

Определение восстановленных форм серы в воде анаэробных бассейнов

А. В. Дубинин^{1,*}, Т. П. Демидова¹, М. Н. Римская-Корсакова¹,
Л. С. Семилова¹, О. А. Очередник²

¹Институт океанологии им. П. П. Ширинова РАН, Москва, Россия

*E-mail: dubinin_av@mail.ru

²Южное отделение Института океанологии им. П. П. Ширинова РАН, Геленджик, Россия

Поступила в редакцию 02.07.2018 г., после доработки – 31.10.2018 г.

Введение. Развитие аноксии в морских бассейнах приводит к появлению сероводорода и промежуточных восстановленных форм серы – тиосульфата, сульфита, элементной серы и серы полисульфидов. За исключением тиосульфата, данных по другим восстановленным формам серы в воде Черного моря мало. Вариации концентрации тиосульфата у разных авторов достигают 20–40 мкМ и могут быть следствием окисления сероводорода в ходе отбора проб и проведения анализа.

Материалы и методы. Проведена переоценка и развитие предложенного ранее в работах И. И. Волкова и Н. Н. Жабиной метода определения восстановленных форм серы (суммы $S_2O_3^{2-} + SO_3^{2-}$ и $S^0 + S$ полисульфидов) в воде анаэробных бассейнов. Разрушение полисульфидов и перевод элементной серы в осадок достигается после добавления к пробе морской воды суспензии $Zn_2(OH)_2CO_3$. Отделение элементной серы, серы полисульфидов и сульфидов от суммы тиосульфата и сульфита происходит путем фильтрования. Для анализа восстановленных форм серы используется их восстановление до сероводорода, определение которого происходит спектрофотометрическим методом после дистилляции в потоке аргона и осаждения в виде ZnS .

Анализ результатов. Результаты определения форм серы были проверены при анализе 2%-ных растворов $NaCl$ с введенными содержаниями тиосульфата (0,5–1,5 мкмоль), сульфита (< 1 мкмоль), элементной серы (< 1 мкмоль) на фоне гораздо более высоких концентраций сероводорода (60 мкмоль). Такие соотношения концентрации восстановленных форм серы и сероводорода обнаруживают в воде Черного моря.

Рассуждения и заключение. Показано, что предложенная методика корректно отражает присутствие восстановленных форм серы в растворах. Для анализа этих форм необходимо заполнять инертным газом батометры и проводить фильтрование проб в инертной атмосфере. Методика определения восстановленных форм серы обладает высокой чувствительностью. Предел обнаружения для суммы $S_2O_3^{2-} + SO_3^{2-}$ составляет 0,03 мкМ, для $S^0 + S^0$ полисульфидов – 0,02 мкМ. Предел обнаружения сульфидной серы – 0,01 мкМ.

Ключевые слова: тиосульфат, сульфит, элементная сера, полисульфиды, сероводород, методы определения, пределы обнаружения, Черное море.

Благодарности: работа выполнена в рамках государственного задания ИО РАН (тема № 0149-2018-0015) при частичной поддержке РФФИ (проект № 18-05-00580).

Для цитирования: Определение восстановленных форм серы в воде анаэробных бассейнов / А. В. Дубинин [и др.] // Морской гидрофизический журнал. 2019. Т. 35, № 1. С. 37–51. doi:10.22449/0233-7584-2019-1-37-51

Determination of the Reduced Sulfur Species in the Water of Anoxic Basins

A. V. Dubinin^{1,*}, T. P. Demidova¹, M. N. Rimskaya-Korsakova¹,
L. S. Semilova¹, O. A. Ocherednik²

¹Shirshov Institute of Oceanology, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

²South Branch of Shirshov Institute of Oceanology, Russian Academy of Sciences, Gelendzhik, Russia

*e-mail: dubinin_av@mail.ru

Introduction. Development of anoxia in marine basins leads to formation of hydrogen sulfide and the intermediate reduced sulfur species – thiosulfate, sulfite, zero-valent sulfur and sulfur of polysulfides. Except for thiosulfate, the data on the other reduced species of sulfur in the Black Sea water are scarce. The thiosulfate concentration in the papers of different authors varies from 2 to 40 μM ; and it can be a consequence of hydrogen sulfide oxidation during sampling and analyzing.

Data and methods. The previously proposed (by I. I. Volkov and N. N. Zhabina) method for determining the sulfur reduced species (sulfite + thiosulfate, zero-valent sulfur + sulfur of polysulfides) in the anaerobic basins' water has been re-evaluated and developed. Addition of suspension $\text{Zn}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ to a seawater sample destructs polysulfides and converts the elemental sulfur into precipitation. The elemental sulfur, sulfur polysulfides and sulfides are separated from the sum of thiosulfate and sulfite by filtration. To analyze the reduced species of sulfur, we applied their reduction to hydrogen sulfide which is determined spectrophotometrically after its distillation in the argon stream and precipitation as ZnS .

Results. The results of determining the sulfur species were tested by analyzing 2% solutions of NaCl with the introduced contents of thiosulfate (0.5–1.5 μmol), sulfite ($< 1 \mu\text{mol}$), elemental sulfur ($< 1 \mu\text{mol}$) against the background of much higher concentrations of hydrogen sulfide (60 μmol). Such ratios of concentrations of the sulfur and hydrogen sulfide reduced species are found in the Black Sea water.

Discussion and conclusion. It is shown that the proposed method correctly reflects presence of the reduced species of sulfur in the solutions. To analyze the sulfur species, the Niskin bottles are necessarily filled with the inert gas and the samples are filtered in the inert atmosphere. The method for determining the sulfur reduced species is highly sensitive. The detection limit for $(\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{SO}_3^{2-})$ is 0.03 μM , for $(\text{S}^0 + \text{S}^0 \text{ polysulfide})$ is 0.02 μM and for sulfide sulfur – 0.01 μM .

Keywords: thiosulfate, sulfite, zero-valent sulfur, polysulfides, hydrogen sulfide, method of determination, detection limit, Black Sea.

Acknowledgements: the investigation is carried out within the framework of the state task of the Institute of Oceanology, RAS (theme No. 0149-2018-0015) at the partial support of RFBR (project No. 18-05-00580).

For citation: Dubinin, A.V., Demidova, T.P., Rimskaya-Korsakova, M.N., Semilova, L.S. and Ocherednik, O.A., 2019. Determination of the Reduced Sulfur Species in the Water of Anoxic Basins. *Morskoy Gidrofizicheskiy Zhurnal*, [e-journal] 35(1), pp. 37-51. doi:10.22449/0233-7584-2019-1-37-51 (in Russian).

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 (промежуточные), представленные в основном сульфитом (SO_3^{2-}), тиосульфатом ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$), элементарной серой (S^0), полисульфидами (S_n^{2-}) [1–9]. Имеющиеся данные для анаэробных вод Черного моря и бассейна Кариакто показывают, что содержания промежуточных восстановленных форм серы могут быть на 2–3 порядка ниже содержания сероводорода. Сульфит при

наличии в воде сероводорода реагирует с ним и переходит в тиосульфат [10]. Высокие содержания элементарной серы (S^0) обнаружены в Прибосфорском районе в Черном море, где кислородсодержащие воды нижнебосфорского течения внедряются в сероводородные воды анаэробной зоны Черного моря [11]. Накопление элементарной серы найдено также ниже горизонта исчезновения сероводорода в верхней части анаэробной зоны [3, 4]. При наличии сероводорода и продуктов его диссоциации в анаэробной зоне элементарная сера реагирует с ними, образуя полисульфиды (S_n^{2-}) [1, 2, 9].

Ранее содержание тиосульфата в сумме с сульфитом определяли титрованием избытка иода в фильтрате после осаждения сероводорода [12, 13], растворенные неорганические формы серы в воде Черного моря – методом вольтамперометрии [3], элементарную серу – спектрофотометрическим методом после фильтрования и цианолиза [4]. Высокоэффективная жидкостная хроматография позволила впервые определить концентрации тиосульфата и сульфита отдельно во всей водной толще Черного моря [5]. Этот метод в той или иной модификации широко применяется в настоящее время для исследования этих соединений в анаэробных водах [6–9].

В 1990 г. предложен метод определения сероводорода, суммы элементарной серы и полисульфидов, а также суммы тиосульфата и сульфита из одной пробы воды в судовой лаборатории [14, 15]. С его помощью можно определять содержание перечисленных форм серы с пределом обнаружения около 1 мкг S. Слабая сторона этого метода – невозможность определить отдельно сульфит и тиосульфат, а также разделить серу полисульфидов и элементарную. Несмотря на эти недостатки, метод имеет ряд несомненных достоинств. Он обладает высокой чувствительностью, можно применять его в судовых условиях и получать данные уже в ходе рейса, а также использовать для исследования изотопного состава серы восстановленных форм [16].

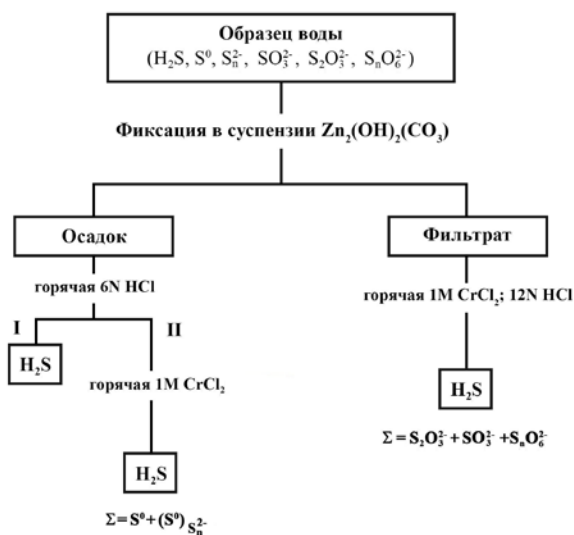


Рис. 1. Схема проведения анализа. Измененный вариант рис. 2 из работы [16, с. 62]

Fig. 1. Scheme of analyzing. Modified version of Fig. 2 from [16, p. 62]

В методе предусматривается разделение форм серы после осаждения сероводорода, полисульфидов и элементной серы суспензией $Zn_2(OH)_2CO_3$ (рис. 1). Тиосульфат и сульфит остаются в фильтрате. В своих работах [14, 15] авторы не приводят данные об устойчивости тиосульфата и сульфита в растворах с суспензией $Zn_2(OH)_2CO_3$, оценке достижения полноты проведения анализа, пределах обнаружения форм серы в растворах морской воды и воспроизводимости метода. Нет и данных о том, как влияет на результаты заполнение батометра воздухом и инертным газом при отборе проб воды, а также фильтрация проб на воздухе, которую авторы рекомендовали в своей методике. Кроме того, остались неясными степень полноты удаления сульфида из пробы и ее влияние на определение тиосульфата и элементной серы.

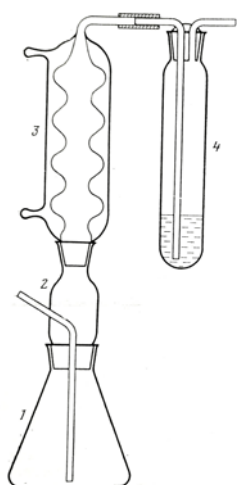
В данной работе мы приводим результаты исследования восстановленных форм серы, проведенного с помощью откорректированной нами методики их определения. Изменения в методику внесены на основании данных экспериментов. Рассмотрено влияние на результаты анализа форм серы отбора проб воды из батометра после его заполнения воздухом и аргоном. Фильтрация для отделения суспензии $Zn_2(OH)_2CO_3$ от морской воды проводилась в атмосфере воздуха и аргона. Исследована устойчивость тиосульфата и сульфита в фильтрате 2%-ных растворов NaCl, что важно для оценки времени хранения проб до анализа. Уточнены время, необходимое для проведения количественного анализа, и пределы обнаружения форм серы. С учетом данных проведенных экспериментов получены новые результаты для верхней части анаэробной зоны Черного моря.

Методы определения

Данные по восстановленным формам серы в морской воде Черного моря были получены на станциях Ашамба-7 и Ашамба-9 (09 и 13 июля 2016 г.) с координатами $44,489^\circ$ с. ш. и $37,869^\circ$ в. д. до глубины 320 м (условная плотность $16,78 \text{ кг/м}^3$). Гидрофизические измерения выполнялись зондом *Sea-Bird SBE 19plus*. Отбор проб проводился с помощью комплекса *Rosette*, оснащенного шестью 4-литровыми батометрами Нискина. Содержание сероводорода определяли спектрофотометрическим методом [17].

Схема метода определения суммы сульфита и тиосульфата, элементной серы и серы полисульфидов и сульфида приведена на рис. 1. Методика подготовки реактивов и последовательность операций описаны в работах [14, 15] и практически не подвергались изменению. Объем морской воды для анализа тиосульфата и сульфита – 200 мл, кроме экспериментов с 2%-ным раствором NaCl (60 или 100 мл). Объем морской воды для анализа элементной серы обычно составлял около 500 мл. Суспензию $Zn_2(OH)_2CO_3$ в пробе коагулировали всегда в течение 1 ч. Все операции фильтрования проводили на установке *Millipore* (мембранный фильтр *Durapore*, размер пор $0,45 \text{ мкм}$ HV, диаметр 47 мм). Фильтрование проводили либо на воздухе, либо в атмосфере аргона высокой чистоты (99,998%). Фильтрат или фильтр (в зависимости от вида определения форм серы) вносят в заполненную аргоном реакционную колбу объемом 350 или 500 мл, после внесения пробы продолжают продувать аргоном еще в течение 5 мин. В случае определения суммы сульфита и тиосульфата в фильтрат добавляют 15 мл 12N HCl и 30 мл 1M CrCl₂. Раствор нагревают

до кипения, добиваясь постоянного потока аргона (80–90 пузырьков в поглотителе, который заполнен ацетатом Zn (20 мл)) (рис. 2). Время отгонки после начала кипения составляет всегда 30 мин. Это число найдено опытным путем, поэтому поглотители для H_2S меняются каждые 30 мин. Первый поглотитель служит для определения суммы тиосульфата и сульфита (результаты анализа пересчитаны только на тиосульфат). Во втором определяется полнота отгонки и величина бланкового эксперимента. Полнота проведения анализа (отгонки) оценивалась величиной совпадения введенного и полученного при анализе количества аналита. В количественном анализе она должна быть близкой к 100%. Полнота выхода зависит от времени дистилляции, она оказалась близкой к 100% при времени дистилляции 30 мин. Проверяется этот параметр варьированием времени дистилляции со сменой поглотителя через определенное время.



Р и с. 2. Установка для определения восстановленных форм серы: 1 – реакционная колба объемом 350 мл или 500 мл; 2 – переходник с газоподводящей трубкой, заполненной Ar; 3 – обратный холодильник; 4 – пробирка-поглотитель H_2S . Измененный вариант рисунка из работы [14, с. 583]

F i g. 2. Device for determining the reduced sulfur species: 1 – reaction flask (300 or 500 ml); 2 – adaptor with a gas-streaming pipe filled with Ar; 3 – back-flow condenser; 4 – test-tube absorbing H_2S . Modified version of the figure from [14, p. 583]

Определение сульфида и элементарной серы проводится из осадка на фильтре, который помещается в продуемую аргоном реакционную колбу (рис. 2). После внесения образца добавляется 30 мл 6N HCl, раствор с осадком нагревается до кипения в токе аргона. Отгонка после прекращения нагревания продолжается 30 мин. После смены первого поглотителя, в котором определяется сероводород сульфидов, во втором поглотителе контролируют полноту отгонки сероводорода. Затем в ту же колбу добавляют 30 мл 1M $CrCl_2$, и после начала кипения отгонка уже без нагревания продолжается 30 мин. В третьем поглотителе получают содержание элементарной серы, а в следующем после смены, четвертом, – полноту отгонки и бланк холостого опыта. Таким образом, при отгонке фильтрата H_2S поглощают двумя поглотителями с ацетатом цинка в течение 1 ч (30 + 30 мин), для отгонки осадка необходимо четыре поглотителя с ацетатом цинка, продолжительность 2 ч. Предел обнаружения рассчитывается как три стандартных отклонения от среднего значения для бланкового эксперимента.

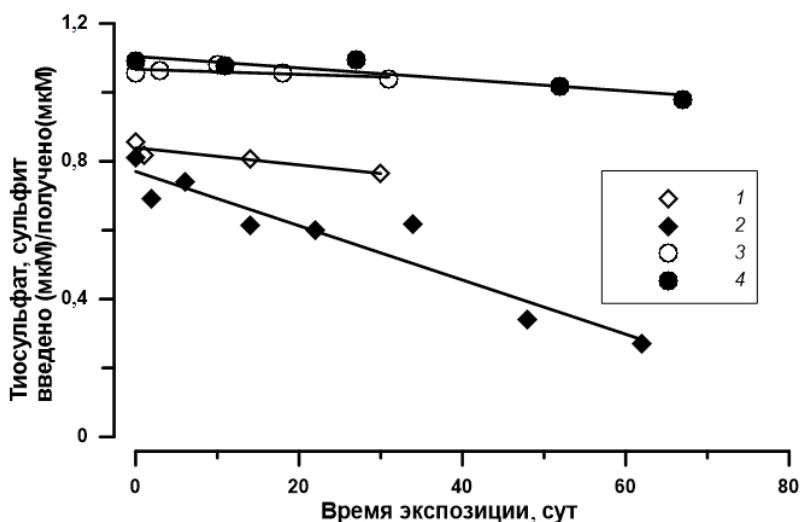
Результаты и их обсуждение

Определение устойчивости тиосульфата и сульфита в фильтрате после удаления суспензии основного карбоната цинка

Для разделения форм серы используется суспензия $Zn_2(OH)_2CO_3$ в смеси с глицерином [13]. Глицерин в суспензии способствует устойчивости сульфита

в растворе. В методике [14, 15] предполагается проведение анализа сразу после отбора проб воды из батометра, что не всегда возможно. Чтобы определить пределы устойчивости тиосульфата и сульфита в растворе, поставлен ряд экспериментов с использованием 2%-ных растворов NaCl, приготовленных на бескислородной воде. Количество соли в 2%-ном растворе NaCl примерно соответствует содержанию соли (электролита) в морской воде. Сходная концентрация электролита в 2%-ном растворе NaCl и морской воде Черного моря приводит к одинаковым условиям коагуляции основного карбоната цинка. Этот фактор определяет время фильтрации пробы и количество коллоидных частиц, попадающих в фильтрат. Использование растворов NaCl вместо морской воды связано с возможным наличием тиосульфата и сульфита в морской воде.

После фильтрования в атмосфере аргона из фильтрата отбирали серию проб по 100 мл (от 5 до 9). Одна из проб использовалась для определения кислорода по методу Винклера [18], остальные анализировали для определения форм серы через определенные интервалы времени. При хранении раствора тиосульфата (концентрацией от 2,20 до 2,45 мкМ) в закрытой полиэтиленовой бутылки при температуре +4 °С в темноте в течение 67 сут содержание тиосульфата составило не менее 98% от введенного (рис. 3). Аналогично были поставлены эксперименты по устойчивости сульфита. В первой серии выход сульфита при исходном содержании 4,10–4,65 мкМ составил от 86% в первые сутки до 76% через 30 сут проведения эксперимента. Во второй серии с более высоким содержанием кислорода выход сульфита составил от 82% в начале эксперимента до 27% на 62-е сутки (рис. 3). Эксперименты показали высокую устойчивость тиосульфата в растворах и сохранение до 90% сульфита в течение, по крайней мере, трех суток хранения растворов.



Р и с. 3. Изменение содержания Na_2SO_3 (~ 5 мкМ) (1, 2) и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (~ 2,5 мкМ) (3, 4) в фильтрате 2%-ного раствора NaCl после фильтрования суспензии $\text{Zn}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ при разном исходном содержании растворенного кислорода: 1 – 58 мкМ; 2 – 87 мкМ; 3 – 51 мкМ; 4 – 135 мкМ

F i g. 3. Change of content of Na_2SO_3 (~ 5 μM) (1, 2) and $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (~ 2.5 μM) (3, 4) in the filtrate of the 2%-solution of NaCl after filtering suspension $\text{Zn}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ at different initial contents of the dissolved oxygen: 1 – 58 μM ; 2 – 87 μM ; 3 – 51 μM ; 4 – 135 μM

Определение тиосульфата в присутствии большого количества сероводорода

Ранее рекомендуемое время проведения анализа одной формы серы составляло 20–25 минут [14, 15]. Мы увеличили время проведения анализа до 30 мин на основании экспериментально установленной длительности достижения полноты проведения анализа. Оценку полноты определения форм серы, правильности и предела обнаружения проводили в 2%-ном растворе NaCl, добавляя 10 мл суспензии $Zn_2(OH)_2CO_3$ и растворы элементарной серы, тиосульфата, сульфита и сульфида натрия известных концентраций.

Т а б л и ц а 1
T a b l e 1

Изменение содержания форм серы в процессе окисления сероводорода, мкг S
Variation of the sulfur species content in the process of the hydrogen sulfide oxidation, $\mu\text{g S}$

Время приготовления (анализа) проб, сут / Time of the samples preparation (analysis), day	В фильтрате / In filtrate				В осадке на фильтре / In sediment on the filter				Суммарное содержание (выход серы) с вычитанием бланков / Total content (sulfur yield) with the subtracted blanks
	Поглотители / Absorbers								
	1	2	3	4	1	2	3	4	
	H ₂ S	бланк / blank	S ₂ O ₃	бланк / blank	H ₂ S	бланк / blank	S ⁰	бланк / blank	
0(1)	1,3	0,1	9,4	0,4	1869	6,3	2,5	0,3	1875 (1,03)
0(3)	1,0	0,1	9,5	0,7	1868	2,9	2,5	0,2	1877 (1,03)
0(6)	1,6	0,1	11,0	0,7	1894	5,9	1,8	0,2	1901 (1,05)
3(3)	10,9	0,7	120,0	3,4	1602	6,9	9,4	0,3	1731 (0,95)
7(7)	27,9	1,4	305,0	4,4	1083	0,8	12,2	0,4	1420 (0,78)
21(21)	33,3	2,7	451,0	7,0	775	0,3	12,7	0,2	1261 (0,69)
35(35)	26,3	1,9	433,0	4,1	574	0,3	28,9	0,2	1056 (0,58)

Примечание. Начальное содержание сероводорода в 2%-ном растворе NaCl равно 1818 мкг S (56,8 мкмоль H₂S). Суммарное содержание получено с вычитанием бланковых экспериментов.
Note. The hydrogen sulfide initial content in the 2%-solution of NaCl equals 1818 $\mu\text{g S}$ (56.8 $\mu\text{mol H}_2\text{S}$). Total content is obtained after subtracting the blank experiments.

Разделение форм серы методом фильтрования может стать причиной попадания в фильтрат заметного количества сульфидов при недостаточной коагуляции суспензии $Zn_2(OH)_2CO_3$. Согласно методике (рис. 1), эти сульфиды определяются как тиосульфат и сульфит. Чтобы выяснить степень мешающего влияния сульфидов, метод анализа форм серы был применен для раствора сульфида натрия. Пробы отбирались из раствора Na₂S во время его хранения в стеклянной колбе при $t = 22$ °C в течение 35 сут (табл. 1). Аликвоту (1 мл) с содержанием H₂S около 60 мкмоль вводили в 2%-ный раствор NaCl, куда затем добавляли суспензию $Zn_2(OH)_2CO_3$ (10 мл). Пробы до анализа хранили в темноте при $t = +4$ °C. Первая проба была отфильтрована через сутки, полученные фильтрат (< 0,45 мкм) и фильтр с осадком проанализированы каждый с использованием четырех поглотителей. Поглотители менялись через каждые 30 минут дистилляции сероводорода. Перед первым поглотителем в пробу добавили 15 мл 6N HCl, перед третьим – 15 мл 12 NHCl и 30 мл 1M CrCl₂. По методике (рис. 1) в фильтрат не добавляют 15 мл 6N HCl. Однако в эксперименте

Таблица 2
Table 2

Влияние полноты соосаждения сульфида суспензии основного карбоната цинка на определение микроколичеств тиосульфата в фильтрате
The influence of the completeness of co-precipitation of sulfide by a suspension of zinc hydroxocarbonate on the determination of trace amounts of thiosulfate in the filtrate

Эксперимент / Experiment	Исходный состав восстановленных форм серы в 2%-ном растворе NaCl / Initial composition of the reduced forms of sulfur in the 2%-solution of NaCl	Время экспозиции фильтра до анализа, ч / Exposure time of filtrate before analysis, hours	Введенное количество серы тиосульфата, мкг / Introduced amount of the thiosulfate sulfur, µg	Полученное количество серы в поглотителях, мкг / The obtained amount of sulfur in absorbers, µg				Всего получено серы, мкг / Total amount of the obtained sulfur, µg	Выход, получено / введено, % / Yield, obtained/introduced, %		
				1		2				3	4
				S H ₂ S	S H ₂ S	S S ₂ O ₃	S S ₂ O ₃				
1	1,05 мкмоль Na ₂ S ₂ O ₃ / 1,05 µmol Na ₂ S ₂ O ₃	1	67,4	9,9	0,4	59,8	2,1	67,1	100		
2	1,05 мкмоль Na ₂ S ₂ O ₃ / 1,05 µmol Na ₂ S ₂ O ₃	1	67,4	7,9	0,6	60,2	1,0	66,5	99		
3	1,05 мкмоль Na ₂ S ₂ O ₃ / 1,05 µmol Na ₂ S ₂ O ₃	1	67,4	9,3	0,4	54,2	3,5	59,6	88		
4	60 мкмоль H ₂ S + 0,90 мкмоль Na ₂ S ₂ O ₃ / 60 µmol H ₂ S + 0,90 µmol Na ₂ S ₂ O ₃	18	57,3	9,7	0,4	53,4	2,4	60,3	105		
5	60 мкмоль H ₂ S + 1,00 мкмоль Na ₂ S ₂ O ₃ / 60 µmol H ₂ S + 1,00 µmol Na ₂ S ₂ O ₃	42	64,1	8,4	0,4	65,0	2,9	70,1	109		
6	60 мкмоль H ₂ S + 1,26 мкмоль Na ₂ S ₂ O ₃ / 60 µmol H ₂ S + 1,26 µmol Na ₂ S ₂ O ₃	66	80,9	9,5	0,6	82,2	3,1	87,9	109		
Среднее / Mean				0,5		2,5					
Стандартное отклонение / Standard deviation				0,1		0,9					

Примечание. Приведено среднее значение и стандартное отклонение для следовых количеств сероводорода (2-й поглотитель) и тиосульфата (4-й поглотитель). Расчет полученной серы проведен по формуле $(C_1 - C_2) + (C_3 - C_4)$, где C_n – содержание серы в поглотителе 1–4.
Note. Presented data are the mean value and the standard deviation for hydrogen sulfide (2nd absorber) and thiosulfate (4th absorber) trace amounts. The obtained sulfur is calculated by the formula $(C_1 - C_2) + (C_3 - C_4)$, where C_n is the sulfur content in the absorber 1–4.

нас интересовало количество сероводорода, которое выделяется без восстановителя CrCl_2 и соответствует доле ZnS , прошедшего через фильтр 0,45 мкм. Вторая проба была проанализирована через 3 сут, третья – через 6 сут. Во всех трех пробах идентифицирован только сульфид (поглотитель 1, фильтр с осадком). В фильтрате (поглотитель 1) отмечено содержание сульфидной формы серы ниже предела обнаружения. Это говорит о полноте перехода сероводорода в осадок (поглотитель 1) (табл. 1). По мере окисления сероводорода росло количество других восстановленных форм серы – суммы тиосульфатов и сульфитов (поглотитель 3, фильтрат) и элементной серы (поглотитель 3, осадок). Уменьшение содержания H_2S в растворе приводит к снижению его следовых количеств (поглотитель 2, осадок, до 6,9 мкг серы). Эти следы сероводорода могли быть ранее интерпретированы как элементная сера.

Появление сероводорода при обработке фильтрата 6N HCl без восстановителя может быть связано с разложением тиосульфата при кипячении на сероводород и тетрагидрат [19]:



Чтобы подтвердить этот вывод, фильтрат 2%-ного раствора NaCl , содержащего S_2O_3 в количестве, близком к его концентрации в воде Черного моря (около 1 мкмоль), отгоняли, используя четыре поглотителя (табл. 2). Сероводород в первых трех экспериментах не вводили. В результате было показано, что в первом поглотителе появляется сероводород в количестве, примерно равном теоретическому отношению серы в сероводороде к сере в тиосульфате – 1/9. Добавление сероводорода в систему (эксперименты 4–6) это соотношение не изменило (табл. 2). Предел обнаружения сероводорода составил 0,03 мкмоль, а тиосульфата – 0,05 мкмоль. В пробах морской воды, когда, согласно методике (рис. 1), определение сульфидной серы в фильтрате не проводится, предел обнаружения составил 0,03 мкМ в расчете на тиосульфат. Проведенные эксперименты показали, что H_2S эффективно удаляется в осадок основным карбонатом цинка в виде ZnS . С учетом бланковых экспериментов в поглотителях 2 и 4 (табл. 2) выход S_2O_3 составил 88–109%.

Определение правильности анализа элементной серы

В работах, посвященных методике [1, 14, 15], нет данных о проверке метода определения элементной серы. Мы проверили его правильность и определили предел обнаружения элементной серы в 2%-ном растворе NaCl . Бланк реактивов (0,002 мкмоль (H_2S) и 0,004 мкмоль (S^0)) оказался на порядок ниже предела обнаружения (табл. 3). Элементная сера была растворена в ацетоне (1 мкмоль/мл). Затем 1 мл раствора серы в ацетоне вводился в 2%-ный раствор NaCl . После добавления суспензии $\text{Zn}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ раствор выдерживался в течение 1 ч до процедуры фильтрования (0,45 мкм). В фильтрате и на фильтре была определена элементная сера после нагревания до кипения с 1M CrCl_2 и 12N HCl . Около 0,1 мкмоль серы осталось в фильтрате, что составило примерно 20% от вводимых содержаний (рис. 4). Остальная сера была найдена на фильтре (примерно 80%), отклонение суммы взвешенной и растворенной серы от введенной не превысило 10% (табл. 3).

Таблица 3
Table 3

Результаты определения элементарной серы, мкмоль, полученные для фильтрата и осадка на фильтре после фильтрования суспензии основного карбоната цинка 2%-ного раствора NaCl
Results of determining the elemental sulfur, μmol , obtained for filtrate and precipitation on the filter after filtering suspension of the zinc hydroxocarbonate in the 2%-solution of NaCl

Эксперимент / Experiment	Введено серы / Introduced sulfur	Содержание серы / Sulfur content				Получено серы / the obtained sulfur	Отклонение, % / Deviation, %
		в фильтрате / in filtrate		в осадке на фильтре / in precipitation on the filter			
		Поглотители / Absorbers					
		1	2	1	2		
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 / Mean		-	0,003	-	0,008	-	-
Стандартное отклонение / Standard deviation		-	0,001	-	0,002	-	-
Предел определения / Limit of determination		-	0,009	-	0,027	-	-

Примечание. Анализ раствора и осадка проводился на два поглотителя: 1-й – 30 мин, 2-й – 30 мин.

Note. Solution and precipitation were analyzed for two absorbers: the 1st – 30 min, the 2nd – 30 min.

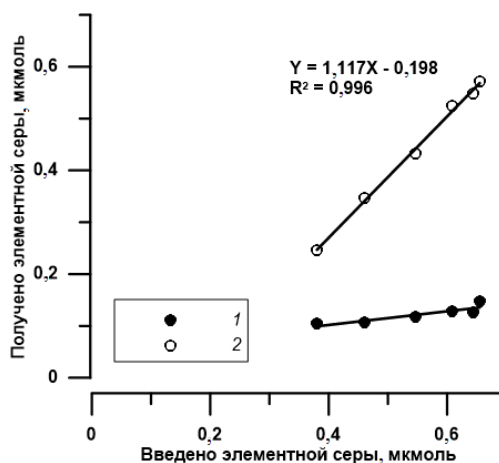


Рис. 4. Определение элементарной серы в растворе 2%-ного NaCl: 1 – фильтрат, 2 – осадок

Fig. 4. Determination of zero-valent sulfur in the 2%-solution of NaCl: 1 – filtrate, 2 – precipitate

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

Метод определения восстановленных форм серы [14, 15] предусматривал заполнение химической посуды до анализа инертным газом аргоном для предотвращения окисления проб. Отбор воды из батометра при заполнении его аргоном для данного вида анализа ранее не проводился. Последующая операция фильтрования взвеси $Zn_2(OH)_2CO_3$ на воздухе могла приводить к окислению восстановленных форм серы в пробе. Заполнение батометров аргоном [17, 20] показало, что в области малых содержаний H_2S чувствительности методики определения (0,3 мкМ) недостаточно для оценки влияния кислорода воздуха на содержание сероводорода в воде. В то же время количество определяемого кислорода в субокислительном слое заметно зависит от заполнения инертным газом батометров на борту судна [21].

На станции Ашамба-7 мы закрыли на восьми горизонтах по два батометра, проводя отбор проб при заполнении аргоном и воздухом соответственно. Пробы для определения форм серы отбирали в герметичные бутылки (1,0 л), в которые заранее на берегу добавили суспензию $Zn_2(OH)_2CO_3$, а затем заполнили их аргоном. Пробы, отобранные из батометра при заполнении его аргоном или воздухом, фильтровали соответственно в атмосфере аргона или воздуха.

Т а б л и ц а 4
T a b l e 4

Влияние заполнения батометров аргоном и воздухом при отборе проб воды на определение восстановленных форм серы (сероводород, тиосульфат, элементная сера), мкМ, в воде Черного моря на станции Ашамба-7 (09.07.2016)

Influence of filling the Niskin bottles with argon and air during water sampling upon determining the reduced species of sulfur (hydrogen sulfide, thiosulfate, zero-valent sulfur), μmol , in the Black Sea water at the station Ashamba-7 (09.07.2016)

Глубина, м / Depth, m	$t, ^\circ\text{C}^1$	$\theta, ^\circ\text{C}^2$	Соленость, епс / Salinity, psu	Плотность, кг/м ³ / Density, kg/m ³	Содержание форм серы при заполнении / Content of the sulfur species during filling with					
					аргоном / argon			воздухом / air		
					H_2S	S^0	S_2O_3	H_2S	S^0	S_2O_3
150	8,65	8,64	20,71	16,00	< 0,01	но ³ / nd ³	но / nd	< 0,01	но / nd	но / nd
160	8,68	8,67	20,88	16,12	< 0,01	но / nd	но / nd	< 0,01	но / nd	но / nd
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

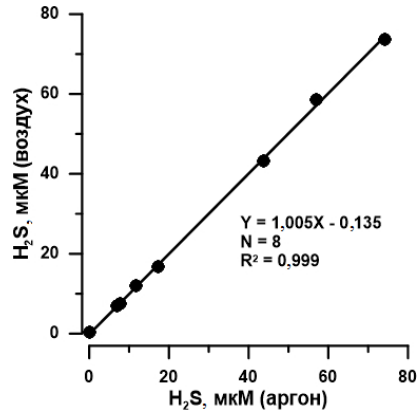
¹ – температура / ¹ – temperature

² – потенциальная температура / ² potential temperature

³ – не определяли / ³ no determined

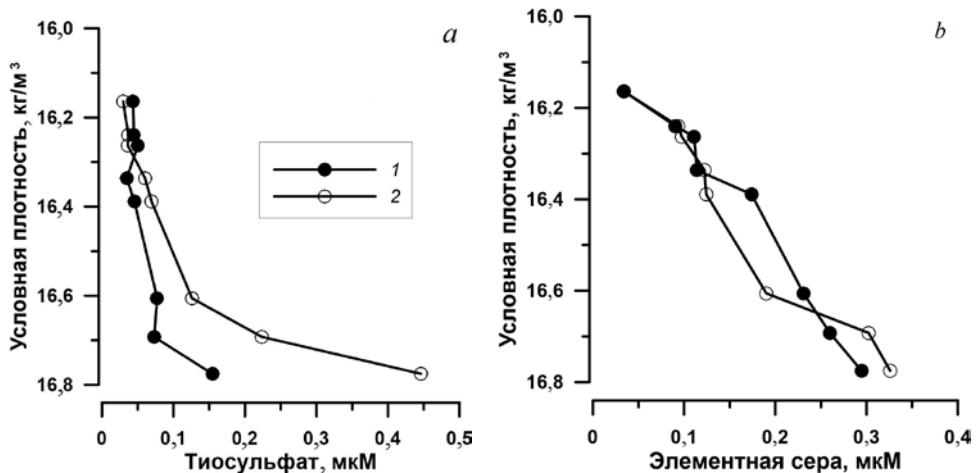
Данные для сероводорода, полученные при отборе проб двумя способами, приведены в табл. 4 и на рис. 5. Из рис. 5 видно, что кислород воздуха

не влияет на содержание H_2S в пределах чувствительности применяемого метода анализа (0,3 мкМ) [17]. Иной результат получен для тиосульфата (рис. 6, *a*). Очевидно, что данные о содержании тиосульфата и сульфита, полученные без заполнения батометра аргоном, выше при содержаниях H_2S больше 9 мкМ (табл. 4). При отборе воды из батометра происходит частичное окисление H_2S . При содержании сероводорода 74 мкМ добавка достигает 65% (табл. 4). Влияние метода отбора проб из батометра на концентрации элементарной серы существенно меньше (рис. 6, *b*), различия между содержаниями находятся в пределах ошибки анализа (табл. 4).



Р и с. 5. Сравнение концентрации сероводорода (мкМ) в параллельно закрытых батометрах, заполненных при отборе проб воздухом и аргоном

F i g. 5. Comparison of the hydrogen sulfide concentration (μM) in the parallel-closed Niskin bottles filled with air and argon during sampling



Р и с. 6. Сравнение концентрации тиосульфата (*a*) и элементарной серы (*b*) в параллельно закрытых батометрах, заполненных при отборе проб аргоном (1) и воздухом (2)

F i g. 6. Comparison of the thiosulfate (*a*) and zero-valent sulfur (*b*) concentrations in the parallel-closed Niskin bottles filled with argon (1) and air (2) during sampling

Фильтрация проб с суспензией $Zn_2(OH)_2CO_3$ на воздухе может приводить к окислению восстановленных форм серы. На станции Ашамба-9 все пробы отбирали из батометров, используя аргон для их заполнения (табл. 5). Пробы фильтровали в атмосфере аргона, а три из них, кроме этого, дополнительно на воздухе. Значимых различий в данных по содержанию тиосульфата в пробах, отфильтрованных в атмосфере аргона и воздуха, мы не получили. Данные по элементной сере при фильтрации на воздухе оказались систематически ниже результатов, полученных при фильтрации в атмосфере аргона (табл. 5). Полученная систематическая ошибка может свидетельствовать об окислении серы при фильтрации на воздухе. Эти результаты не противоречат данным по элементной сере, приведенным в табл. 4 и на рис. 6, б. Заполнение батометров воздухом приводит к окислению части H_2S и появлению вновь образованной S^0 . При процедуре фильтрации происходит частичное окисление S^0 .

Т а б л и ц а 5
Table 5

Содержание восстановленных форм серы (сероводород, тиосульфат, элементная сера), мкМ, в воде Черного моря на станции Ашамба-9 (13.07.2016)
Content of the reduced species of sulfur (hydrogen sulfide, thiosulfate, zero-valent sulfur), μM , in the Black Sea water at the station Ashamba-9 (13.07.2016)

Глубина, м / Depth, m	$t, ^\circ C$ ¹	$\theta, ^\circ C$ ²	Соленость, епс / Salinity, psu	Плотность, кг/м ³ / Density, kg/m ³	H_2S	S_2O_3	S^0
145	8,66	8,65	20,70	15,99	< 0,01	< 0,03	0,03
156	8,67	8,66	20,88	16,13	< 0,01	0,06	< 0,02
159	8,65	8,64	20,92	16,16	< 0,01	0,06	< 0,02
164	8,66	8,64	20,95	16,18	0,31	0,06	0,03
170	8,65	8,63	21,01	16,23	4,61	0,03 (0,04) ³	0,10 (0,06)
181	8,66	8,65	21,13	16,33	12,7	< 0,03	0,09
202	8,70	8,68	21,30	16,45	24,4	0,06	0,16
230	8,75	8,73	21,48	16,59	38,0	0,07 (0,06)	0,19 (0,16)
250	8,77	8,75	21,55	16,64	46,4	0,09	0,25
280	8,80	8,77	21,64	16,71	57,8	0,08	0,28
300	8,82	8,79	21,70	16,76	71,4	но ⁴ / nd ⁴	0,42
321	8,83	8,80	21,75	16,79	75,5	0,10 (0,13)	0,34 (0,25)

¹ – температура / ¹ – temperature

² – потенциальная температура / ² – potential temperature

³ – результаты в скобках получены после фильтрации на воздухе / ³ – the results in brackets are obtained after filtering in the air

⁴ – не определяли / ⁴ – no determined

На основании анализа проб бланковых экспериментов были рассчитаны пределы обнаружения. Предел обнаружения H_2S и S^0 , рассчитанный как сумма среднего значения и трех стандартных отклонений, составил 0,01 и 0,02 мкМ соответственно. Предел обнаружения ($S_2O_3 + SO_3$) – 0,03 мкМ.

Заключение

Проведенные исследования показали, что методика определения восстановленных форм серы, предложенная в работах [14, 15], обладает хорошей чувствительностью для суммы форм ($S_2O_3^{2-} + SO_3^{2-}$) и ($S^0 + S^0$ полисульфидов). Предел обнаружения для суммы тиосульфатов и сульфитов ($S_2O_3^{2-} + SO_3^{2-}$), определенный как сумма среднего значения и трех стандартных отклонений для бланковых экспериментов при анализе морской воды, составил 0,03 мкМ, а для суммы элементной серы и серы полисульфидов ($S^0 + S^0$ полисульфидов) – 0,02 мкМ. Предел обнаружения H_2S равен 0,01 мкМ, что в 30 раз лучше результата, полученного с использованием стандартной методики спектрофотометрического определения H_2S в морской воде [17].

Правильность методики и результатов измерений была проверена с помощью 2%-ных растворов NaCl с введенными содержаниями тиосульфата (0,5–1,5 мкмоль), сульфита (1 мкмоль), элементной серы (до 1 мкмоль) на фоне гораздо более высоких содержаний сероводорода (60 мкмоль). Подбор содержаний соответствует соотношению этих форм серы в воде Черного моря. Показано, что методика адекватно отражает присутствие этих форм в растворах, а большое количество H_2S эффективно удаляется в осадок суспензией $Zn_2(OH)_2CO_3$, не мешая определению микроколичеств других восстановленных форм серы. Для анализа восстановленных форм серы необходимо заполнять инертным газом батометры и проводить фильтрование в инертной атмосфере.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волков И. И. Элементарная сера в воде Черного моря // Доклады АН СССР. 1990. Т. 315, № 1. С. 201–205.
2. Волков И. И. Соединения восстановленной серы в воде Черного моря // Изменчивость экосистемы Черного моря: Естественные и антропогенные факторы. М. : Наука, 1991. С. 53–72.
3. Luther III G. W., Church T. M., Powell D. Sulfur speciation and sulfide oxidation in the water column of the Black Sea // Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers. 1991. Vol. 38, suppl. 2. P. S1121–S1137. [https://doi.org/10.1016/S0198-0149\(10\)80027-5](https://doi.org/10.1016/S0198-0149(10)80027-5)
4. Sulfide oxidation in the anoxic Black Sea chemocline / B. B. Jørgensen [et al.] // Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers. 1991. Vol. 38, suppl. 2. P. S1083–S1103. [https://doi.org/10.1016/S0198-0149\(10\)80025-1](https://doi.org/10.1016/S0198-0149(10)80025-1)
5. Valravamurthy A., Mopper K. Determination of sulfite and thiosulfate in aqueous samples including anoxic seawater by liquid chromatography after derivatization with 2,2'-dithiobis (5-nitropyridine) // Environmental Science & Technology. 1990. Vol. 24, iss. 3. P. 333–337. doi:10.1021/es00073a007
6. Zhang J.-Z., Millero F. J. The chemistry of the anoxic waters in the Cariaco Trench // Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers. 1993. Vol. 40, iss. 5. P. 1023–1041. [https://doi.org/10.1016/0967-0637\(93\)90088-K](https://doi.org/10.1016/0967-0637(93)90088-K)
7. Vertical distributions of thiosulfate and sulfite in the Cariaco Basin/ M. K. Hayes [et al.] // Limnology and Oceanography. 2006. Vol. 51, iss. 1. P. 280–287. <https://doi.org/10.4319/lo.2006.51.1.0280>
8. Controls on iron, manganese and intermediate oxidation state sulfur compounds in the Cariaco Basin / D. Percy [et al.] // Marine Chemistry. 2008. Vol. 111, iss. 1–2. P. 47–62. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2007.02.001>

9. Relationship of sulfur speciation to hydrographic conditions and chemoautotrophic production in the Cariaco Basin / X. Li [et al.] // *Marine Chemistry*. 2008. Vol. 112, iss. 1–2. P. 53–64. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2008.06.002>
10. Zhang J.-Z., Millero F. J. The products from the oxidation of H₂S in seawater // *Geochimica Cosmochimica Acta*. 1993. Vol. 57, iss. 8. P. 1705–1718. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(93\)90108-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(93)90108-9)
11. Lateral injection of oxygen with the Bosphorus plum-fingers of oxidizing potential in the Black Sea / S. K. Kononov [et al.] // *Limnology and Oceanography*. 2003. Vol. 48, iss. 6. P. 2369–2376. <https://doi.org/10.4319/lo.2003.48.6.2369>
12. Скопинцев Б. А., Губин Ф. А. Некоторые результаты гидрохимических исследований в Черном море в 1952 и 1953 годах // Труды Морского Гидрофизического института АН СССР. М. : Изд-во АН СССР, 1955. Т. 5. С. 71–98.
13. Волков И. И., Остроумов Э. А. Определение тиосульфатов в иловых водах осадков Черного моря // Доклады АН СССР. 1957. Т. 114, № 4. С. 853–855.
14. Волков И. И., Жабина Н. Н. Определение тиосульфатов и сульфитов в морской воде // *Океанология*. 1990. Т. 30, № 4. С. 582–587.
15. Волков И. И., Жабина Н. Н. Метод определения восстановленных соединений серы в морской воде // *Океанология*. 1990. Т. 30, № 5. С. 778–782.
16. Neretin L. N., Böttcher M. E., Grinenko V. A. Sulfur isotope geochemistry of the Black Sea water column // *Chemical Geology*. 2003. Vol. 200, iss. 1–2. P. 59–69. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(03\)00129-3](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(03)00129-3)
17. 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.
18. Современные методы гидрохимических исследований океана / Л. Л. Демина [и др.]. М. : ИО АН СССР, 1992. 199 с.
19. Вольнский Н. П. Тиосерная кислота. Политионаты. Реакция Вакенродера. М. : Наука, 1971. 79 с.
20. Безбородов А. А. Тонкая геохимическая структура зоны взаимодействия аэробных и анаэробных вод в Черном море // Комплексные океанографические исследования Черного моря / Отв. ред. В. Н. Еремеев. Севастополь : МГИ АН УССР, 1989. С. 131–152.
21. Об определении низких концентраций кислорода методом Винклера / Е. В. Якушев [и др.] // *Океанология*. 2012. Т. 52, № 1. С. 131–138.

Об авторах:

Дубинин Александр Владимирович, главный научный сотрудник, лаборатория геохимии, ИО РАН (117997, Российская Федерация, Москва, Нахимовский проспект, д. 36), и.о. заведующего лабораторией, доктор химических наук, **ResearcherID: F-9008-2014**, e-mail: dubinin_av@mail.ru

Демидова Татьяна Петровна, научный сотрудник, лаборатория геохимии, ИО РАН (117997, Российская Федерация, Москва, Нахимовский проспект, д. 36)

Римская-Корсакова Мария Николаевна, старший научный сотрудник, лаборатория геохимии, ИО РАН (117997, Россия, Москва, Нахимовский проспект, д. 36), кандидат химических наук, **ResearcherID: S-2127-2016**, korsakova@ocean.ru

Семилова Любовь Сергеевна, лаборант, лаборатория геохимии, ИО РАН (117997, Россия, Москва, Нахимовский проспект, д. 36), semilova.luybov@mail.ru

Очередник Оксана Анатольевна, аспирант, младший научный сотрудник, лаборатория химии моря, ИО ИО РАН (353467, Россия, Краснодарский край, г. Геленджик, ул. Просторная, д. 1Г), e-mail: ksushagub@gmail.com