

МАТЕРИАЛЫ КОНФЕРЕНЦИИ "СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ УПРАВЛЕНИЯ РАЗ-  
ВИТИЕМ РЕКРЕАЦИОННЫХ СИСТЕМ

№ 5804-В87

УДК 551.464.(262.5)

Э.В.Смирнов

РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛЬНЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ ПО ИЗУЧЕНИЮ  
СКОРОСТИ ОКИСЛЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА В ПРОМЕЖУТОЧНОЙ  
ЗОНЕ ЧЕРНОГО МОРЯ

Определение величин скорости окисления сероводорода, также как и сульфат-редукции в Черном море, особенно в его промежуточной зоне, является основополагающим фактором при исследовании всего комплекса вопросов, связанных с динамикой сернистых соединений в данном бассейне. В то же время расчеты компонентов баланса в процессе круговорота серы служат основой при расчете скоростей вертикального водообмена.

За последние 20-30 лет, преимущественно в 1960-1970 годы процесс окисления сероводорода в морской воде, в частности применительно к условиям промежуточной зоны Черного моря, неоднократно изучался советскими и зарубежными исследователями. Основные работы были проведены Б.А.Скопинцевым [1,2] Ю.И.Сорокиным [3,4,5], Т.А.Айзатуллиным, А.В.Леоновым и др. [6,7]. Из зарубежных авторов надо отметить работы Клайна и Ричардса [8], Остлунда и др. [9].

Большинство опытов по окислению сероводорода, выполненных Б.А.Скопинцевым и Ю.И.Сорокиным, было поставлено на поверхностной или смешанной черноморской воде. Максимально приближенными к условиям *in situ* следует считать опыты Ю.И.Сорокина.

По современным представлениям окисление сероводорода кислородом в морской воде относится к сложному типу химических и биохимических реакций. Путем экспериментальных и теоретических исследований было установлено, что процесс окисления  $H_2S$  проходит в 2 стадии: первая - окисление

химическим путем до тиосульфата и сульфата в соотношении примерно 1:1 и вторая - окисление тиосульфата при участии тионовых бактерий до сульфата. При этом было отмечено, что при избытке кислорода реакция идет по I-ому порядку, при близких концентрациях  $O_2$  и  $H_2S$  и при избытке  $H_2S$  - по II-ому порядку. Были установлены соответствующие схемы окисления и найдены приближенные величины констант скорости.

Наши эксперименты были поставлены на воде промежуточной кислородно-сероводородной зоны Черного моря. Основной причиной ее существования, как установлено в настоящее время, является соизмеримость скоростей поступления в нее  $O_2$  и  $H_2S$ , а также соизмеримость скоростей окисления сероводорода и сульфат-редукции в этой зоне.

Главной задачей было максимально приблизить опыты к условиям *in situ*. На борту научно-исследовательских судов ИГиАН УССР было поставлено 2 опыта. Основная трудность заключалась в отборе проб из промежуточной зоны с заданным содержанием  $O_2$  и  $H_2S$ . Использовались 7-литровые пластмассовые батометры. Предварительно проводилось контрольное зондирование промежуточной зоны с определением кислорода и сероводорода с помощью микрометодов [10, 11]. Опыты начинали при совместном присутствии  $O_2$  и  $H_2S$  в количестве около 0,2 мг/л. В западной халистатической области моря такие условия были найдены на глубинах от 150 до 160 м. Для гарантии точного отбора проб были выбраны близкие к идеальным гидрологические условия (время - сентябрь-ноябрь, штиль, угол наклона троса не более  $10^\circ$ ).

После подъема батометров на палубу вода разливалась без доступа воздуха в тщательно промытые хромовой смесью и концентрированной азотной кислотой, продутые инертным газом (гелий) склянки со шлифованными пробками объемом 0,3 л. В каждом опыте с учетом параллельных проб разливалось до 40 склянок. При этом перед окончательным заполнением сливалось не менее 2-х объемов склянки. Инкубация проб производилась в холодильнике при температуре 3-9°, которая контролировалась термографом. Измерения кислорода и сероводорода с помощью колориметрических микрометодов производились 1-2 раза в сутки. Длительность опытов по окислению  $H_2S$  7-8 суток, с последующим

измерением в отсутствие кислорода сульфат-редукции ~ 20-25 суток.

Результаты одного из опытов по окислению  $H_2S$  представлены на рисунке. Потребление  $O_2$  и  $H_2S$  идет в соотношении, близком к 2:1 в начале опыта и 1:1 в конце. При этом за первые сутки окисляется до 40% начального содержания сульфида. Через 7 суток концентрация кислорода достигает нулевых значений.

В количественном выражении средняя скорость окисления составила для опыта № 1 - 0.036 мг/л в сутки, для опыта № 2 - 0.034 мг/л в сутки. Для промежуточного слоя толщиной 50 м это составляет 638 г/м<sup>2</sup> в год или 1.75 г/м<sup>2</sup> в сутки.

Полученные величины для скорости окисления сероводорода следует считать максимальными для промежуточной зоны, исходя из сравнения с данными Сорокина Ю.И. именно для этого слоя, как зоны максимума хемосинтеза.

Сравнительные данные по скоростям окисления сероводорода, полученные экспериментальным и расчетным путем различными авторами, помещены в таблице.

Таблица

Величины скоростей окисления сероводорода в промежуточной зоне Черного моря

| Автор, год                                                  | Ср. скорость окисления |                       |                  | Примеч.                           |
|-------------------------------------------------------------|------------------------|-----------------------|------------------|-----------------------------------|
|                                                             | г/м <sup>2</sup> -сут. | г/м <sup>2</sup> -год | мг/л-сут         |                                   |
| Скопинцев Б.А.,<br>Айзатулин Т.А.<br>1974 г.                | 0.240                  | 87                    | 0.005            | расчетные<br>данные               |
| Новоселов А.А.,<br>Шумченко О.А.<br>МГИ АН УССР,<br>1986 г. | 0.350                  | 127                   | 0.006            | расчетные<br>данные<br>(не опуб.) |
| Сорокин Ю.И.<br>1971 г.                                     | 0.500-<br>-1.000       | 182-365               | 0.013-<br>-0.025 | Экспер.<br>данные                 |
| Наши данные<br>1986 г.                                      | 1.750                  | 638                   | 0.035            | Эксперим.<br>данные               |

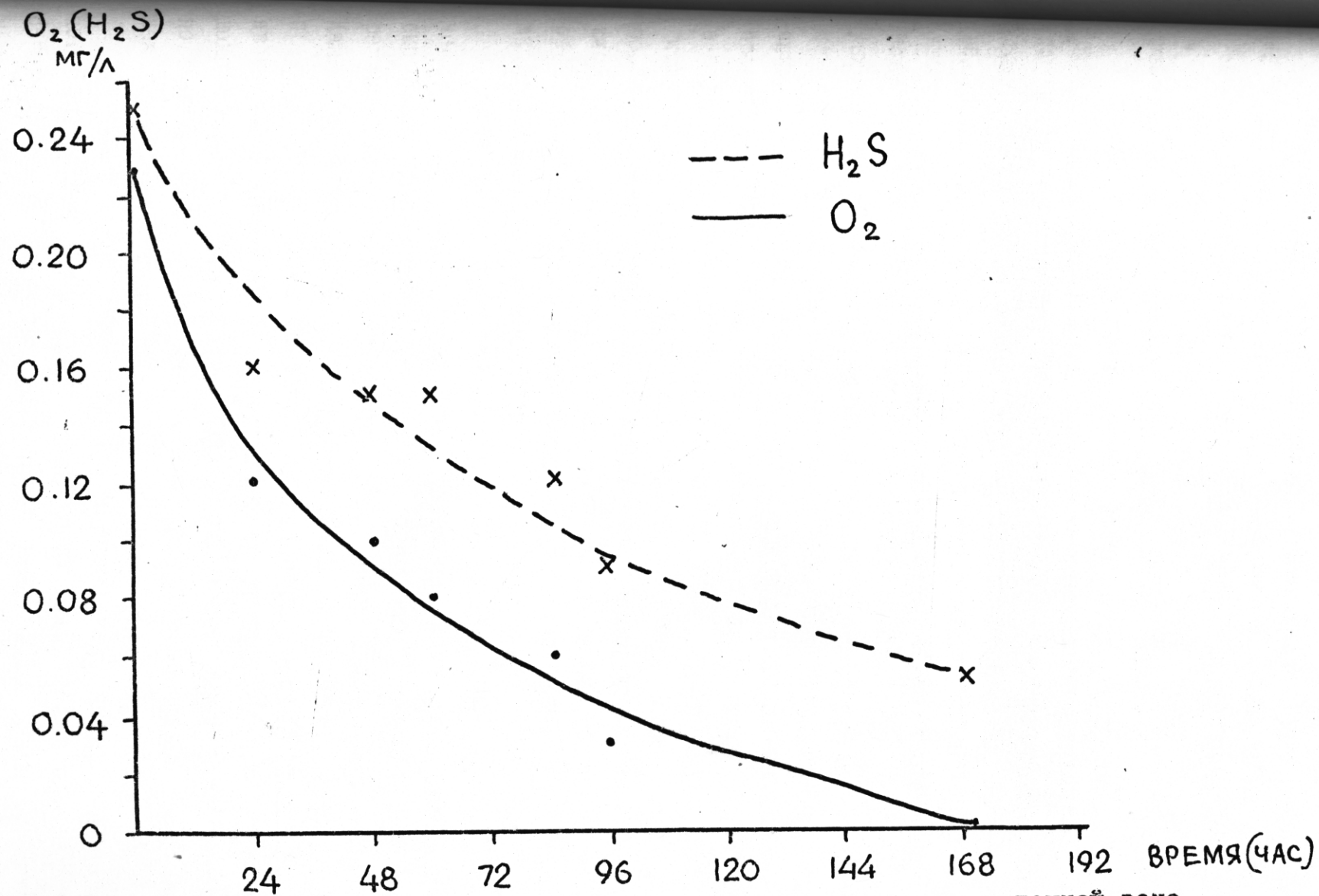


Рис. Результаты опыта по окислению сероводорода в промежуточной зоне.

Полученные величины по скорости окисления  $H_2S$  ближе всего подходят к средним данным экспериментов Ю.И.Сорокина (см.табл.), однако выше их примерно в 1,5-2 раза.

Полученные всеми авторами до настоящего времени величины скоростей окисления  $H_2S$  в промежуточной зоне в несколько раз превосходят скорость образования сероводорода в море за счет сульфат-редукции. Это отмечено в последних работах Б.А.Скопинцева, Т.А.Айзатуллина и др.

В чем причина такого количественного различия между образованием сероводорода в промежуточной зоне и в море в целом и его окислением? Возможно, могут быть значительно завышены экспериментальные величины скоростей окисления сероводорода. Это может произойти из-за влияния объема и поверхности реакционных сосудов. Так, например, если отношение поверхности к объему велико, то поверхность будет активно уничтожать свободные радикалы, могущие образоваться как промежуточные продукты при реакции окисления. Завышенные величины скоростей окисления могут быть получены из-за наличия в пробах взвесей, органических веществ и др. факторов. Поэтому в будущем эксперименты по окислению  $H_2S$  необходимо производить с учетом вышеуказанных факторов, в условиях *in situ*, возможно, непосредственно в море с определением не только кислорода и сероводорода, но и всего комплекса соединений серы, особенно сульфатов. Конечно, это сложный и трудоемкий эксперимент, но он необходим.

Условия наших опытов, а именно наличие дополнительного числа инкубированных склянок, позволили не только определить скорость окисления  $H_2S$ , но также оценить скорость сульфат-редукции в воде промежуточной зоны, вернее у ее верхней границы. Как известно, процесс сульфат-редукции в промежуточной зоне, проходящий при обязательном участии органического вещества, является важным фактором поддержания стабильности всей редокс-зоны. Эта стабильность поддерживается динамическим равновесием между процессами образования сероводорода и его окисления в промежуточной зоне.

Для оценки сульфат-редукции в указанных опытах после полного потребления кислорода ежедневно измерялось количество сероводорода в склянках до его постоянного содержания. Зафиксированное время процесса сульфат-редукции в 2-х опытах -

-II и I6 суток. Средняя скорость - от 0.009 до 0.015 мг  $H_2S$  /л в сутки, что примерно в 2-3 раза меньше полученных нами величин по скорости окисления сероводорода. Таким образом, количественное различие между образованием  $H_2S$  и его окислением в промежуточной зоне также сохраняется, но оно значительно меньше, чем получено для всего моря по предыдущим данным [6]. Убыль сульфатов, рассчитанная по уравнению процесса сульфат-редукции, составляет около 0.025 мг  $SO_4^{2-}$  /л в сутки.

Согласно последним данным Сорокина Ю.И. [5] средняя скорость сульфат-редукции в верхней части сероводородной зоны составляет величину 0.001 - 0.003 мг  $H_2S$  /л в сутки. Наши данные превышают эти значения примерно в 5-10 раз.

По результатам одного из опытов произведена оценка порядка реакции окисления сероводорода и величины константы скорости. Для расчетов использовались данные по концентрациям  $O_2$  и  $H_2S$  для отдельных сроков и обычные кинетические уравнения для констант скорости I, II и III порядка. По наибольшему постоянству рассчитанных величин констант найдено, что реакция окисления  $H_2S$  наиболее близка по II-ому порядку. Средняя величина  $K_2 = 7 \cdot 10^{-4}$  л/моль в минуту или  $0.14 \cdot 10^{-3}$  л/мг.час. По Клайну и Ричардсу [8] эта константа  $K_2 = 0.5 \cdot 10^{-3}$  л/мг-ат-час или  $0.17 \cdot 10^{-3}$  л/мг.час, что практически совпадает с нашими данными.

Выполненные модельные эксперименты, максимально приближенные к условиям промежуточной зоны Черного моря, позволили получить новые данные как по скорости окисления сероводорода, так и сульфат-редукции в этой зоне.

Литература

1. Б.А.Скопинцев, А.В.Карпов, О.А.Вершинина. Изучение динамики некоторых соединений серы в Черном море в опытных условиях. 1959 г. Труды МГИ, т.16.
2. Б.А.Скопинцев. Формирование современного химического состава вод Черного моря. 1975 г. Гидрометеиздат, Ленинград.
3. Ю.М.Сорокин. Экспериментальные исследования скорости и механизма окисления сероводорода в Черном море с помощью  $S^-$ -35. Океанология. 1970 г. т.10, вып.1.
4. Ю.И.Сорокин. Экспериментальные данные о скорости окисления сероводорода в Черном море. 1971 г. Океанология, XI, вып.3.
5. Ю.И.Сорокин. Черное море. "Наука", М., 1982 г.
6. Т.А.Айзатуллин, Б.А.Скопинцев. Изучение скорости окисления водорода в воде Черного моря. 1974 г. Океанология, 14, вып.3.
7. Т.А.Айзатуллин, А.В.Леонов. Кинетика и механизм окислительной трансформации неорганических соединений серы в морской воде. Океанология. 1975 г. 15, вып.6.
8. J. D. Cline and F. A. Richards. Oxidation of hydrogen sulfide in sea water at constant salinity, temperature and pH. 1969. *Environmental Science and Technology*, 3, N9.
9. H. G. Östlund and J. Alexander. Oxidation rate of sulfide in sea water. A preliminary study. 1963. *Journal of Geoph. Research*, 68, N13.
10. Э.В.Смирнов. Определение малых концентраций растворенного кислорода в морской воде с помощью фотометрического варианта метода Винклера. Морские гидрофизические исследования. 1970 г. №2 (48).
- II. Э.В.Смирнов. Фотометрический метод определения малых концентраций сероводорода в морской воде. Морские гидрофизические исследования, 1971 г., №3 (53).