

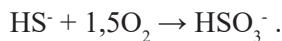
## 2.5. Восстановленные формы серы на верхней границе анаэробной зоны Черного моря

*А.В. Дубинин, Т.П. Демидова, М.Н. Римская-Корсакова, Л.С. Семилова, Е.Д. Бережная, О.А. Очередник*

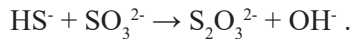
### Введение

Бактериальное восстановление сульфатов в результате окисления органического вещества приводит к появлению сероводорода в анаэробных бассейнах. Помимо сероводорода в воде обнаружены другие восстановленные формы серы, представленные в основном сульфитом, тиосульфатом, элементарной серой, полисульфидами [Волков, 1990, 1991; Luther et al., 1991; Jorgensen et al., 1991; Zhang, Millero, 1993a и др.]. Они могут быть промежуточными продуктами как восстановления сульфата, так и окисления сульфида. Как показали последующие исследования восстановленных форм серы, их содержания могут быть на 2–3 порядка ниже содержания сероводорода. Помимо упомянутых выше форм серы в воде анаэробных бассейнов обнаружены пирит, тиолы, а также органические формы серы.

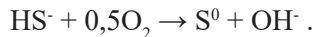
Черное море является крупнейшим сероводородным бассейном на Земле [Скопинцев, 1975]. В верхней части анаэробной зоны Черного моря преобладают процессы окисления сероводорода над его продукцией [Jorgensen et al., 1991]. Как показали натурные наблюдения и эксперименты по окислению сероводорода кислородом в морской воде, основными продуктами реакции кроме сульфата являются сульфит и тиосульфат.



Сульфит при наличии в воде сероводорода реагирует с ним и переходит в тиосульфат [Zhang, Millero, 1993b].

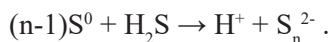


Кроме того, при окислении сероводорода в сероводородной зоне можно ожидать появления элементарной серы ( $\text{S}^0$ ).



В Черном море ее высокие содержания обнаружены в прибосфорском районе, где интрузии кислородных вод нижнебосфорского течения внедряются в сероводородные воды анаэробной зоны Черного моря [Kononov et al., 2003]. Пик концентрации элементарной серы обнаружен также сразу ниже горизонта исчезновения сероводорода в верхней части анаэробной зоны [Jorgensen et al., 1991; Luther et al.,

1991]. При наличии сероводорода и продуктов его диссоциации в анаэробной зоне элементарная сера реагирует с ними, образуя полисульфиды ( $S_n^{2-}$ ) [Волков, 1990, 1991; Li et al., 2008].



Для анаэробных вод Черного моря исследования содержания тиосульфата в сумме с сульфитом проводились после осаждения сероводорода титрованием раствором иода [Скопинцев, Губин, 1955; Совга, Соловьева, 1987; Новоселов и др., 1987]. Позже И.И. Волковым и Н.Н. Жабиной был предложен метод определения сероводорода, суммы элементарной серы и полисульфидов, а также суммы тиосульфата и сульфита из одной пробы воды в судовой лаборатории [Волков, Жабина, 1990а, б]. Метод отличался возможностью определять содержания тиосульфата в сумме с сульфитом с пределом обнаружения около 20 нМ. Одной из его слабых сторон была невозможность определить отдельно сульфит и тиосульфат, а также разделить серу полисульфидов и элементарную. Попытка определить растворенные неорганические формы серы в воде Черного моря была сделана методом вольтамперии [Luther et al., 1991] и после цианолиза спектрофотометрическим методом [Jorgensen et al., 1991]. Применение высокоэффективной жидкостной хроматографии позволило получить изменения концентраций тиосульфата и сульфита отдельно во всей водной толще Черного моря. При этом был достигнут предел обнаружения 60 и 80 нМ для тиосульфата и сульфита соответственно [Valravamurthy, Morrer, 1990]. Определение сульфита и тиосульфата после дериватизации с 2,2'-дитиобис(5-нитропиридином) проводится через некоторое время после отбора проб и хранения их в морозильной камере. Этот метод в той или иной модификации широко применяется в настоящее время для исследования сульфита и тиосульфата в анаэробных водах [Zhang, Millero, 1993а; Hayes et al., 2006; Li et al., 2008].

Несмотря на отмеченные выше недостатки, такие как определение суммы сульфита и тиосульфата, а также суммы элементарной серы и полисульфидов, метод Волкова и Жабиной имеет ряд несомненных достоинств. Он обладает высокой чувствительностью, его можно использовать в судовых условиях и получать данные уже в ходе рейса, а также этот метод можно использовать для изучения изотопного состава восстановленных форм серы [Neretin et al., 2003]. Однако предложенный ранее метод имеет ряд нерешенных авторами проблем. Авторы метода в своих работах [Волков, Жабина, 1990а, б] не приводят данных об устойчивости форм серы в растворах с суспензией основного карбоната цинка, нет данных о влиянии заполнения батометра при отборе проб воды воздухом и инертным газом. Также нет данных о длительности отгонки для достижения полноты анализа и пределах обнаружения форм серы в растворах с морской водой. Методика использует разделение форм серы после добавления суспензии основного карбоната цинка. Сумма тиосульфата и сульфита остается в растворе, элементарная сера, полисульфиды и сульфиды переходят в осадок. Поскольку содержание сульфидов обычно намного выше содержания других восстановленных форм серы, то необ-

ходимо было оценить мешающее влияние сульфида на определение тиосульфата и элементной серы, определить пределы обнаружения всех форм.

В данной работе мы приводим новые результаты исследования методики определения восстановленных форм серы, предложенной И.И. Волковым и Н.Н. Жабиной. Рассмотрены вопросы методики отбора проб из батометра после его заполнения воздухом и аргоном и ее влияния на результаты определения форм серы. Фильтрация для отделения суспензии основного карбоната цинка от морской воды также проводилось в атмосфере воздуха и аргона. Исследована устойчивость тиосульфата и сульфита в фильтрате растворов 2% NaCl и в морской воде, что важно для оценки времени хранения проб до анализа. В ходе экспериментов с растворами 2% NaCl определено время, необходимое для проведения количественного анализа, и пределы обнаружения форм серы. В результате проведенных экспериментов в методику внесены изменения и получены новые данные по формам серы в воде верхней части анаэробной зоны Черного моря. Проведено сравнение результатов исследований с более ранними данными и другими методами анализа.

### Методы определения

Все данные по восстановленным формам серы в морской воде Черного моря были получены на станции с координатами 44,489° с.ш. и 37,869° в.д. в 7 милях от Голубой бухты (около 11 км) в июле 2016 и 2017 гг. Гидрофизические измерения выполнялись зондом «Sea Bird» фирмы Sea-Bird Electronics, Inc. Отбор проб проводился с помощью комплекса «Rosette», оснащенного шестью 4-литровыми батометрами Нискина, начиная с глубины 320 м. Содержания сероводорода определяли спектрофотометрическим методом [Дубинин и др., 2012]. Кислород определяли методом Винклера [Современные..., 1992]. В верхней части анаэробной зоны проводилось исследование процессов окисления сероводорода и изучалось наличие продуктов его окисления в виде сульфита, тиосульфата и элементной серы. Для оценки влияния метода отбора проб на содержание суммы тиосульфата и сульфита, а также элементной серы и полисульфидов были предприняты попытки отбора проб как в инертной среде (Ar), так и на воздухе.

Схема метода определения суммы сульфит+тиосульфат, элементная сера+ сера полисульфидов и сульфида приведена на рис. 2.5.1. Методики подготовки реактивов и последовательность операций описаны в работах [Волков, Жабина, 1990а, б] и практически не подвергались изменению. Объем воды для анализа форм серы составил 200 мл, кроме экспериментов с раствором NaCl (60 мл или 100 мл). После добавления в пробу суспензии  $Zn_2(OH)_2CO_3$  для ее коагуляции ждали 1 час. Все операции фильтрования проводили на установке Millipore, размер фильтра составил 0,45 мкм, фильтрование проводили либо на воздухе, либо

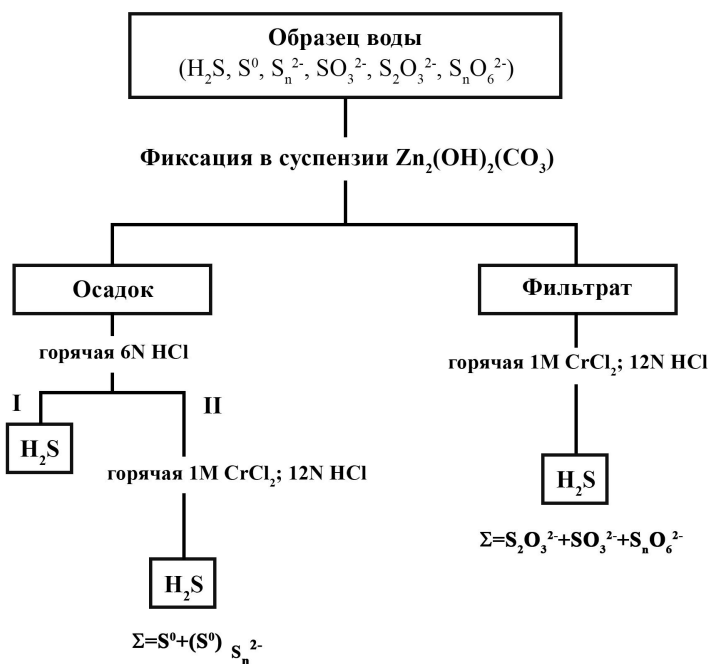
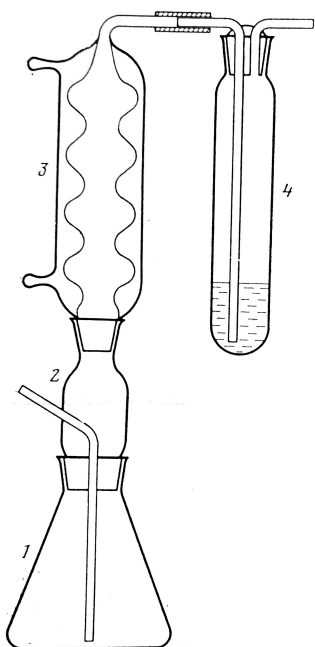


Рис. 2.5.1. Схема проведения анализа.

в атмосфере аргона высокой чистоты 99,998%. Фильтрат или фильтр вносили в колбу, продуваемую аргоном, после внесения пробы продолжали продувать аргоном еще 5 минут. В случае определения суммы (сульфит + тиосульфат) в фильтрат добавляют 15 мл концентрированной HCl и 30 мл 1M CrCl<sub>2</sub>, раствор нагревают до кипения, добиваясь постоянного потока аргона 80–90 пузырьков в поглотителе, который заполнен ацетатом Zn (20 мл) (рис. 2.5.2). Время отгонки после прекращения нагревания составляет всегда 30 минут. После окончания отгонки меняется поглотитель (см. рис. 2.5.2) и отгонка продолжается еще 30 минут. Второй поглотитель служит для определения холостого опыта и предела обнаружения, рассчитанного как 3 стандартных отклонения от среднего для холостого опыта. Определение сульфида и элементной серы проводится на фильтре, который помещается вместе с осадком в продуваемую аргоном реакционную колбу объемом 350 мл (см. рис. 2.5.2). После внесения образца проводится продувка прибора в течение 5 минут, затем добавляется 30 мл 6N HCl, раствор с осадком доводится до кипения в токе аргона и отгонка после прекращения нагревания продолжается 30 минут. После этого меняется поглотитель, отгонка продолжается еще 30 минут. В результате получают содержание сульфида (сероводорода) в пробе и контролируют полноту его отгонки. Затем в ту же колбу добавляют 30 мл 1M CrCl<sub>2</sub> и после нача-



**Рис. 2.5.2.** Прибор для проведения определения восстановленных соединений серы. 1 – реакционная колба объемом 350 мл, 2 – переходник с газоподводящей (Ar) трубкой, 3 – обратный холодильник, 4 – пробирка-поглотитель  $H_2S$ .

ла кипения отгонка продолжается уже без нагревания 30 минут, после окончания меняют поглотитель, и продолжают отгонку еще 30 минут. Таким образом при отгонке фильтрата сероводород поглощают двумя поглотителями с ацетатом цинка в течении 1 часа (30+30 минут), для отгонки осадка необходимо 4 поглотителя с ацетатом цинка и 2 часа времени. Второй и четвертый поглотители используются для оценки полноты реакции и определения холостого опыта.

### **Определение тиосульфата в присутствии большого количества сероводорода, предел обнаружения и время, необходимое для количественного проведения анализа**

В работах И.И. Волкова и Н.Н. Жабиной [1990а, б] рекомендуемое время проведения анализа одной формы серы составляет 20–25 минут. При проведении анализа такая неопределенность во времени может привести к плохой воспроизводимости результатов. Мы увеличили время проведения анализа до 30 минут вне зависимости от содержания форм серы в пробе на основании экспериментально установленной длительности достижения полноты проведения анализа. Полноту прохождения перегонки контролировали в течение последующих после анализа 60 минут (два поглотителя по 30 минут). Анализы для оценки полноты определе-

ния форм серы, правильности и предела обнаружения проводили в растворе 2% NaCl, добавляя 10 мл суспензии основного карбоната цинка, тиосульфат, элементную серу, сульфит и раствор сульфида натрия известных концентраций.

Влияние полноты осаждения сероводорода на определение тиосульфата оценивали в растворе 2% NaCl. Содержание тиосульфата в экспериментальном растворе было подобрано близким к обнаруженному в воде Черного моря и составило около 1 мкМ (табл. 2.5.1). Сероводород добавляли в раствор в 4, 5 и 6 экспериментах. Содержание сероводорода было в 60 раз больше, что также соответствовало соотношению этих форм в воде Черного моря. Полученный фильтрат (<0,45 мкм) сначала доводили до кипения с 15 мл HCl, в течение 30 минут фиксируя сероводород раствором уксуснокислого цинка в поглотителе 1, а затем меняли поглотитель и снова в течение 30 минут продолжали перегонку. После добавляли восстановитель-раствор 1М CrCl<sub>2</sub> и восстанавливали тиосульфат, затем меняли поглотитель 3 на 4 и в течение 30 минут продолжали перегонку. В результате было показано, что во 2 и 4 поглотителях фиксировались следовые количества сероводорода. Предел обнаружения сероводорода составил 30 нМ, а тиосульфата – 50 нМ. В пробах морской воды при проведении анализа, когда определение сероводорода в фильтрате не проводится, предел обнаружения составил 30 нМ в виде тиосульфата. Несмотря на переменное количество тиосульфата во второй серии из трех экспериментов (4–6), определяемое количество сероводорода не зависело от вводимых содержаний и равнялось таковому в первых трех экспериментах, когда сероводород не добавляли в раствор (см. табл. 2.5.1). Обнаруженный в поглотителе 1 сероводород является результатом разложения тиосульфата при кипячении с соляной кислотой на сероводород и тетраионат по реакции [Волынский, 1971]:



Таким образом, выход тиосульфата необходимо считать по сумме концентраций серы в первом и третьем поглотителях. Одинаковое количество сероводорода, полученное в экспериментах без добавления сероводорода и с добавлением, свидетельствует об отсутствии влияния на результат вводимых содержаний H<sub>2</sub>S, то есть сероводород эффективно удаляется основным карбонатом цинка. С учетом бланковых экспериментов в поглотителях 2 и 4 выход составил 88–109%.

### **Определение устойчивости тиосульфата и сульфита в растворе пробы с использованием суспензии основного карбоната цинка**

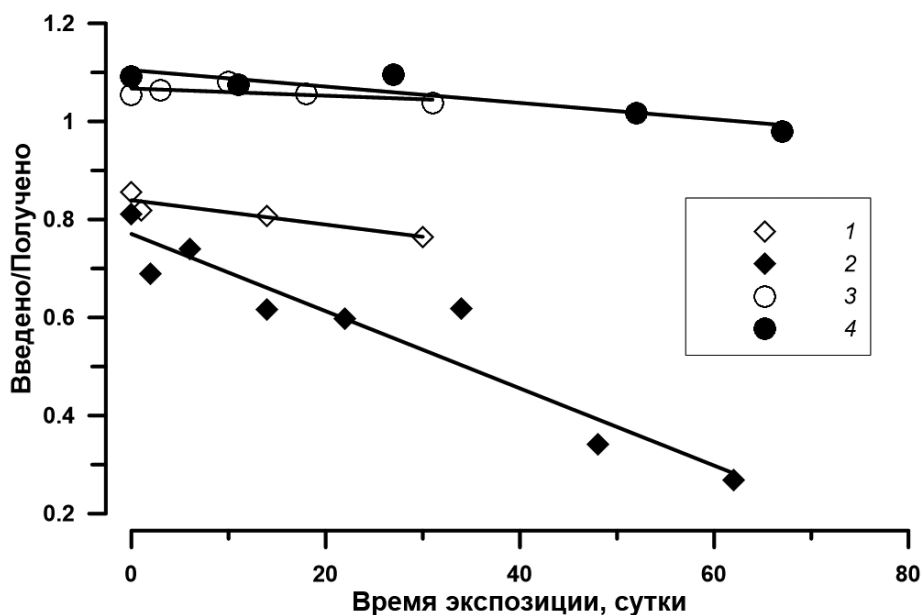
Для разделения форм серы используется суспензия основного карбоната цинка в смеси с глицерином [Волков, Жабина, 1990б]. Суспензия переводит в осадок сероводород в виде ZnS, разрушает полисульфиды, сорбирует элементную серу и способствует устойчивости в растворе тиосульфата и сульфита. В предложенной методике [Волков, Жабина, 1990а, б] предполагается проведение анализа сразу

**Таблица 2.5.1**  
**Влияние полноты соосаждения сульфидов основной карбоната цинка на определение микроколичеств тиосульфата.**

Эксперимент	Исходный состав восстановленных форм серы в растворе 2% NaCl	Время экспозиции фильтра до анализа, часы	Введенное количество тиосульфата, мкг	Полученное количество серы в поглотителях, мкг						Всего получено серы, мкг	Выход, получено/введено, %		
				1		2		3				4	
				S H <sub>2</sub> S	S H <sub>2</sub> S	S S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	S S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	S S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	S S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
1	1,05 мкмоль Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	67,4	9,9	0,4	59,8	2,1	67,1	100				
2	1,05 мкмоль Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	67,4	7,9	0,6	60,2	1,0	66,5	99				
3	1,05 мкмоль Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	67,4	9,3	0,4	54,2	3,5	59,6	88				
4	60 мкмоль H <sub>2</sub> S + 0,90 мкмоль Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18	57,3	9,7	0,4	53,4	2,4	60,3	105				
5	60 мкмоль H <sub>2</sub> S + 1,00 мкмоль Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	42	64,1	8,4	0,4	65,0	2,9	70,1	109				
6	60 мкмоль H <sub>2</sub> S + 1,26 мкмоль Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	66	80,9	9,5	0,6	82,2	3,1	87,9	109				
Среднее				0,5			2,5						
Стандартное отклонение				0,1			0,9						

Приведено среднее значение и стандартное отклонение для следовых количеств сероводорода (2 поглотитель) и тиосульфата (4 поглотитель)

после отбора проб воды из батометра, что не всегда возможно. Чтобы решить вопрос об устойчивости тиосульфата и сульфита в растворе, поставлен ряд экспериментов как с использованием растворов 2% NaCl, так и морской воды анаэробной зоны Черного моря. Устойчивость сульфита и тиосульфата рассматривали на серии растворов 2% NaCl, приготовленных на бескислородной воде в одно и то же время с идентичным составом. После фильтрования в атмосфере аргона фильтрат отбирался на серию проб по 100 мл (от 5 до 9). Одна из проб использовалась для определения кислорода по методу Винклера, остальные анализировали через определенные интервалы времени. Содержание тиосульфата зависело от массы раствора и варьировало в интервале 0,44–0,49 мкМ. Первая серия экспериментов с тиосульфатом содержала 51 мкМ кислорода, вторая – не менее 135 мкМ кислорода. Опыты по устойчивости тиосульфата показали, что при длительности хранения в закрытой полиэтиленовой бутылки в течении 67 суток содержание тиосульфата составило не менее 98% от исходного (рис. 2.5.3). Аналогично были поставлены эксперименты по устойчивости сульфита. Содержание сульфита в исходном растворе 2% NaCl составило 0,82–0,93 мкМ в зависимости от массы раствора. Исходное содержание кислорода в первой серии экспериментов составило 58 мкМ кислорода, во второй серии – 87 мкМ. В первой серии при содержании



**Рис. 2.5.3.** Устойчивость 1 мкМ  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (1–2) и 0,5 мкМ  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (3–4) в фильтрате растворов 2% NaCl после фильтрования суспензии основного карбоната цинка при разном содержании кислорода. 1 – исходное содержание  $\text{O}_2$  58 мкМ, 2 – исходное содержание  $\text{O}_2$  87 мкМ, 3 – исходное содержание  $\text{O}_2$  51 мкМ, 4 – исходное содержание  $\text{O}_2$  135 мкМ.



кислорода 58 мкМ выход сульфита составил от 86% в первые сутки и до 76% через 30 суток проведения эксперимента. Во второй серии с более высоким содержанием кислорода выход сульфита составил от 82% в начале эксперимента и до 27% на 62-е сутки. Эксперименты показали высокую устойчивость тиосульфата в растворах и сохранение до 90% сульфита в течении трех суток хранения растворов при 4°C в темноте.

### Определение правильности анализа элементной серы

После фильтрования раствора пробы с суспензией основного карбоната цинка через фильтр 0,45 мкм полученный фильтр с осадком используется в дальнейшем для определения сероводорода после добавления соляной кислоты и элементной серы, после добавления раствора 1М CrCl<sub>2</sub> с соляной кислотой (см. рис. 2.5.1). В статьях, посвященных методике [Волков, Жабина, 1990а, б], нет данных о проверке правильности метода определения элементной серы. Мы проверили правильность и определили предел обнаружения элементной серы в растворе 2% NaCl, который по количеству соли близок к воде Черного моря. Была определена чистота используемых реактивов и фильтров. Для этого проведен анализ сероводорода и серы без добавления аналита. В результате оказалось, что бланковые опыты по сероводороду составили в среднем 2 нМ (H<sub>2</sub>S) и 4 нМ по элементной сере (S<sup>0</sup>). Бланк реактивов оказался на порядок ниже предела обнаружения (табл. 2.5.2). Элементная сера была растворена в ацетоне, чтобы получить раствор с концентрацией примерно 1 мкМ/мл. Затем 1 мл раствора серы в ацетоне вводился в раствор 2% NaCl. После добавления суспензии основного карбоната цинка раствор выдерживался в течение 1 часа и фильтровался через фильтр с размером пор 0,45 мкм. В фильтрате и на фильтре была определена элементная сера после нагревания до кипения с 1М CrCl<sub>2</sub> и HCl. Около 100 нМ серы оказалось в фильтрате, что составило примерно 20% от вводимых содержаний, зависимость от введенного содержания слабая (рис. 2.5.4). Остальная сера была найдена на фильтре (примерно 80%), отклонение суммы взвешенной и условно растворенной серы от введенной не превысило 10% (см. табл. 2.5.2).

### Определение форм серы при окислении раствора сульфида натрия

Для контроля устойчивости раствора сульфида натрия, который используется для приготовления стандартных растворов для спектрофотометрии, была использована методика определения форм серы. Пробы отбирались из раствора Na<sub>2</sub>S во время его хранения в течение 35 суток (табл. 2.5.3). Исходное содержание сульфида натрия в эксперименте составило 56,8 мкМ, или 1819 мкг серы. Первые три

Таблица 2.5.2

Результаты определения элементной серы, полученные для фильтрата и осадка на фильтре после фильтрования суспензии основного карбоната цинка раствора 2% NaCl

Эксперимент	Введено серы	Фильтрат		Фильтр с осадком		Получено серы	Отклонение
		Поглотители					
		1	2	1	2		
мкмоль							%
1	0,55	0,117	0,002	0,432	0,008	0,55	0.3
2	0,46	0,106	0,001	0,347	0,005	0,45	-1.6
3	0,66	0,148	0,003	0,572	0,009	0,72	9.9
4	0,64	0,126	0,004	0,549	0,011	0,67	4.7
5	0,38	0,104	0,003	0,245	0,009	0,35	-8.1
6	0,61	0,128	0,002	0,525	0,007	0,65	7.3
Среднее		-	0,003	-	0,008	-	-
Стандартное отклонение		-	0,001	-	0,002	-	-
Предел обнаружения		-	0,009	-	0,027	-	-

Анализ раствора и осадка проводился на 2 поглотителя: 1 – 30 минут, 2 – 30 минут.

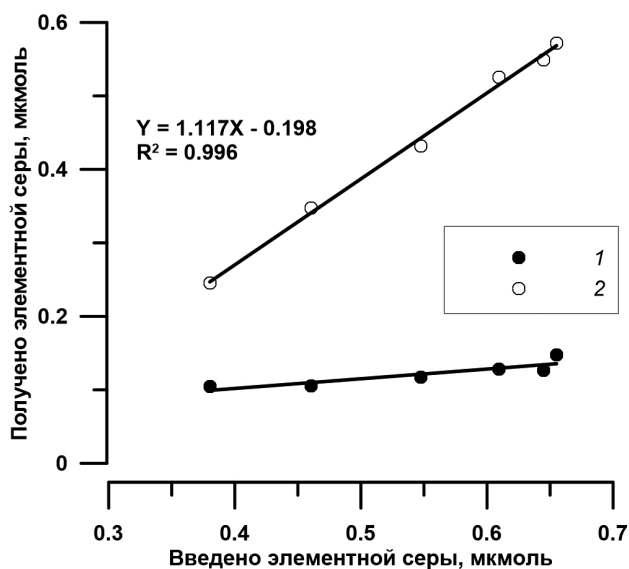


Рис. 2.5.4. Определение элементной серы в растворе 2% NaCl. 1 – фильтрат, 2 – фильтр.

Таблица 2.5.3

**Изменение форм серы (мкг S) в процессе окисления сероводорода**

Время приготовления проб, сутки	Фильтрат				Фильтр с осадком				Суммарное содержание
	Поглотители								
	1	2	3	4	1	2	3	4	
	H <sub>2</sub> S	бланк	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	бланк	H <sub>2</sub> S	бланк	S <sup>0</sup>	бланк	
0	1,3	0,1	9,4	0,4	1869	6,3	2,5	0,3	1889
0	1,0	0,1	9,5	0,7	1868	2,9	2,5	0,2	1885
0	1,6	0,1	11	0,7	1894	5,9	1,8	0,2	1915
3	10,9	0,7	120	3,4	1602	6,9	9,4	0,3	1753
7	27,9	1,4	305	4,4	1083	0,8	12,2	0,4	1434
21	33,3	2,7	451	7,0	775	0,3	12,7	0,2	1281
35	26,3	1,9	433	4,1	574	0,3	28,9	0,2	1069

Начальное содержание сероводорода в растворе 2% NaCl равно 56,8 мкмоль (1819 мкг S).

пробы отбирались в раствор 2% NaCl, куда затем добавлялась суспензия основного карбоната цинка. Пробы помещались в холодильник при температуре 4°C. Первая проба была отфильтрована через сутки, полученные фильтрат и фильтр с осадком были отогнаны на 4 поглотителя, как это было описано выше. Вторая проба было проанализирована аналогичным образом через 3 суток, третья – через 6 суток. Во всех трех пробах идентифицирован только сульфид (поглотитель 1, фильтр с осадком). Остальные формы отмечены на уровне следовых количеств. Примечательно, что при попытке отогнать сероводород из фильтрата (поглотитель 1 для фильтрата) получены следовые значения H<sub>2</sub>S, гораздо ниже, чем при наличии в системе тиосульфата. Это говорит о полноте перехода сероводорода в осадок и возможностях использовать методику при высоких содержаниях сероводорода в воде анаэробных бассейнов. По мере окисления сероводорода растет количество сульфита и тиосульфата, а также сероводорода, который получен при разложении тиосульфата (см. выше). Уменьшение содержания сероводорода в системе приводит к снижению его следовых количеств (поглотитель 2 для фильтра с осадком), которые обнаруживаются при смене поглотителя (до 6,9 мкг серы), которые могли быть ранее интерпретированы как определенное количество элементной серы.

### **Влияние заполнения батометров аргоном на содержание сероводорода, тиосульфата и элементной серы**

Предложенная ранее методика [Волков, Жабина, 1990а, б] предполагала заполнение химической посуды для анализа инертным газом аргоном для предотвращения окисления проб. Однако нам не известны случаи, когда при отборе воды

из батометра для данного вида анализа происходило их заполнение аргоном. Последующая операция фильтрования взвеси основного карбоната цинка на воздухе также могла приводить к окислению форм серы в пробе. В 50-м рейсе НИС «Профессор Штокман» в 2009 г. мы впервые в практике Института океанологии использовали при отборе проб воды заполнение батометра аргоном и показали, что в области малых содержаний сероводорода чувствительности методики определения  $H_2S$  (0,1 мкМ) недостаточно для определения влияния кислорода воздуха на содержание сероводорода в воде [Дубинин и др., 2012]. К таким же выводам ранее пришел А.А. Безбородов [1989]. Однако метод определения кислорода показал заметное влияние заполнения инертным газом батометров на борту судна [Якушев и др., 2012].

Чтобы оценить возможное влияние кислорода воздуха на определение сероводорода и восстановленных форм серы, мы заменили штатную верхнюю пробку на батометрах на подобную с краном. Аргон высокой чистоты 99,998% подавался через трубку к этому крану.

На станции отбора проб Ашамба-7 (09 июля 2016 г.) для изучения влияния заполнения батометров аргоном мы закрыли на 8 горизонтах по два батометра. Из одного пробы отбирали при заполнении аргоном, из другого, параллельно закрытого – на воздухе. Сероводород отбирали в продутые аргоном цилиндры Несслера, а пробу для определения восстановленных форм серы отбирали в герметичные бутылки (1,0 л), которые заранее на берегу заполнили аргоном и добавили в них суспензию основного карбоната цинка. Из батометра, заполненного воздухом, пробы для определения тиосульфата отбирали в обычные пластиковые стаканы объемом 1,5 л под крышку. Затем пробы для определения тиосульфата фильтровали в лаборатории на берегу через фильтры Millipore 0,45 мкм для отделения суспензии от раствора. Пробы из бутылей фильтровали под аргоном, из стаканов – на воздухе.

Данные для сероводорода, полученные при отборе проб двумя способами, приведены в табл. 2.5.4 и на рис. 2.5.5. Из рис. 2.5.5 видна функциональная зависимость между результатами по содержанию  $H_2S$  и отсутствие влияния кислорода воздуха на определяемое количество сероводорода по крайней мере в пределах чувствительности применяемого метода анализа.

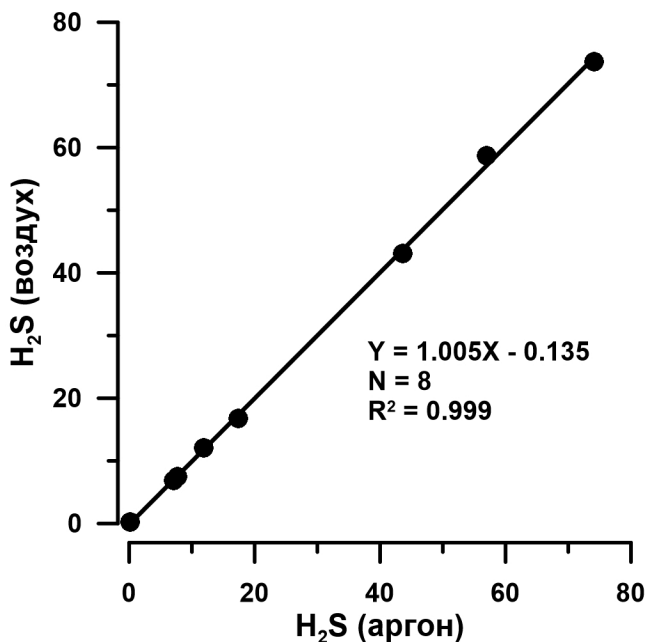
Иной результат получен для суммы тиосульфата и сульфита, выраженной как тиосульфат (рис. 2.5.6а). Очевидно, что данные по содержанию тиосульфата и сульфита, полученные без использования аргона, выше при содержаниях сероводорода больше 9 мкМ (см. табл. 2.5.4). То есть, при отборе воды из батометра при содержании сероводорода больше 9 мкМ происходит его частичное окисление, что приводит к существенной добавке к уже имеющемуся в воде тиосульфату. Она при содержании сероводорода 74 мкМ достигает 65% (см. табл. 2.5.4), искажая реальное распределение тиосульфата и сульфита. Отсюда можно сделать вывод, что определение тиосульфата и сульфита следует проводить только в условиях заполнения батометров инертным газом. Влияние метода отбора проб из батометра

Таблица 2.5.4

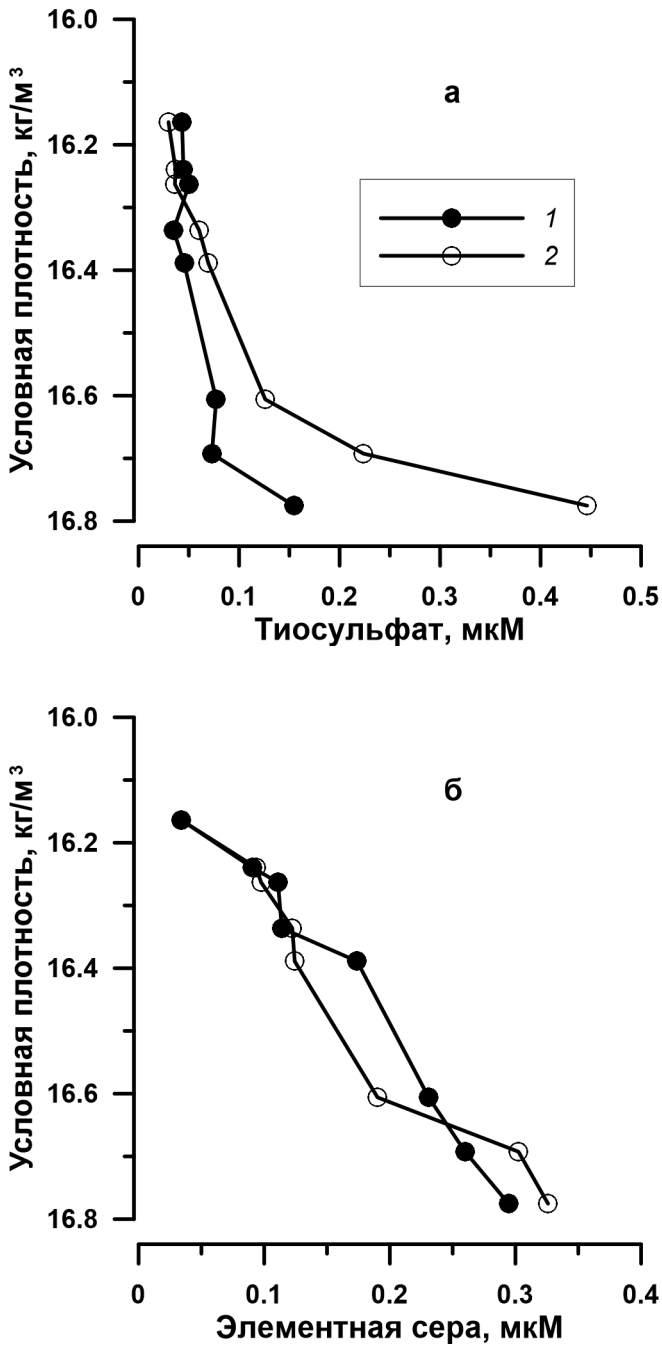
**Влияние заполнения батометров аргоном и кислородом при отборе проб воды для определения восстановленных форм серы (сероводород, тиосульфат, элементарная сера) в воде Черного моря на станции Ашамба-7 (09.07.2016)**

Глубина	t	θ	Соленость	Плотность	Продувка аргоном			Продувка воздухом		
					H <sub>2</sub> S	S <sup>0</sup>	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> S	S <sup>0</sup>	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
м	°С	°С	епс	кг/м <sup>3</sup>	мкМ					
150	8,65	8,64	20,71	16,00	<0,01	но	но	<0,01	но	но
160	8,68	8,67	20,88	16,12	<0,01	но	но	<0,01	но	но
166	8,69	8,68	20,93	16,16	0,12	0,03	0,04	0,26	0,03	0,03
175	8,67	8,66	21,02	16,24	7,07	0,09	0,04	6,86	0,09	0,04
180	8,67	8,65	21,05	16,26	7,70	0,11	0,05	7,50	0,10	0,04
190	8,67	8,66	21,14	16,34	11,9	0,11	0,03	12,1	0,12	0,06
200	8,68	8,67	21,21	16,39	17,4	0,17	0,05	16,8	0,12	0,07
250	8,76	8,73	21,50	16,61	43,6	0,23	0,08	43,1	0,19	0,13
280	8,79	8,77	21,62	16,69	57,0	0,26	0,07	58,7	0,30	0,22
320	8,82	8,80	21,73	16,78	74,1	0,29	0,15	73,6	0,33	0,45

t – температура, θ – потенциальная температура, но – не определяли.



**Рис. 2.5.5.** Сравнение концентрации сероводорода в параллельно закрытых батометрах, заполненных при отборе проб воздухом и аргоном.



**Рис. 2.5.6.** Сравнение концентрации тиосульфата (а) и элементарной серы (б) в параллельно закрытых батометрах, заполненных при отборе проб аргоном (1) и воздухом (2).

на концентрации элементарной серы существенно меньше (рис. 2.5.6б). Различия между полученными концентрациями элементарной серы находятся в пределах ошибки анализа (см. табл. 2.5.4).

Фильтрация проб со взвесью основного карбоната цинка и сульфида для отделения фильтрата с тиосульфатом и сульфитом также может приводить к окислению восстановленных форм серы, если фильтрация проводится на воздухе. Мы проверили возможность окисления проб при фильтрации на воздухе. На станции Ашамба-9 (13 июля 2016 г.) все пробы отбирали из батометров, используя аргон для их заполнения, включая аэробную часть водной толщи (табл. 2.5.5). Все пробы фильтровали под аргоном, а три из них на воздухе. Значимых различий в данных по содержанию тиосульфата в пробах, отфильтрованных в атмосфере аргона и воздуха, мы не получили. Возможно, сравнение необходимо провести для большего числа проб. Данные по элементарной сере в пробах, фильтрованных на воздухе, оказались систематически ниже результатов, полученных при фильтрации в атмосфере аргона (см. табл. 2.5.5). Полученная систематическая ошибка может свидетельствовать об окислении серы при фильтрации, однако однозначный вывод необходимо делать после более широких исследований. На основании анализа проб бланковых экспериментов были рассчитаны пределы определения. Предел определения сероводорода и элементарной серы, рассчитанный как среднее + 3 стандартных отклонения, составил 10 и 20 нМ соответственно.

Таблица 2.5.5

**Содержание восстановленных форм серы (сероводород, тиосульфат, элементарная сера) в воде Черного моря на станции Ашамба-9 (13.07.2016)**

Глубина	t	θ	Соленость	Плотность	H <sub>2</sub> S	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	S <sup>0</sup>
м	°C	°C	епс	кг/м <sup>3</sup>	мкМ			
145	8,66	8,65	20,70	15,99	<0,01	<0,03	но	0,03
156	8,67	8,66	20,88	16,13	<0,01	0,06	0,03	<0,02
159	8,65	8,64	20,92	16,16	<0,01	0,06	<0,03	<0,02
164	8,66	8,64	20,95	16,18	0,31	0,06	0,04	0,03
170	8,65	8,63	21,01	16,23	4,61	0,03(0,04)	<0,03	0,10(0,06)
181	8,66	8,65	21,13	16,33	12,7	<0,03	<0,03	0,09
202	8,70	8,68	21,30	16,45	24,4	0,06	0,06	0,16
230	8,75	8,73	21,48	16,59	38,0	0,07(0,06)	0,05	0,19(0,16)
250	8,77	8,75	21,55	16,64	46,4	0,09	0,06	0,25
280	8,80	8,77	21,64	16,71	57,8	0,08	0,08	0,28
300	8,82	8,79	21,70	16,76	71,4	но	0,07	0,42
321	8,83	8,80	21,75	16,79	75,5	0,10(0,13)	0,13	0,34(0,25)

t – температура, θ – потенциальная температура, \*данные по тиосульфату получены спустя два месяца после хранения проб при –18°C, результаты в скобках получены после фильтрации на воздухе.

## Результаты

### Тиосульфат+сульфит

Все данные по сумме тиосульфат+сульфит пересчитаны только на тиосульфат и приведены в табл. 2.5.4, 2.5.5 и 2.5.6. Содержания варьируют от <0,03 до 0,13 мкМ и растут с глубиной (рис. 2.5.7). Распределение содержаний тиосульфата и сульфита получено на двух станциях Ашамба-7 и Ашамба-9 в 2016 г. при заполнении батометров аргоном (см. табл. 2.5.4, 2.5.5). Видны общие черты этого распределения. Содержание суммы тиосульфата и сульфита растет с ростом содержания сероводорода. В области содержаний сероводорода близких к аналитическому нулю (условная плотность 16,15), содержания тиосульфата и сульфита формируют максимум около 0,06 мкМ, который, вероятно, связан с бактериальным и химическим окислением сероводорода. Фильтрованные пробы станции Ашамба-9 были заморожены в среде аргона, их исследование повторно было продолжено через 2 месяца. Предел обнаружения тиосульфата (+ сульфит) равняется 30 нМ. Данные, полученные спустя 2 месяца после окончания экспедиции, были в целом ниже, чем те, что были получены в экспедиции (рис. 2.5.8). Причем в основном уменьшились результаты по содержанию тиосульфата (+ сульфита) в верхней части анаэробной зоны и почти не изменились те данные, которые были отобраны на глубине больше 180 м (условная плотность 16,33). Причины такого изменения, возможно, связаны с разной устойчивостью сульфита и тиосульфата после добав-

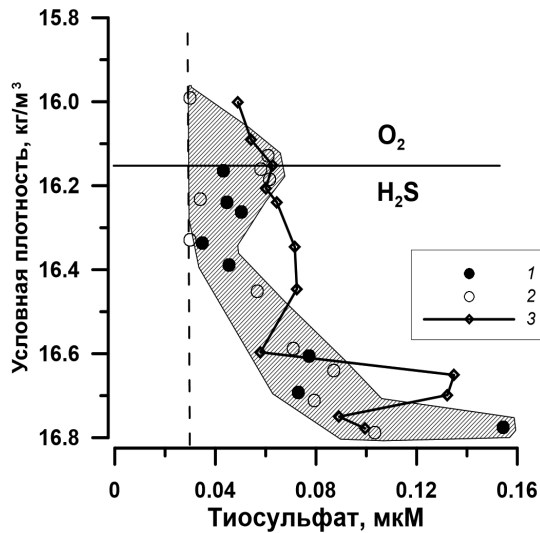
Таблица 2.5.6

Содержание восстановленных форм серы (сероводород, тиосульфат, элементная сера) в воде Черного моря на станции Ашамба-12 (12.07.2017)

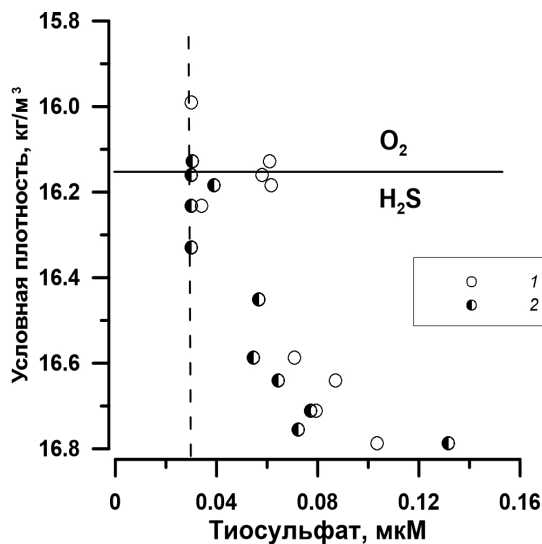
Глубина	t	$\theta$	Соленость	Плотность	H <sub>2</sub> S	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	S <sup>0</sup>
м	°C	°C	епс	кг/м <sup>3</sup>	мкМ		
146	8,66	8,65	20,71	16,00	0,01	0,05	0,02
156	8,66	8,65	20,83	16,09	0,08	0,05(0,05)	0,04(0,04)
158	8,66	8,65	20,91	16,15	0,56	0,06	0,05
161	8,67	8,66	20,98	16,21	2,52	0,06(0,06)	0,09(0,09)
164	8,68	8,66	21,02	16,24	5,4	0,06	0,08
179	8,70	8,68	21,16	16,35	12,9	0,08(0,06)	0,15(0,11)
196	8,72	8,70	21,29	16,45	22,4	0,06(0,08)	0,19(0,27)
243	8,76	8,74	21,49	16,60	39,5	0,06	0,30
265	8,78	8,76	21,56	16,65	48,4	0,13	0,32
281	8,80	8,77	21,63	16,70	56,5	0,13(0,13)	0,30(0,34)
304	8,82	8,79	21,70	16,75	66,1	0,09	0,45
321	8,83	8,80	21,73	16,78	71,2	0,10	0,52

Содержания тиосульфата и элементной серы в скобках получены для параллельных проб.





**Рис. 2.5.7.** Распределение содержаний тиосульфата на станциях: 1 – Ашамба-7 (08.07.2016); 2 – Ашамба-9 (13.07.2016); 3 – Ашамба-12 (12.07.2017). Прерывистой линией показан предел обнаружения тиосульфата, сплошная линия маркирует верхнюю границу сероводородной зоны. Штриховкой показана область данных 2016 года.



**Рис. 2.5.8.** Распределение содержаний тиосульфата на станции Ашамба-9 (13.07.2016), полученные 1 – в течение суток после отбора; 2 – спустя 2 месяца хранения при температуре  $-18^{\circ}\text{C}$ . Прерывистой линией показан предел обнаружения тиосульфата, сплошная линия маркирует верхнюю границу сероводородной зоны. Данные, расположенные на линии предела обнаружения, равны пределу обнаружения или ниже его.

ления основного карбоната цинка  $Zn_2(OH)_2CO_3$  (см. эксперименты по устойчивости тиосульфата и сульфита на рис. 2.5.3).

В 2017 г. получены новые данные для верхней части анаэробной зоны на станции Ашамба-12 с теми же координатами. Все данные получены с контролем массы образца воды и для части горизонтов приведены данные параллельных измерений, что позволило рассчитать воспроизводимость результатов (см. табл. 2.5.6). Контроль массы пробы для определения тиосульфата не объемным, а весовым методом (точность до 1 г) проводился впервые. Следует отметить, что основные черты распределения тиосульфата в 2017 г. не изменились (см. рис. 2.5.7), его содержание растёт с глубиной и ростом содержания сероводорода. В профиле 2017 г. нет подповерхностного минимума тиосульфата, который был проявлен дважды в 2016 г. в слое воды с плотностью 16,30–16,33 (примерно 180 м). Однако на глубинах около 265–280 м (плотность 16,70) получен локальный максимум тиосульфата неясного происхождения. Данные для максимума получены на двух горизонтах, на одном из которых подтверждены дважды (см. табл. 2.5.6).

Для 7 проб морской воды были получены параллельные результаты. Для расчета воспроизводимости анализа использована формула для определения стандартного отклонения для двух параллельных данных:

$$SD = (\Sigma(x_1 - x_2)^2 / 2n)^{1/2},$$

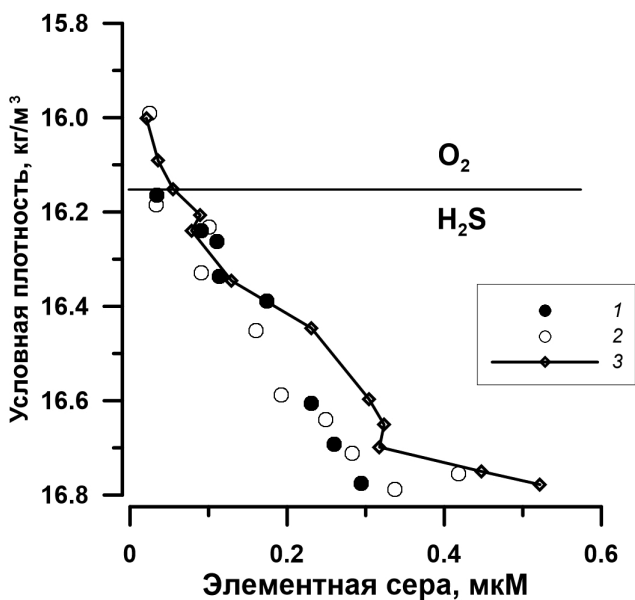
где  $n$  – количество пар образцов. Результат расчета составил 0,01 мкМ. Можно полагать, что такая воспроизводимость достаточна для того, чтобы считать полученные данные достоверными.

### Элементная сера

Содержание элементной серы представлено в табл. 2.5.4, 2.5.5, 2.5.6 и на рис. 2.5.9, откуда видно, что оно также растёт с глубиной. Воспроизводимость анализа при определении элементной серы для 9 парных проб составила 0,02 мкМ. Максимальные концентрации элементной серы в 2016 г. достигали 0,42 мкМ на глубине 300 м (условная плотность 16,76). В 2017 г. содержания серы также росли с глубиной и достигали максимальных концентраций (0,52 мкМ/кг) на глубине 321 м (условная плотность 16,78).

### Обсуждение результатов

В этой работе мы впервые приводим данные для восстановленных форм серы относительно условной плотности, что позволило нам сравнить результаты исследований за 2 года работ на одной станции. Для тиосульфата и элементной серы



**Рис. 2.5.9.** Распределение содержаний элементарной серы на станциях: 1 – Ашамба-7 (08.07.2016); 2 – Ашамба-9 (13.07.2016); 3 – Ашамба-12 (12.07.2017). Сплошная линия маркирует верхнюю границу сероводородной зоны.

прослеживается общая тенденция в изменении содержаний. Они растут с глубиной и становятся ниже предела обнаружения при исчезновении сероводорода. Исключением являются данные для станции Ашамба-12 (2017 г.), когда сероводород убывает практически до предела обнаружения (0,01 мкМ), а концентрация тиосульфата остается постоянной на уровне 0,05–0,06 мкМ.

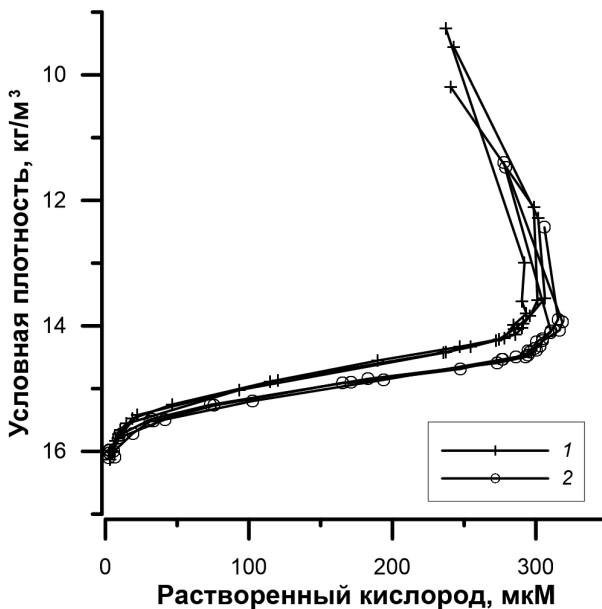
Сравнение данных двух лет наблюдений показывает существенные различия на верхней границе анаэробной зоны. Прежде всего они видны на глубине порядка 180 м при условной плотности 16,20–16,30. В 2016 г. при этой условной плотности в распределении тиосульфата виден минимум, нижние содержания в котором оказались ниже предела обнаружения (см. табл. 2.5.4 и 2.5.5). В 2017 г. такой минимум концентраций не наблюдался. Ниже плотности 16,30 различий в распределении тиосульфата нет (см. рис. 2.5.7).

Различия в распределении элементарной серы между 2016 и 2017 гг. наблюдений также имеют место, хотя они менее заметны и касаются в основном горизонтов воды ниже горизонта с условной плотностью 16,30. Концентрации серы в 2017 г. стали выше почти в 2 раза (см. табл. 2.5.6).

Причины этих изменений, как нам кажется, связаны с зимней вертикальной конвекцией поверхностных вод, в результате чего в аэробной зоне возросло со-

держание кислорода (на треть при условной плотности 14,90), выросли его градиенты и потоки в анаэробную зону (рис. 2.5.10), и понизилась температура в холодном промежуточном слое (8,37°C в 2016 г. и 7,32°C в 2017 г.). При этом заметных изменений в распределении сероводорода относительно условной плотности при точности измерений порядка 1 мкМ мы не нашли (см. табл. 2.5.4, 2.5.5 и 2.5.6).

Основными продуктами окисления сероводорода в морской воде являются сульфит и тиосульфат [Cline, Richards, 1969; Zhang, Millero, 1993b]. Окисление сероводорода кислородом приводит к появлению сульфита, после реакции с сероводородом в продуктах окисления сероводорода появляется тиосульфат, устойчивость которого к окислению выше, чем у сульфита. Конечным продуктом окисления является сульфат. Данные по изучению продуктов окисления сероводорода показывают (см. табл. 2.5.3), что доля элементарной серы невелика, основными продуктами химического окисления (за исключением сульфата) является тиосульфат и сульфит. Верхняя часть анаэробной зоны Черного моря является зоной преимущественного окисления сероводорода (бактериального и химического), что приводит к его исчезновению в воде с условной плотностью 16,10. При низких содержаниях сероводорода (порядка 1 мкМ) в воде с условной плотностью 16,0–16,2 наблюдаемый пик концентраций «тиосульфата», очевидно, сформирован в основном сульфитом, устойчивость которого при хранении проб довольно низкая (см. рис. 2.5.3). При повторном анализе наблюдаемый пик в верхней части анаэробной

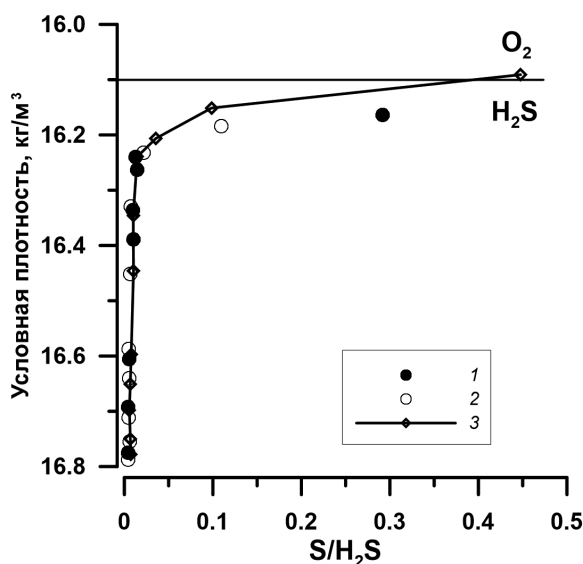


**Рис. 2.5.10.** Распределение растворенного кислорода относительно условной плотности на станциях с координатами 44,489° с.ш. и 37,869° в.д. 1 – в июле 2016 г.; 2 – в июле 2017 г.

зоны исчез, в то время как данные в воде с плотностью более 16,3 практически не изменились (см. рис. 2.5.7). Отсутствие пика сульфита в верхней части анаэробной зоны может быть связано с интенсификацией процессов турбулентной диффузии после зимней конвекции поверхностных вод. Увеличившийся поток окислителей (вследствие повышения содержания кислорода в холодном промежуточном слое при плотности 14,35–14,45) в виде взвешенных частиц железа и марганца мог привести к формированию более высоких содержаний элементной серы и полисульфидов на горизонтах с условной плотностью выше 16,30 (см. рис. 2.5.9). Если считать, что формирование полисульфидов ограничивается доступной элементной серой, то величина отношения  $S/H_2S$  будет характеризовать рост элементной серы относительно полисульфидов. Из рис. 2.5.11 видно, что содержание элементной серы растет к верхней границе анаэробной зоны, что было отмечено ранее в работах [Luther et al., 1991; Jorgensen et al., 1991; Li et al., 2008] и связывалось с максимумом ассимиляции углекислоты хемоавтотрофными бактериями.

### Сравнение результатов с ранее полученными данными

Полученных данных по восстановленным формам серы недостаточно для того, чтобы делать выводы для всего бассейна Черного моря. Однако следует признать, что введенные изменения в методику определения восстановленных форм не-



**Рис. 2.5.11.** Изменение отношения элементной серы к сероводороду (мкМ/мкМ) на станциях: 1 – Ашамба-7 (08.07.2016); 2 – Ашамба-9 (13.07.2016); 3 – Ашамба-12 (12.07.2017). Сплошная линия маркирует верхнюю границу сероводородной зоны.

сколько изменили наши представления о содержании суммы тиосульфат+сульфит и элементной серы+полисульфиды в воде Черного моря. Изменения коснулись отбора воды из батометров в атмосфере аргона, дистилляции форм серы строго в течение 30 минут. Полнота дистилляции контролируется последующей перегонкой в течение 30 минут. По результатам этой перегонки устанавливается достигнутый предел обнаружения определяемой формы. Проверена правильность определения не только тиосульфата и сульфита, но и определения элементной серы. Данная методика может применяться для отбора проб на изотопный анализ серы определенных форм, что могло бы пролить свет на механизм окисления сульфида и восстановления сульфатов.

Методика широко применялась ее авторами [Волков, Жабина, 1990а, б] для определения форм серы в воде Черного моря [Волков, 1990, 1991]. Полученные данные были осреднены для отдельных горизонтов по глубине [Волков, 1991; Volkov, Neretin, 2008] и по этой причине их сложно сравнивать с нашими данными. Однако поскольку концентрации сероводорода прямо связаны с условной плотностью [Neretin et al., 2003], то провести такое сравнение можно. Сравнение данных показывает, что наши результаты заметно ниже как для тиосульфата, так и для элементной серы. Ниже 50 нМ (предел обнаружения) было содержание тиосульфата и сульфита в анаэробной зоне Черного моря [Luther et al., 1991]. Элементная сера была определена авторами этой же работы ниже горизонта появления сероводорода. Ее содержание достигало максимума – 60 нМ ниже верхней границы анаэробной зоны, уменьшаясь затем до 20–30 нМ. Концентрация полисульфидов была ниже предела обнаружения 5 мкМ. Концентрацию около 200 нМ наблюдали в работе [Jorgensen et al., 1991] сразу ниже границы исчезновения сероводорода. Очевидно, что полученные результаты по восстановленным формам серы неплохо согласуются с данными работ [Luther et al., 1991; Jorgensen et al., 1991].

## Заключение

Проведенные исследования показали, что методика определения восстановленных форм серы, предложенная в работах [Волков, Жабина, 1990а, б], дает хорошо воспроизводимые результаты по сумме форм тиосульфат+сульфит и элементная сера+ сера полисульфидов при концентрациях меньше 1 мкМ. Воспроизводимость анализа для парных определений составляет для суммы тиосульфат+сульфит 0,01 мкМ, для суммы элементная сера+сера полисульфидов – 0,02 мкМ. Предел обнаружения для суммы форм тиосульфат+сульфит, определенный как среднее для бланковых экспериментов при анализе морской воды + 3 стандартных отклонения, составил 0,03 мкМ, а для суммы элементная сера+сера полисульфидов эта величина составила 0,02 мкМ. Предел обнаружения сульфидной формы составил 0,01 мкМ, что в 30 раз лучше стандартной методики спектрофотометрического определения сероводорода в морской воде [Дубинин и др., 2012].

Для оценки правильности анализа проведены эксперименты с раствором 2% NaCl – аналогичным по солености для вод Черного моря. Результаты методики были проверены при анализе растворов NaCl с введенными содержаниями тиосульфата (0,5–1,5 мкМ), сульфита (1 мкМ), элементной серы (до 1 мкМ) на фоне гораздо более высоких содержаний сероводорода (60 мкМ). Подбор содержаний соответствует соотношению этих форм серы в воде Черного моря на глубинах до 300 м. Показано, что методика адекватно отражает присутствие этих форм в растворах, а большое количество сероводорода эффективно удаляется в осадок суспензией основного карбоната цинка, не мешая определению микроколичеств других восстановленных форм серы.

На основании анализа вод Черного моря показано влияние условий отбора проб на результаты анализа восстановленных форм серы. Для анализа форм тиосульфат+сульфит и элементная сера+сера полисульфидов необходимо заполнять инертным газом не только посуду для анализа, но и батометры. Полученные ранее разработчиками методики [Волков, Жабина, 1990а, б] более высокие концентрации по восстановленным формам серы в воде Черного моря [Волков, 1990, 1991], очевидно, стали следствием отсутствия заполнения аргоном батометров при отборе воды. Операцию фильтрации проб для отделения тиосульфата и сульфита от элементной серы и сульфидов также следует проводить в атмосфере инертного газа (аргона). Было показано, что суспензия основного карбоната цинка не только эффективно осаждает сульфиды, но и препятствует окислению и преобразованию восстановленных форм серы при их хранении при 4°C в темном месте в течении 3 суток (для сульфита).

Получены новые данные по восстановленным формам серы в верхней части (до глубины 320 м) анаэробной зоны Черного моря. Станция отбора проб находилась в 7 милях от Голубой бухты, мониторинг проводился в июле 2016 и 2017 гг. Содержание суммы тиосульфат+сульфит росло с увеличением содержаний сероводорода от <0,03 до 0,15 мкМ с выраженным, вероятно, сульфитным максимумом в области выклинивания содержаний сероводорода (условная плотность 16,10). В 2017 г. такой максимум отсутствовал, а содержания стали выше (от 0,05 мкМ) в области выклинивания сероводорода, что косвенно свидетельствует об усилении процессов окисления сероводорода. Распределение элементной серы также растет с глубиной и увеличением содержаний сероводорода. В 2017 г. содержание серы стало заметно выше (до 0,52 мкМ), чем в 2016 г. (до 0,42 мкМ). Рост восстановленных форм серы мы связываем с ростом содержания кислорода в аэробной зоне Черного моря за счет зимней конвекции зимой 2016/2017 гг., что привело к росту градиентов в содержании кислорода и интенсификации процессов окисления сероводорода. Однако видимых изменений в распределении сероводорода в 2017 г. относительно 2016 г. не произошло.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №18-05-00580.