot \text{м}^{-1}$ , более чем на порядок превышала уже упоминавшиеся средние значения  $0,1 \text{ мкмоль} \cdot \text{м}^{-1}$  для этих глубин. На станциях, удаленных от жерла вулкана, величина градиента в пятиметровом придонном слое составляла  $0,2 \text{ мкмоль} \cdot \text{м}^{-1}$  в юго-восточной части полигона и  $0,6 \text{ мкмоль} \cdot \text{м}^{-1}$  в северо-западной (см. рис. 2).

Повышенные градиенты концентрации сероводорода наблюдались не только в прилегающем ко дну пятиметровом слое, но и на более высоких горизонтах. В слое 5–15 метров от дна максимальные градиенты (до  $0,4 \text{ мкмоль} \cdot \text{м}^{-1}$ ) отмечались в северо-западной части полигона, а в слое 15–35 м — в северо-восточной с примерно такими же значениями максимальной величины. Такое распределение градиентов в пространстве предположительно можно связать с характером преобладающих течений, направленных здесь на северо-запад.

В общую картину вертикального распределения сероводорода в придонных водах наиболее значительный вклад вносит градиент в непосредственно прилегающем ко дну слое вод. Именно благодаря ему достаточно заметно выражены повышенные значения градиентов концентрации сероводорода в интегральном слое дно — 35 метров над жерлом вулкана. Эта особенность должна быть принята во внимание при дальнейших исследованиях содержания сероводорода в зонах грязевого вулканизма.

В 2005 г. данные меридионального разреза, выполненного в тех же координатах, не подтвердили, однако, обнаруженных в 2004 г. повышенных вертикальных градиентов концентраций сероводорода в придонном слое над вулканом. Концентрации сероводорода по вертикали практически не изменялись или изменялись в небольших пределах (рис. 3). Наиболее вероятной причиной этого является значительно меньшая активность газовыделения в 2005 г. по сравнению с 2004 г., которая была определена по данным эхолотирования.

В то же время концентрация сероводорода на ближайшей к жерлу вулкана станции была в 2005 г. на  $10 \text{ мкмоль}$  больше, чем на тех же горизонтах в 2004 году (см. рис. 3). Одновременно с этим наблюдались меньшие, чем в 2004 г. (на величину  $10\text{--}15 \text{ мкмоль}$ ) концентрации сероводорода на северной “фоновой” станции, тогда как на южной, расположенной глубже по материковому склону, содержание сероводорода осталось неизменным.

Принимая во внимание, что вертикальное распределение сероводорода на глубинах 500–800 метров описывается линейным уравнением [2], значения концентраций сероводорода для разреза из трех станций 2005 г. на графиках вертикального распределения должны лежать на прямой линии. Однако, для центральной станции, как для распределения сероводорода по глубине, так и для зависимости концентрации сероводорода от величины плотности морской воды наблюдается повышенное содержание сероводорода (см. рис. 3).

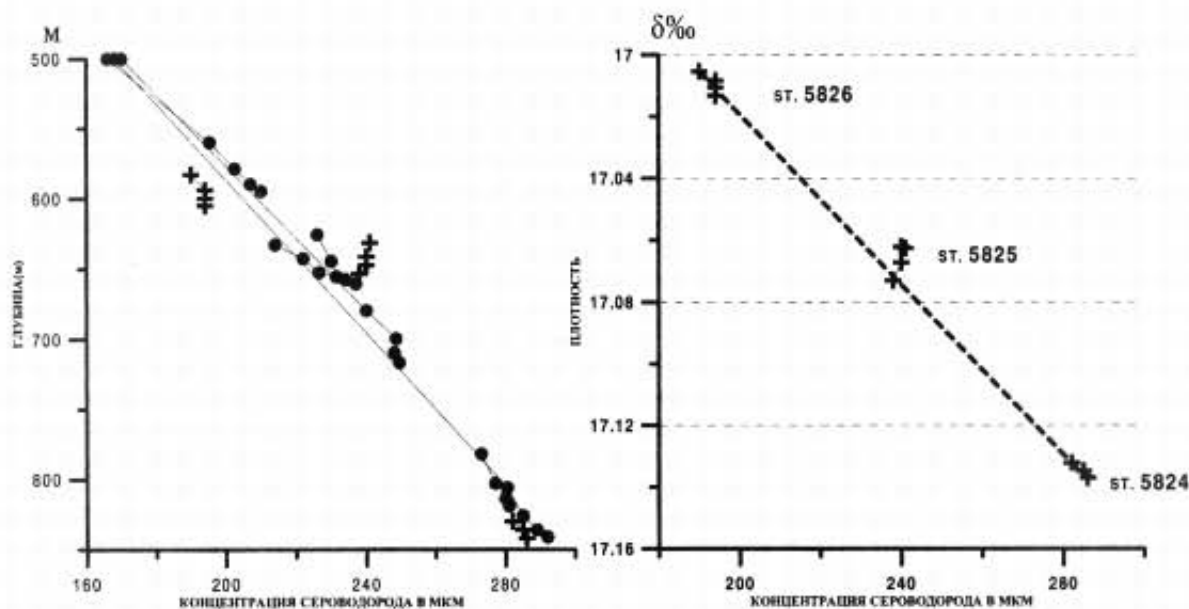


Рис. 3. Вертикальное распределение концентраций сероводорода в районе вулкана Митин:  
 + станции, выполненные в 2005 г.  
 • станции, выполненные 2004 г.

Можно предположить, что повышенная в 2005 г. концентрация сероводорода в непосредственной близости от вулкана Митин, фоновое содержание в районе к югу от вулкана и пониженное содержание к северу от него связаны как с интенсивностью деятельности вулкана, так и с направлением придонных течений в этом районе. В 2004 г. газовых выделений вулкана было достаточно, чтобы обеспечить повышенную по сравнению с 2005 г. концентрацию сероводорода к северо-западу от вулкана, годом позже они обусловили повышенную концентрацию только непосредственно над жерлом.

Результаты проведенных нами исследований однозначно показывают, что в районе газовых выделений вулканов имеются аномалии в распределении концентраций сероводорода, которые проявляются как в увеличении вертикальных градиентов концентрации, так и в повышенных значениях весовых концентраций. На “фоновых” станциях при больших глубинах аномалии не проявляются, а на меньших глубинах наблюдается временная изменчивость, которая, по-видимому, связана с изменчивостью течений и собственно интенсивности газовой выделений.

Интересной особенностью распределения термохалинных характеристик в районе вулкан Митин, ранее не отмечавшейся в литературе, является куполообразный характер изоповерхностей с подъемом над жерлом вулкана. Этот факт был зафиксирован нами впервые в 2004 г., но был отнесен к случайному, связанному с деятельностью локального циклонического вихря. Однако в 2005 г. подъем изотерм и изохалин над жерлом вулкана Митин наблюдался вновь и мы полагаем, что он однозначно связан с вулканической деятельностью. Наиболее контрастно подъем изолиний был выражен в поле температуры. В 2004 г. разница в глубинах изотерм составляла



40–50 м, в 2005 г. эта разница увеличилась до 100–150 (!) метров. В меньшей степени был выражен перепад глубины изохалин. В 2004 г. он составлял примерно 25 м, в 2005 г. — 10 м. Анализ карт на различных горизонтах и изопикнах, а также расчет интегральной величины теплозапаса показал, что в целом более высокая температура наблюдается к западу от вулкана, а более низкая к востоку, что в целом согласуется с представлением о господствующих направлениях течений в этом районе.

Обобщая наблюдавшиеся нами особенности вертикального распределения гидрологических и гидрохимических характеристик, становится ясно, почему ранее не удавалось обнаружить аномалии придонных концентраций сероводорода. Возникающие в результате вулканической деятельности аномалии в распределении сероводорода имеют в пространстве малый масштаб, и для их фиксации следует отбирать пробы из 40–50-метровой толщи вод непосредственно над жерлом вулкана. Эта задача не так проста и при современных навигационных средствах. Даже имея хорошую индикацию явления газовой выделенности и маневренное судно, крайне сложно опустить зонд в жерло вулкана, сопоставимое по своим размерам с размерами судна.

Обнаруженные повышенные градиенты концентрации сероводорода, по нашему мнению, однозначно доказывают существование источника сероводорода в придонном слое воды. На данном этапе исследований мы не можем однозначно отнести обнаруженные повышенные градиенты концентрации сероводорода к какому-либо конкретному процессу. Сероводород может как входить в небольших концентрациях в состав выделяющихся газовых пузырьков, так и образовываться в результате взаимодействия сульфат-ионов с поступающими из вулкана углеводородами (в качестве примера приведено уравнение реакции для метана:  $\text{CH}_4 + \text{SO}_4^{2-} = \text{CO}_2 + \text{S}^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$ ).

Дальнейшие исследования, на наш взгляд, должны быть направлены на накопление фактического материала, который позволит оценить относительный вклад эндогенных источников в суммарный объем сероводорода в Черном море.

Возможно, следует изменить методику отбора проб в районах действующих грязевых вулканов, в частности обязательно отбирать фоновые пробы на той же изопикнической поверхности. Большую роль в дальнейших исследованиях может сыграть непрерывное профилирование концентрации сероводорода разработанным в МГИ НАНУ датчиком [11]. Первые его испытания, проведенные в 62-м рейсе НИС «Профессор Водяницкий» дали обнадеживающие результаты.

1. Волков И. И. Геохимия серы в осадках океана. — М.: Наука, 1984. — 270 с.
2. Волков И. И., Неретин Л. Н. К вопросу о вертикальном распределении сероводорода в глубинных слоях Черного моря // *Океанология*, 1995, — 35. — № 1. — С. 66–72.
3. Зеленов К. К. Причины сероводородного заражения вод Черного моря. Новое в современной литологии. Материалы научных заседаний осадочных пород МОИП. — М. Наука, 1981. — 160 с.
4. Емельянова О. В., Безбородов А. А. К вопросу об источниках сероводорода в Черном море // *Комплексные океанографические исследования Черного моря*. — Севастополь: МГИ АН УССР, 1990. — С. 128–137.

5. Еремеева Л. В., Романов А. С., Овсяный Е. И., Долотов В. В., Коновалов С. К. Гидрохимические исследования в 33 рейсе научно-исследовательского судна "Профессор Колесников" / Севастополь, 1995. — 42 с. (Препр./НАН Украины. Мор. гидрофиз. ин-т).
6. Еремеев В. Н., Совга Е. Е. Черноморский сероводород: геохимические особенности поведения, источники, формы нахождения, динамика и тенденции изменчивости // Геология и полезные ископаемые Черного моря. — К.: ОМГОР НАН Украины, 1999. — С. 54–66.
7. Коновалов С. К., Овсяный Е. И. Исследование влияния грязевых вулканов на содержание сероводорода и кремниевой кислоты в Черном море // Морской гидрофизический журнал. — 1998. — № 6. — С. 72–78.
8. Кравец В. Н. Многолетняя цикличность сероводорода в воде Черного моря и скорость его накопления в годы максимальной солнечной активности. Деп. в ВИНТИ 09.10.1984 № 6611-84.
9. Методы гидрохимических исследований океана / Под. ред. О. К. Бордовского М.: Наука, 1978. — 267 с.
10. Скопинцев Б. А. Формирование современного химического состава вод Черного моря. — Л.: Гидрометеиздат, 1975. — 336 с.
11. Сорокин Ю. И. Черное море. — М.: Наука, 1982. — 216 с.
12. Шнюков Е. Ф., Иванников А. В., Безбородов А. А. И др. Результаты геологических исследований 51-го рейса НИС "Михаил Ломоносов" / Киев, 1990. — 48 с. (Препр. АН Украины, 90-8, ИГН).
13. Шнюков Е. Ф. Грязевой вулканизм в Черном море // Геол. журн. — 1999. — № 2. — С. 38–47.
14. Konovalov S. K., Murray J. W. Variations in the chemistry of the Black Sea on the time scale of decades (1960–1995). *Journal of Marine Systems*, 2001, Vol. 31/1–3, pp. 217–243.

Наводяться дані з вертикального розподілу концентрацій сірководню, фосфатів та силіцевої кислоти у тридцятиметровому придонному шарі вод Чорного моря в районах грязьових вулканів, отримані у 2004–2005 рр. в 61-му та 62-му рейсах НДС "Професор Водяницький". Для фосфатів та силіцевої кислоти тенденції збільшення концентрацій не виявлено, для сірководню це явище місцями зафіксовано. Градієнт підвищення концентрації сірководню в районі діючого вулкану Мітін становить  $1 \text{ мкмоль} \cdot \text{м}^{-1}$ , що на порядок вище інших районів Чорного моря.

It is considered the data on vertical distribution of hydrogen sulphide, phosphates and silica acid in the Black Sea 30-meters bottom waters in areas of mud-volcanoes, resulted during the 61-th and 62-th cruises of the R/V "Professor Vodianitsky" in 2004–2005. Content of phosphates and silica acid are almost constant in this layer, hydrogen sulphide concentration increases in some places near the bottom. Gradient of the hydrogen sulphide concentration near the mud volcano Mitin reaches  $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{m}^{-1}$  that is approximately ten times as many those in other parts of the Black Sea.