

УДК 54.062

ПРИМЕНЕНИЕ ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ДЛЯ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО МОНИТОРИНГА МОРСКИХ ЭКОСИСТЕМ

Забегаяев И. А.¹, Шульгин В. Ф.², Орехова Н. А.¹

¹*ФГБУН ФИЦ «Морской гидрофизический институт РАН», Севастополь, Россия*

²*Институт биохимических технологий, экологии и фармации
ФГАОУ ВО «КФУ им. В.И. Вернадского», Симферополь, Россия
E-mail: zabegaev84@gmail.com*

Проведена оценка методов анализа содержания карбонатного и органического углерода в донных отложениях Черного моря. Предложен оптимальный метод определения всех форм углерода из одного образца на экспресс-анализаторе на углерод АН-7529М. Представлены метрологические характеристики этого метода.

Ключевые слова: органический углерод, донные отложения, экспресс-анализатор АН-7529М.

ВВЕДЕНИЕ

Донные отложения являются пунктом депонирования мировых запасов углерода, поэтому изучению этой биогеохимической системе посвящено огромное количество работ [1–3]. Характер и состав донных осадков океана находятся в прямой зависимости от химического состава водной толщи. Связующим звеном между этими двумя блоками общей системы служат взвешенные вещества, обеспечивающие транспорт химических элементов на дно океана.

Весь комплекс осадочных элементов разделяют на две формы: взвешенную и условно-растворенную, включающую коллоидные частицы. Первая форма является материалом, из которого формируются донные осадки. Растворенные и коллоидные вещества участвуют в осадкообразовании лишь тогда, когда под воздействием ряда процессов они переходят во взвешенную форму [4].

Если карбонатный углерод (углерод, входящий в состав карбонатов и гидрокарбонатов металлов) имеет преимущественно терригенный характер, то органический углерод (углерод, входящий в состав различных органических соединений) может быть как продуктом протекания естественных биогеохимических процессов, так и антропогенного происхождения. Причем с каждым годом доля антропогенного органического углерода постоянно увеличивается.

Основой для изучения различных форм углерода (карбонатной и органической) служат методы их определения. Чем точнее возможности определения и разделения этих форм, тем более реальное состояние геохимического цикла углерода отражается.

Методы определения углерода в природных объектах, разработанные еще в 60-х годах XX века [5, 6], требуют больших затрат времени, высокой квалификации оператора (в части хороших навыков ручного выполнения эксперимента) и обладают низкой точностью в современных условиях. К более современным методам относится определение углерода на экспресс-анализаторе на углерод АН-7529М. Впервые описание метода опубликовано в [7]. Сейчас экспресс-анализатор АН-7529М активно используется в почвенных лабораториях для определения содержания гумуса [8].

Одним из самых современных методов считается определение содержания углерода с помощью CHN-анализатора [9] и спектрометрия с преобразованием Фурье в средней инфракрасной области с диффузным отражением (DRIFTS) [10].

В данной работе стояла задача изучить современные методы определения углерода в донных отложениях и подобрать из нескольких вариантов методов анализа углерода в морских донных отложениях наиболее подходящий для выполнения в лаборатории отдела биогеохимии моря (ОБМ) ФГБУН ФИЦ Морского гидрофизического института г. Севастополь.

В ходе выполнения исследований было проведено сравнение «старых» методов анализа углерода с «новыми» методами, выбрана оптимальная схема анализа углерода для лаборатории ОБМ, а также выполнено сравнение с результатами, полученными в лаборатории кафедры общей и физической химии факультета биологии и химии Таврической академии на элементном анализаторе EuroEA 3000.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Под «старыми» методами в этой работе понимаются: определение карбонатности донных отложений по ISO 10693:1995; определение органического углерода по ГОСТ 26213-91.

В качестве «новых» методов были выбраны следующие методы: определение органического углерода с катализатором окись-закись кобальта при 500 °С (метод описан в [11, 12]); определение карбонатного углерода после определения органического с окисью-закисью кобальта из одной пробы при 1000 °С (метод описан в [13]); определение карбонатного углерода с ортофосфорной кислотой (метод описан в [14]); определение содержания общего углерода с оксидом меди (II) в качестве плавня при 1000 °С (метод описан в [13]); определение содержания общего углерода с окисью-закисью кобальта в качестве плавня при 1000 °С (метод аналогичен методу 4, только CuO заменен на Co₃O₄).

В качестве арбитражных методов были выбраны: определение органического углерода на элементном анализаторе Euro EA3000 с предварительным удалением карбонатов (метод описан в [15], а удаление карбонатов в [16]); определение общего углерода на элементном анализаторе Euro EA3000 (метод описан в [15]).

Оба прибора (АН-7529М Euro EA3000), используемые для измерений, настраивались по внешнему стандарту: экспресс-анализатор на углерод АН-7529М – по стандартному образцу ГСО 5359-90 (ООКО152), а элементный анализатор Euro EA3000 – по ацетанилиду (99 %, Sigma-Aldrich P. № 112933).

В качестве образцов для исследования использовались донные осадки, отобранные в 103-м рейсе научно-исследовательского судна «Профессор

Водяницкий» на станциях № 76 и 103. Пробы подбирались так, чтобы в одной из них было содержание органического углерода превышало содержание карбонатного, а в другой – наоборот – карбонатного углерода было больше органического. Данные образцы были предварительно высушены и измельчены до состояния пудры в агатовой ступке.

Для оценки связи данных, полученных «старыми» и «новыми» методами, использовались пробы донных отложений, отобранные в бухтах города Севастополя (Южной, Балаклавской, Севастопольской). Пробы подбирались таким образом, чтобы охватить как можно больший диапазон значений содержания органического ($0 \div 8$ % мас.) и карбонатного ($0 \div 16$ % мас.) углерода, которые содержатся в природных образцах. Они были подготовлены аналогично предыдущим образцам.

Для всех методов проводилось исследование серии из 10 определений одного образца. Кроме анализа на приборе Euro EA3000; на этом приборе производились серии из 5 определений. Грубые промахи исключались из серии на основании оценки по критерию Диксона. Проводилось до трех анализов на промахи. После исключения промахов производился статистический расчет среднеарифметического, дисперсии, среднеквадратического отклонения, коэффициента вариации. Для результатов, полученных различными методами, проводились расчеты однородности выборок по критериям Фишера и Стьюдента.

При выполнении анализов на анализаторе АН-7529М всегда использовалась навеска следующего состава: 0,25 г образца и 0,25 г окиси-закиси кобальта. Общая масса смеси в навеске контролировалась, чтобы не превышать 0,5 г. Все пробы взвешивались на аналитических весах Adventurer AR2140 производства Ohaus Corporation. Максимальные расхождения в навесках образцов не превышали 10 мг.

Время сжигания образцов в печи анализатора АН-7529М было подобрано эмпирически и составило 3 минуты. При таком времени определения возможно полное сжигание пробы с содержанием углерода от 0 до 9,999 % (диапазон шкалы прибора). Выбор температуры в 1000 °С при определении карбонатного и общего углерода обусловлен тем, что при данной температуре разлагается большинство карбонатов (о неразлагающихся будет сказано в главе Обсуждение результатов). Повышение же температуры только снизит экономическую привлекательность метода (чем выше температура, тем выше финансовые затраты на ее достижение).

Масса сжигаемой пробы в 0,5 г была выбрана как самая оптимальная по следующим критериям: удобно разбавлять образец плавнем/катализатором; небольшое время сжигания (3 мин.); представительность пробы; рекомендации по данной массе указаны в [13], где такое значение используется при проверке анализатора.

Работы на элементном анализаторе Euro EA3000 велись согласно заводскому руководству по эксплуатации прибора. Для сжигания образцов, содержащих значительное количество хлорид-ионов (морские донные отложения) были использованы серебряные тигли. Масса навески составляла в среднем 2,5 мг.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Перед основными исследованиями было проведено сравнение оксида меди (II) и окиси-закиси кобальта в качестве плавней при определении общего углерода

(сжигание пробы при 1000 °С). Изначально окись-закись кобальта была указана в качестве катализатора в [11], которые были взяты за основу «нового» метода в ОБМ. А CuO использовался в качестве плавня в [13]. Поскольку для сравнения методов необходимо было определять общий углерод в образцах по методике из [13], то было принято решение оценить насколько существенной будет замена оксида меди (II) на окись-закись кобальта в качестве плавня.

Данные по сравнению представлены в табл. 1.

Таблица 1

Сравнение CuO и Co₃O₄ в качестве плавня

Плавень	Среднеарифметическое значение содержания углерода в пробе, %	Дисперсия	Среднеквадратическое отклонение	Минимальное значение	Максимальное значение
Co ₃ O ₄	8,27	0,0031	0,056	8,19	8,35
CuO	8,12	0,0019	0,043	8,09	8,21

Анализ показал, что разброс среднеарифметических значений, полученных с разными оксидами металлов, не превышает 2 %. После этого было принято решение всегда использовать окись-закись кобальта в качестве катализатора при определении органического углерода и в качестве плавня при определении общего (или карбонатного) углерода.

Данные по различным методам анализа образцов на содержание органического и общего углерода представлены в сводных табл. 2–7.

Таблица 2

Определение содержания органического углерода в пробе со станции № 76

Номер метода*	Среднеарифметическое значение содержания углерода в пробе, %	Дисперсия	Среднеквадратическое отклонение	Коэффициент вариации, %	Минимальное значение	Максимальное значение
3	1,66	0,0069	0,083	4,99	1,55	1,74
2	0,57	0,0092	0,096	16,76	0,51	0,64
8	1,59	0,0889	0,298	18,78	1,13	1,94

Таблица 3
Определение содержания карбонатного углерода в пробе со станции № 76

Номер метода	Среднеарифметическое значение содержания углерода в пробе, %	Дисперсия	Среднеквадратическое отклонение	Коэффициент вариации, %	Минимальное значение	Максимальное значение
4	0,6	0,0047	0,069	11,37	0,52	0,75
1	1,46	0,001	0,023	1,60	1,43	1,49
5	0,63	0,006	0,079	12,51	0,57	0,75

Таблица 4
Определение содержания общего углерода в пробе со станции № 76

Номер метода	Среднеарифметическое значение содержания углерода в пробе, %	Дисперсия	Среднеквадратическое отклонение	Коэффициент вариации, %	Минимальное значение	Максимальное значение
9	2,71	0,0659	0,257	9,46	2,47	3,04
7	2,31	0,0001	0,012	0,52	2,29	2,33
10	2,27	-	-	-	-	-
11	1,98	-	-	-	-	-

*Примечание (виды методов):

- 1 – весообъемный метод определения карбонатности;
 - 2 – фотометрический метод определения органического углерода путем мокрого сжигания;
 - 3 – метод определения органического углерода на АН-7529М;
 - 4 – метод определения карбонатного углерода после определения органического на АН-7529М;
 - 5 – метод определения карбонатного углерода с ортофосфорной кислотой;
 - 7 – метод определения общего углерода на АН-7529М;
 - 8 – метод определения органического углерода на Euro EA3000;
 - 9 – метод определения общего углерода на Euro EA3000;
 - 10 – суммарное значение общего углерода методов 3 и 4 (по средним);
 - 11 – суммарное значение общего углерода методов 1 и 2 (по средним).
- Данная нумерация используется и далее в тексте.

Таблица 5
Определение содержания органического углерода в пробе со станции № 103

Номер метода	Среднеарифметическое значение содержания углерода в пробе, %	Дисперсия	Среднеквадратическое отклонение	Коэффициент вариации, %	Минимальное значение	Максимальное значение
3	0,52	0,0008	0,028	5,29	0,47	0,56
2	0,22	0,0034	0,058	26,93	0,14	0,36
8	0,91	0,0388	0,197	21,62	0,67	1,12

Таблица 6
Определение содержания карбонатного углерода в пробе со станции № 103

Номер метода	Среднеарифметическое значение содержания углерода в пробе, %	Дисперсия	Среднеквадратическое отклонение	Коэффициент вариации, %	Минимальное значение	Максимальное значение
4	8,59	0,007	0,086	1,00	8,46	8,72
1	11,49	0,0172	0,131	1,14	11,34	11,67
5	5,775	2,556	1,6	27,69	3,03	7,40

Таблица 7
Определение содержания общего углерода в пробе со станции № 103

Номер метода	Среднеарифметическое значение содержания углерода в пробе, %	Дисперсия	Среднеквадратическое отклонение	Коэффициент вариации, %	Минимальное значение	Максимальное значение
9	7,58	0,5000	0,707	9,33	6,69	8,42
7	8,27	0,0031	0,056	0,67	8,19	8,35
10	9,11	-	-	-	-	-
11	11,76	-	-	-	-	-

При выполнении фотометрического определения органического углерода методом мокрого сжигания (метод 2) наблюдаются заниженные значения, что, возможно, обусловлено неоднородным окислением пробы. А при выполнении определения карбонатности (метод 1) наблюдается завышение результатов, что

может быть связано с особенностями вытеснения насыщенного раствора NaCl углекислым газом.

Значения дисперсии, среднеквадратического отклонения, коэффициента вариации для данных, полученных на элементном анализаторе Euro EA3000 гораздо выше, чем для других методов. Это объясняется массой навески, которая для Euro EA3000 была в 100 раз меньше, чем для других методов. Это обуславливает определенные трудности с представительностью и гомогенизацией проб природных объектов.

Исходя из полученных результатов, было решено исключить из рабочих методов метод определения карбонатного углерода с ортофосфорной кислотой. Поскольку данный метод, несмотря на хорошие статистические результаты, обладает самым сложным исполнением по сравнению с другими методами и показал заниженные результаты. Оптимальным является использование следующей схемы: определение из одной пробы сначала органического углерода с Co_3O_4 при $500\text{ }^{\circ}C$, а затем определение карбонатного углерода при $1000\text{ }^{\circ}C$. Данная схема существенно экономит время, что является важным фактором при исследовании большого количества проб.

Выборки, полученные на экспресс-анализаторе АН-7529М при определении карбонатного углерода и полученные методом определения карбонатности, подвергались тестам Фишера и Стьюдента для определения зависимости между двумя средними значениями. Аналогичным математическим преобразованиям подвергались выборки, полученные на экспресс-анализаторе АН-7529М при определении органического углерода и полученные фотометрическим методом.

Результаты статистического анализа представлены в таблице 8.

Таблица 8

Оценка по критериям Фишера и Стьюдента выборок при определении содержания углерода. Сравнение методов 1 и 4, 2 и 3

Данные	Критерий Фишера расчетный	Критерий Фишера табличный	Критерий Стьюдента расчетный	Критерий Стьюдента табличный
Органический, ст. 76	1,34	4,26	1,1232	2,2622
Карбонатный, ст. 76	8,73	8,79	1,5152	2,1788
Органический, ст. 103	4,46	4,82	1,1517	2,0860
Карбонатный, ст. 103	2,34	3,58	1,8363	2,1788

Согласно положениям математической статистики данные, полученные «старыми» и «новыми» методами сопоставимы – их воспроизводимости (дисперсии) и средние значения отличаются незначительно. Результаты «старых» и «новых» методов сопоставимы с данными, полученными на элементном анализаторе Euro EA3000. Для наглядности оценки результатов были построены графики распределения содержания органического и карбонатного углерода, полученного различными методами.

Аппроксимационные кривые, корреляционные и детерминационные коэффициенты были построены и вычислены в программе Grapher версии 13.1.668 (64-bit) производства Golden Software, LLC.

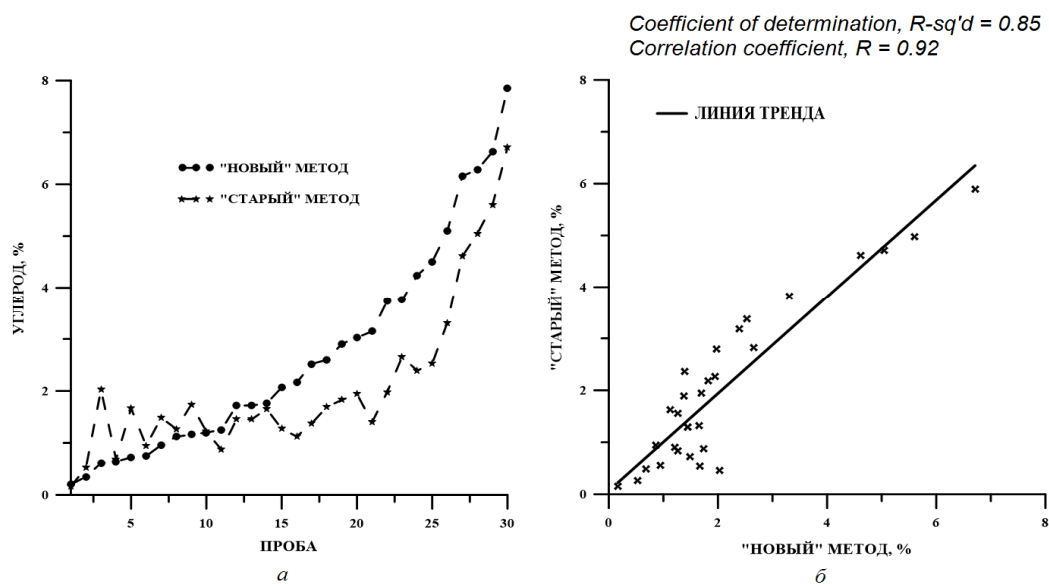


Рис. 1. а) Определение содержания органического углерода методами 2 и 3; б) кривая зависимости содержания органического углерода «старого» от «нового» методов.

Как видно из рисунка (Рис.1а) полученные данные по содержанию органического углерода разными методами обладают сходным распределением. Результаты соотношения двух методов (рис. 1б), и рассчитанные коэффициенты показывают хорошую корреляцию данных (коэффициент корреляции равен 0,921), полученных этими методами.

Аналогичные результаты наблюдаются для карбонатного углерода (Рис. 2).

Коэффициент корреляции в случае содержания карбонатного углерода составляет 0,915. Что также указывает на хорошую корреляцию между данными, полученными методами мокрого сжигания и определения на экспресс-анализаторе АН-7529М. Таким образом, можно говорить о хорошей сопоставимости данных, полученных «старыми» и «новыми» методами. При этом данные, полученные «старым» методом анализа органического углерода, оказались несколько заниженными (рис. 1а). В то время как данные, полученные «старым» методом анализа карбонатного углерода (рис. 2а), – завышенными. Однако коэффициенты корреляции близкие к 1 для обоих типов углерода (органического и неорганического) при сопоставлении «старых» и «новых» методов позволяют сравнивать данные напрямую, без использования каких-либо коэффициентов.

После сравнения «старых» и «новых» методов закономерно возникает вопрос о потерях (и их значительности) при последовательном сжигании пробы. Для этого

были проанализированы данные, полученные сжиганием пробы по методу 7 и суммированные данные методов 3 и 4. Результат можно оценить по Рис. 3.

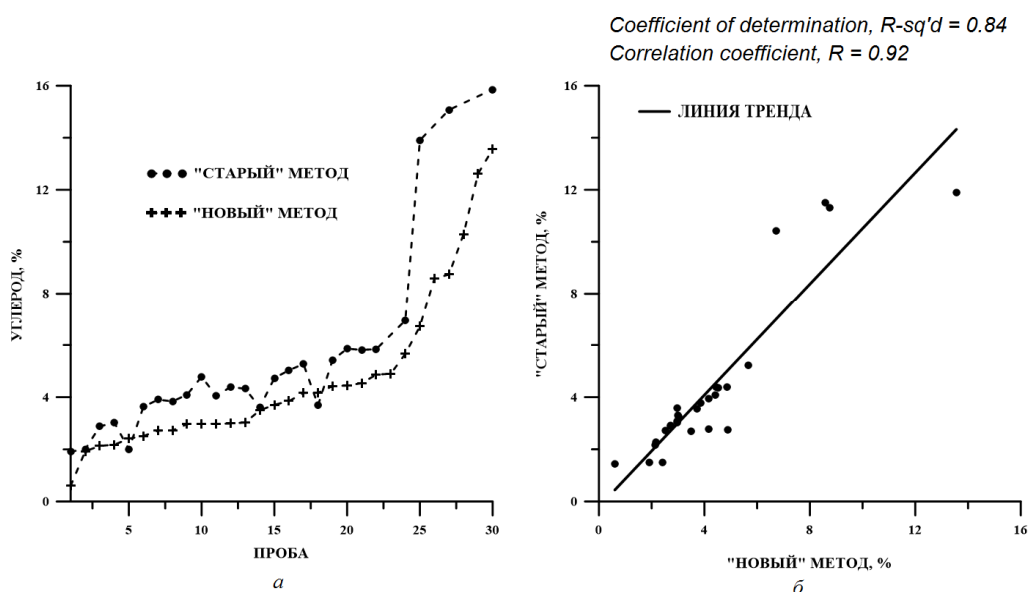


Рис. 2. а) Определение содержания карбонатного углерода методами 1 и 4; б) кривая зависимости содержания карбонатного углерода «старого» от «нового» методов.

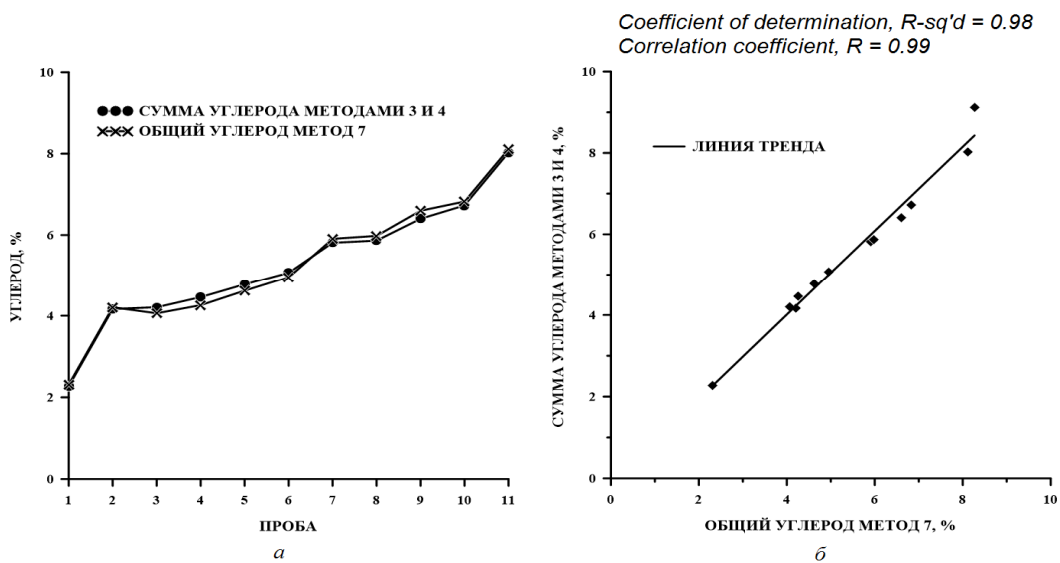


Рис. 3. а) Определение содержания общего углерода методом 7 и суммарное содержание карбонатного и органического углерода методами 3 и 4; б) кривая зависимости содержания углерода суммарного от общего.

Как видно из Рис. 3а результаты сложения значений содержания органического и карбонатного углерода практически не отличаются от значений содержания общего углерода. Это подтверждается линейным характером зависимости (рис. 3б) и значением коэффициента корреляции равным 0,989.

На основании этих данных, можно говорить о том, что выбранная в процессе работы схема по определению органического и карбонатного углерода с окисью-закисью кобальта из одной пробы последовательным сжиганием при температуре 500 °С, а затем при 1000 °С показала хорошие статистические результаты и сопоставима с результатами, полученными с помощью контрольного прибора EuroEA 3000.

Заключительным этапом исследования было определение нижнего предела чувствительности метода, то есть вычисление минимально определяемой концентрации углерода как карбонатного, так и органического. Определение предела обнаружения производилось по формуле [17]:

$$C_D = C_0 + ks_0, \quad (1)$$

где C_D – предел обнаружения;

C_0 – поправка холостого опыта, соответствующая концентрации, измеряемой в отсутствие определяемого вещества в пробе;

S_0 – стандартное отклонение результатов измерений при концентрации, близкой к пределу обнаружения;

k – коэффициент, определяющий доверительную вероятность (при $P=0,95$ $k=2$).

Для определения предела чувствительности использовались данные 20 определений холостого опыта при исследовании карбонатного и органического углерода (таблица 9).

Таблица 9

Предел чувствительности определения органического и карбонатного углерода при $P=0,95$

Метод	Среднее C_0 , %	Минимальное C_0 , %	Максимальное C_0 , %	S_0	C_D , %
Определение органического углерода	0,032	0,024	0,041	0,0048	0,04
Определение карбонатного углерода	0,027	0,02	0,033	0,0034	0,03

Мешающее влияние на результаты анализа могут оказывать соединения серы (например, сульфиды), которые встречаются в природных пробах. Однако такие концентрации этих соединений, которые смогут пройти через поглощающий сосуд с гидроксидом, не встречаются в природной среде.

При определении содержания органического углерода к завышению результатов могут приводить включения природных карбонатов двухвалентного железа (минерал сидерит), марганца(II) (минерал родохрозит), свинца(II) (минерал церуссит), цинка (минерал смитсонит), дигидроксодикарбонат меди(II) (минерал азурит), гидрокарбонат меди(II) (минерал малахит), так как температуры разложения их ниже или равны температуре сжигания пробы (500 °С). При определении карбонатного углерода в занижение результатов могут вносить вклад природные карбонаты бария (минерал витерит), стронция (минерал стронцианит), так как эти карбонаты разлагаются при температурах выше, чем температура сжигания пробы (1000 °С).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием экспресс-анализатора углерода АН-7529М в данной работе реализованы следующие задачи: предложена современная схема определения органического и карбонатного углерода в донных отложениях; статистические показатели «новых» методов этой схемы значительно превышают показатели «старых» методов; временные затраты на выполнение серии анализов существенно сокращены; «новые» методы, имеют хорошую сходимость с арбитражными; ликвидировано мешающее влияние остальных компонентов пробы.

Исследование выполнено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема «Океанологические процессы» № 0555-2021-0004).

Список литературы

1. Лисицын А. П. Осадкообразование в океанах. Количественное распределение осадочного материала / А. П. Лисицын – М.: Наука, 1974. – 438 с.
2. Химия океана / Под. общ. ред. А. С. Моница Т. 2. Геохимия донных осадков / Под. общ. ред. И. И. Волкова / И. И. Волков. – М. : Наука, 1979. – 536 с.
3. Страхов Н. М. Проблемы современного и древнего осадочного процесса: в 2 томах / Страхов Н. М. – М.: Наука, 2008. – 495 с.
4. Алекин О. А. Химия океана / О. А. Алекин, Ю. И. Ляхин – Ленинград: Гидрометеиздат, 1984. – 344 с.
5. ISO 10693:1995 Soil quality – Determination of carbonate content – Volumetric method. – ISO, 03.1995 – 7 p.
6. ГОСТ 26213-91. Почвы. Методы определения органического вещества. М.: Стандартиздат, 1992. – 8 с. – Режим доступа: <https://docs.cntd.ru/document/1200023481>
7. Люцарев С. В. Определение органического углерода в морских донных отложениях методом сухого сжигания / С. В. Люцарев // Океанология. – 1986. – т. XXVI, вып. 4. – С. 704–708.
8. Воробьева Л. А. Химический анализ почв: Учебник. / Воробьева Л. А. – М.: Изд-во МГУ, 1998. – 272 с.
9. Froelich P. N. Analysis of organic carbon in marine sediments / P. N. Froelich // Limnology and oceanography. – 1980. – Vol. 25, No 3. – P. 564–572.
10. Joanne Wai Ting Tung Instrumental determination of organic carbon in marine sediments / Joanne Wai Ting Tung, Peter A. Tanner // Marine Chemistry. – 2003. – N 80. – С. 161–170.

11. Рекомендации по определению содержания органических веществ в грунтах и горных породах сухим сжиганием без предварительного удаления карбонатов. – М.: ПЭМ ВНИИНТПИ Госстроя СССР, 1990. – 33 с.
12. А. с. 1733951 СССР, Способ определения органического углерода в морских донных осадках / Л. П. Пономарева, Г. Г. Ткаченко, Л.В. Кротова (СССР). – № 4819263/26; заявл. 28.02.90; опубл. 15.05.92, Бюл. № 18. – 3 с.
13. Экспресс-анализаторы на углерод АН-7529М и АН-7560М. Руководство по эксплуатации. 5М2.840.126 РЭ – Гомель: ОАО «Гомельский завод измерительных приборов», 2016. – 62 с.
14. ГОСТ 23581.9-79. Руды железные, концентраты, агломераты и окатыши. Методы определения содержания углерода. – [Переиздание 1983.09.]. – М.: Из-во стандартов, 1983. – 18 с. – Режим доступа: <https://docs.cntd.ru/document/1200024717>
15. Серия EUROEA3000 Элементные анализаторы компании EuroVector для определения CHNS-O в твердых и жидких образцах. Руководство по эксплуатации V 2.0 – 2008. – 55с.
16. ГОСТ 23740—2016 Грунты. Методы определения содержания органических веществ. – М.: Стандартинформ, 2009. – Режим доступа: <https://docs.cntd.ru/document/1200143232?section=text>
17. Дворкин В. И. Метрология и обеспечение качества количественного химического анализа / В. И. Дворкин – М.: Химия, 2001. – 263 с.

APPLICATION OF INSTRUMENTAL METHODS FOR ANALYSIS OF BOTTOM SEDIMENTS FOR ECOLOGICAL MONITORING OF MARINE ECOSYSTEMS

Zabegaev I. A.¹, Shul'gin V. F.², Orekhova N. A.¹

¹*Marine Hydrophysical Institute, Russian Academy of Science, Sevastopol, Russian Federation*

²*Institute of Biochemical Technologies, Ecology and Pharmacy (structural subdivision) of the Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education "Vernadsky Crimean Federal University", Simferopol, Russia*
E-mail: zabegaev84@gmail.com

The main characteristic of bottom sediments is the carbon content, which has carbonate and organic components. Therefore, it is important to distinguish one type of carbon from another in the samples of bottom sediments and to determine them with a sufficiently high accuracy. The methods for the analysis of organic and carbonate carbon, which were previously used in the laboratory of the Marine Hydrophysical Institute, are outdated morally and technically, require high qualifications of the operator and do not have rapid determinations.

Thus, the aim of the work was to propose modern express methods for the determination of organic and carbonate carbon. For each indicator: organic carbon, carbonate and total, new methods of analysis were chosen.

This paper presents the results of a comparison of the "old" methods of carbon analysis with the "new" methods, the optimal scheme for the analysis of carbon for the laboratory of the Department of Marine Biogeochemistry is presented, and a comparison is made with the results obtained in the laboratory of the Department of General and Physical Chemistry of the Faculty of Biology and Chemistry of the Taurida Academy on an elemental analyzer EuroEA 3000.

The following tasks was determined: statistical indicators of "new" methods of this scheme are much better than indicators of "old" methods; the time spent on performing a series of analyzes is significantly less when performing "new" methods; "new" methods, have good convergence with the arbitration; the interfering influence of the rest of the sample components was eliminated.

Based on a comparison of the results obtained by various methods, the following sequence of methods of analysis on the AN-7529M express analyzer was proposed: firstly, the analysis of organic carbon with cobalt oxide 2, 3 is carried out at 500 degrees Celsius; secondly, the same sample is burned at 1000 degrees Celsius to determine carbonate carbon.

Keywords: organic carbon, bottom sediments, express analyzer AN-7529M.

References

1. Lisitsyn A. P., *Precipitation in the oceans. Quantitative distribution of sedimentary material*, 438 p. (Nauka, Moscow, 1974). (in Russ.).
2. *Ocean chemistry / V. 2. Geochemistry of bottom sediments*, 536 p. (Nauka, Moscow, 1979). (in Russ.).
3. Strakhov N. M. *Problems of modern and ancient sedimentary process: in 2 volumes*, 495 p. (Nauka, Moscow, 2008) (in Russ.).
4. Alekin O. A., Lyakhin Y. I. *Chemistry of the ocean*, 344 p. (Gidrometeoizdat, Leningrad, 1984).
5. ISO 10693:1995. *Soil quality - Determination of carbonate content - Volumetric method*. (ISO, 1995).
6. GOST 26213-91. *Soils. Methods for the determination of organic matter*. Moscow: Standartinform Publ., 1992 (in Russ.).
7. Lyutsarev S. V. Determination of organic carbon in sea bottom sediments by dry combustion method, *Oceanology*, **26**, 704 (1986). (in Russ.).
8. Vorob'eva L. A. *Chemical analysis of soils: Textbook*, 272 p. (Publishing house of Moscow State University, Moscow, 1998). (in Russ.).
9. Froelich P. N. Analysis of organic carbon in marine sediments, *Limnology and oceanography*, **25**, 564 (1980).
10. Joanne Wai Ting Tung, Tanner P.A. Instrumental determination of organic carbon in marine sediments *Marine Chemistry*, **80**, 161 (2003).
11. *Recommendations for determining the content of organic matter in soils and rocks by dry combustion without preliminary removal of carbonates*. Moscow: PEM VNIINTPI Gosstroy USSR, 1990 (in Russ.).
12. Ponomareva L. P., e.a. *Method for determining organic carbon in sea bottom sediments*. USSR author's certificate, no 1733951, 1990 (in Russ.).
13. *Express analyzers for carbon AN-7529M and AN-7560M. Manual. 5M2.840.126 OM*, 62 p. (2016).
14. GOST 23581.9-79. *Iron ores, concentrates, agglomerates and pellets. Methods for determining the carbon content*. – Moscow: Publishing house of standards, 1983 (in Russ.).
15. *EUROEA3000 Series Elemental analyzers from EuroVector for the determination of CHNS-O in solid and liquid samples. Operation manual V 2.0*, 55p. (2008). (in Russ.).
16. GOST 23740—2016. *Soils. Methods for determining the content of organic matter*. Moscow: Standartinform Publ., 2009 (in Russ.).
17. Dvorkin V. I. *Metrology and quality assurance of quantitative chemical analysis*, 263 p. (Chemistry, Moscow, 2001). (in Russ.).