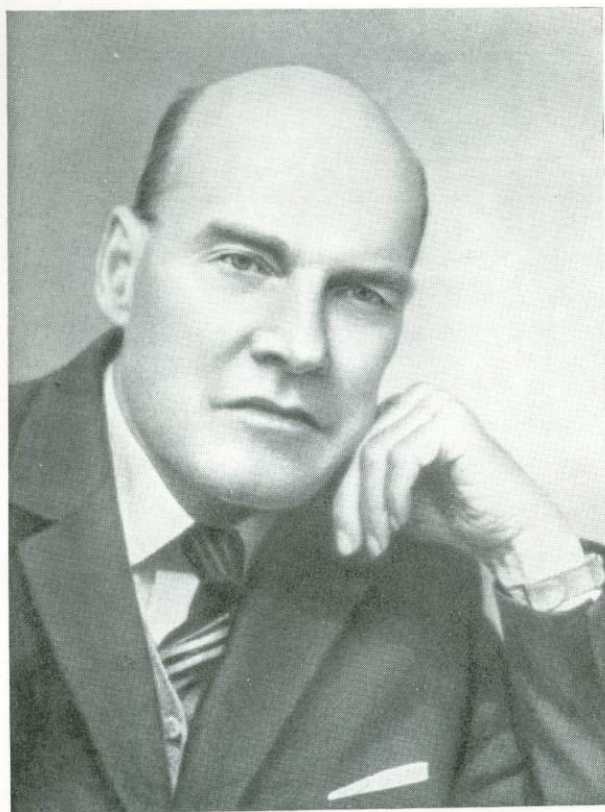


С. В. Бруевич

ПРОБЛЕМЫ ХИМИИ МОРЯ

Издательство „Наука“



С. С. Смирнов

551.46

С. В. Бруевич

ПРОБЛЕМЫ ХИМИИ МОРЯ

Сборник статей

6531

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
МОСКВА 1978



Проблемы химии моря. Бруевич С. В. М., «Наука», 1978, стр. 335.

Сборник статей основоположника отечественной химической океанологии С. В. Бруевича охватывает очень большой круг проблем по различным аспектам химии моря, разрабатывавшимся им в течение полувека: задачи химической океанологии, химический состав вод океана и его устойчивость, общая и региональная гидрохимия, химия грунтовых растворов и донных осадков, химический баланс океана.

Книга рассчитана на широкий круг читателей: гидро-, гео- и биохимиков, геологов, гидрологов, биологов, преподавателей, аспирантов и студентов вузов.

Таблиц 101. Иллюстраций 3. Библ. 554 назв.

Ответственные редакторы

доктор геолого-минералогических наук

О. К. БОРДОВСКИЙ,

кандидат географических наук

В. Н. ИВАНЕНКОВ

ПРЕДИСЛОВИЕ

Семен Владимирович Бруевич является основоположником отечественной химической океанологии. На протяжении полувековой научной деятельности им были намечены и в значительной мере разработаны главные направления этой многогранной комплексной науки.

С. В. Бруевич понимал химию океана как комплексную науку, изучающую химические свойства вод морей и океанов, водного слоя атмосферы, верхнего слоя донных осадков (химическая статика) и главное — происходящие в них биохимические, физико-химические и химические процессы (химическая динамика). Поэтому круг его научных интересов охватывал не только сугубо гидрохимические проблемы, но и вопросы, казалось бы, далеко выходящие за их пределы. Химический состав вод, состав жидкой фазы донных осадков, механизм современного осадкообразования, диагенез донных отложений, вопросы геохимии органического вещества, процессы химического обмена между океаном и атмосферой, гидрохимическая структура и химический баланс океана, а также разработка методов химических анализов — вот далеко не полный перечень его научных интересов.

Химия моря, в то время еще совершенно новая область знаний, заинтересовала С. В. Бруевича с самых первых шагов его научной деятельности. Начав свои исследования по химии пресных вод в 1919 г. в Московском санитарном институте им. Ф. Ф. Эрисмана, он уже в 1921 г. участвует в первой экспедиции Плавучего морского научного института на ледокольном пароходе «Малыгин» в Белое, Баренцево и Карское моря. С 1925 по 1932 г. Семен Владимирович регулярно участвует в океанографических работах на северных морях в качестве руководителя химических исследований на экспедиционном судне «Персей».

С переходом во Всесоюзный научно-исследовательский институт морского рыбного хозяйства и океанографии (1929) С. В. Бруевич все свои научные интересы концентрирует на различных аспектах химии моря. Он организовал в этом институте гидрохимическую лабораторию, которая более четверти века занимала лидирующее положение в мировой химической океанографии. В 1933 г. выходит его «Методика химической океанографии», которая по сей день остается настольной книгой морских химиков.

Особое место в творческой биографии С. В. Бруевича занимает период работ на Каспийском море. Именно на примере Кас-

Каспийского моря им был впервые очерчен широкий круг вопросов химии моря и начаты исследования по ряду совершенно новых направлений. На примере Каспия было впервые сформулировано представление о гидрохимической структуре вод бассейна, оценен возраст современного периода Каспия по метаморфизации его солевого состава, начаты уникальные исследования по совершенно незатронутой ранее тематике — химизму жидкой фазы донных отложений, рассмотрены источники и оценен баланс осадочного материала в этом бассейне и др. Эти новаторские исследования были обеспечены соответствующими методиками, разработанными под руководством С. В. Бруевича. Наиболее яркими страницами этого «каспийского периода» следует считать исследования по количественной оценке биологической продуктивности, совершенно уникальные исследования по балансу биогенных элементов и роли отдельных групп организмов в распределении и динамике живого вещества в море.

В 40-х годах С. В. Бруевич глубоко формулирует задачи химической океанографии Полярного бассейна, подчеркивая, что она «не должна замыкаться в рамках изучения водной толщи... Изучение химии Северного Полярного бассейна должно охватывать химию его водной толщи, химию речных и ледниковых выносов в море, химию морского льда, химию донных осадков моря и химию обмена между морем и атмосферой». В эту программу входит и его предложение исследовать химию снежного покрова, как он писал в 1945 г., «не столько забытой, сколько еще не развернутой страницы в изучении химии Арктики»¹.

Последний — заключительный этап в исследованиях связан у С. В. Бруевича с организацией в 1946 г. Института океанологии АН СССР, в котором он возглавил Химический отдел и в котором трудился до последних дней. Под его руководством здесь были осуществлены широкие исследования по химии вод и грунтовых растворов Черного, Охотского и Берингова морей, а позже — по изучению химии океанов. Одной из интереснейших работ этого этапа является блестящее экспериментальное доказательство прогрессирующего осолонения Черного моря — от пресноводного новоэвксинского бассейна к современному солоноводному.

За время работы в Институте океанологии АН СССР С. В. Бруевич завершил большой цикл исследований по химии грунтовых растворов, изучению структуры и закономерностей распределения элементов в водах Черного, Охотского и Берингова морей, Тихого и Индийского океанов и Антарктики. Наиболее оригинальные идеи этого этапа отражены в работах: «Нитриты и нит-

¹ Бруевич С. В. Некоторые задачи химической океанографии Арктики. — Доклады Юбилейной сессии Арктического научно-исследовательского института (1920—1945 гг.). М.—Л., Изд-во Главсевморпути, 1945, стр. 17.

рификация в море», «К геохимии кремния в море», «К химии осадков Охотского моря», «К химии осадков Берингова моря», «Химия и биологическая продуктивность Черного моря». Итоговой работой можно считать монографию «Химия Тихого океана», написанную им с сотрудниками и учениками.

Неизбежная узкая специализация в наше время охватывает и океанологию, поэтому вполне уместно напомнить высказывание С. В. Бруевича, что «химик-океанограф, в нашем представлении, является прежде всего натуралистом в самом широком смысле этого слова, с позиций своей дисциплины изучающий водоем в целом, его жизнь и историю. Границами его деятельности являются, в общих чертах, возможности химического метода». В то же время он подчеркивал, что «химическая океанография, или (для краткости) химия моря, формально может считаться, с одной стороны, частью гидрохимии, с другой — частью океанографии», причем «...химическая океанография имеет те же задачи, как и все науки о море в целом, — изучение свойств моря (статика), изучение разветвляющихся в море процессов (динамика) и изучение истории моря...», и «...когда мы говорим о море, то имеем в виду не только водную толщу, но и ложе его, и атмосферу, и взаимную связь между морем и сушей»².

Еще в 30-х годах в своих первых программных работах С. В. Бруевич писал, что «режим биогидрохимических элементов³ и выявление связи между режимом этих элементов и продукцией живого вещества в море стоят в настоящее время в центре внимания современной морской гидрохимии. Этим, однако, далеко не исчерпываются все задачи морской гидрохимии, цели которой заключаются в изучении всех химических, биохимических и физико-химических процессов, протекающих в море и на его внешних границах; направление этих процессов и причины, обуславливающие их». Особенно хочется подчеркнуть актуальность не только этого высказывания, но и сформулированного им тогда же положения, что «изучение химии моря, для каких бы целей оно ни производилось, как правило, должно охватывать все циклы химических процессов, протекающих в море: суточные, годовые, многолетние колебания» (курсив наш. — Ред.)⁴

² Там же, стр. 2.

³ Под биогидрохимическими элементами С. В. Бруевич подразумевал «элементы, которые входят в состав живого вещества водных организмов, и факторы, которые оказывают непосредственное влияние на развитие живого вещества в водной среде...». Он отмечал, что «мы пользуемся этим понятием для группы химических элементов, которые играют главнейшую роль для построения и создания живого вещества» (Бруевич С. В. 1931. Гидрохимические работы Государственного океанографического института в Баренцевом море в 1927—1930 гг. — Докл. на I сессии Гос. океанограф. ин-та, № 1).

⁴ Методика химической океанографии. 1933. М., Изд. Центр. упр. единой гидрометслужбы СССР, стр. 7.

Круг научных интересов С. В. Бруевича постоянно расширялся. Его интересуют и вопросы геохимии отдельных элементов (иод, стронций), и генетическая связь солей океана и Мирового речного стока, и скорость образования донных отложений в океане, и солевой состав Мирового океана в постпротерозойское время, и многое, многое другое...

Новым важным направлением явились работы С. В. Бруевича по химическому взаимодействию между океаном и атмосферой, охватывающие как солевой, так и газовый обмен.

Вместе с тем следует особо подчеркнуть, что, несмотря на столь широкий диапазон научных интересов Семена Владимировича, все они были строго подчинены одной идее — всестороннему познанию химической жизни океана, что нашло свое отражение в работах последних лет жизни, посвященных вопросам химической структуры вод океанов и его химического баланса.

С. В. Бруевич прожил большую плодотворную жизнь (1894—1971 гг.), и отечественная химическая океанология обязана ему своим становлением и развитием. Особенно велика его роль в определении наиболее важных и актуальных направлений химической океанологии. Программные работы С. В. Бруевича не только в течение полувека направляли научную мысль на важнейшие направления химической океанологии, но и определяли перспективы ее развития на многие годы вперед.

Книга включает наиболее важные работы Заслуженного деятеля науки и техники РСФСР, Лауреата Государственной премии, профессора, доктора химических наук С. В. Бруевича, освещающие разнообразные аспекты химии моря. Разбросанные в малодоступных изданиях, ряд публикаций представляют в настоящее время библиографическую редкость. Данная книга содержит развернутую программу работ по разным разделам химии моря. За истекшие годы многие идеи С. В. Бруевича настолько вошли в химическую океанологию, что кажутся самоочевидными. Сведенные воедино, эти труды показывают приоритет С. В. Бруевича в постановке и разработке ряда больших проблем, отображают их эволюцию и еще долго не утратят своего научного значения.

Научное наследие С. В. Бруевича весьма обширно. За полувековую творческую деятельность им было опубликовано 185 печатных работ, причем к ряду вопросов он неоднократно возвращался, постоянно углубляя и шлифуя их.

Перед редакторами настоящей книги стояла нелегкая задача — отобрать из этого научного наследия наиболее важные, имеющие непреходящее значение работы. В то же время за этот период эволюционировали не только отдельные методы гидрохимических исследований, но изменились и некоторые объекты исследования. Так, например, черты гидрохимии Каспийского моря претерпели существенные изменения по сравнению с 30-ми годами. В связи

с изменением вертикальной циркуляции уже в 50-х годах вместо сероводорода в придонных водах глубоководной части Среднего Каспия появился кислород. Изменился характер распределения биогенных элементов, что отразилось на продукции бассейна. Эти изменения и усиление вертикальной циркуляции были предсказаны С. В. Бруевичем, но, чтобы у читателя не сложилось неверное представление о современном гидрохимическом облике Каспия, в примечаниях указана современная литература по этому вопросу.

В некоторых работах С. В. Бруевича редакторы сочли возможным опустить отдельные таблицы фактического материала, не представляющие теперь интереса. При редактировании текста неоднократно возникала проблема — не следует ли в комментариях отразить современное положение того или иного вопроса? Однако редакторы удержались от этого искушения и свели до минимума свои замечания, так как наиболее ценными в трудах С. В. Бруевича являются его мысли и его понимание химии моря, а не сводка новейших аналитических данных, также неизбежно устаревающих.

Работы С. В. Бруевича, отобранные для публикации в этом сборнике, сгруппированы в шесть разделов: I. Задачи, химической океанографии, II. Региональная гидрохимия, III. Биогидрохимия, IV. Химия грунтовых растворов и палеохимия, V. Осадки и осадконакопление и VI. Составляющие химического баланса и гидрохимическая структура.

Уже этот перечень показывает энциклопедизм С. В. Бруевича в вопросах химической океанографии. Однако объем сборника не позволил включить в него чрезвычайно важные труды по методам гидрохимических определений и их стандартизации — этим краеугольным камням химии моря. В заключение, естественно, возникает вопрос — в какой мере перспективы развития химии моря, намеченные С. В. Бруевичем, получили свое дальнейшее развитие в отечественной океанологии?

Определенные успехи достигнуты в области разработки методов химической океанологии — направления, в котором он очень много сделал. Создание руководства «Методы гидрохимических исследований океана» (М., «Наука», 1978), написанного в основном сотрудниками С. В. Бруевича, в известной мере отражает достижения в этой области.

Обобщение огромного фактического материала по химической океанографии позволило соратникам и ученикам С. В. Бруевича создать для Атласов Тихого, Атлантического и Индийского океанов разделы «Гидрохимия» (В. Н. Иваненков, А. М. Гусарова, А. М. Чернякова, В. В. Сапожников, В. А. Коннов, Б. В. Волостных) и гидрохимический раздел Атласа Антарктики (А. Н. Богоявленский).

Значительное развитие получили исследования по химическому составу морской взвеси, процессам седиментации и по распре-

делению микроэлементов в водах океанов (работы А. П. Лисицына с сотрудниками). Существенный сдвиг произошел в понимании происхождения и трансформации органического вещества в водах и донных осадках морей и океанов (работы О. К. Бордовского, В. В. Вебера, Е. А. Романкевича). Успешно продолжается изучение жидкой фазы донных отложений — грунтовых растворов (О. В. Шишкина).

В меньшей степени получили развитие исследования по химическому обмену между океаном и атмосферой. К сожалению, до сих пор очень мало исследован химический обмен между водой и донными отложениями. Все еще отстающим участком остаются исследования по физической химии морской воды.

За прошедшие годы химическая океанология обогатилась не только огромным количеством нового фактического материала, охватывающего с различной полнотой практически все бассейны Мирового океана, но и рядом обстоятельных исследований ранее не изученных элементов. Успехи химической океанологии позволили подойти к созданию монографий «Химия вод океана» и «Химия осадков океана» (М., «Наука», в печати). В книге «Химия вод океана» дается глобальное представление о закономерностях распределения важнейших химических характеристик вод и рассматриваются физические, биохимические и физико-химические процессы, управляющие их изменчивостью. Дана типизация вод и химико-океанографическое районирование. Большой раздел посвящен структуре воды и элементам химического баланса океана, его химическим ресурсам и их использованию.

В монографии с достаточной полнотой нашла отражение *химическая статика океана* по наиболее изученным компонентам. *Химическая динамика* — изменчивость и скорости химических процессов, процессов обмена внутри водной толщи океана и на его границах с дном, сушей и атмосферой, как ее понимал С. В. Бруевич, — отражена с меньшей полнотой. Исследования по химической динамике океана приобретают размах только в настоящее время и, по-видимому, на решении этой проблемы в ближайшие годы будут сосредоточены главные усилия химиков-океанологов.

О. К. Бордовский, В. Н. Иваненков

I. ЗАДАЧИ ХИМИЧЕСКОЙ ОКЕАНОГРАФИИ

СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ РАБОТ ПО ХИМИИ МОРЯ

Труды Института океанологии АН СССР, 1958, т. 26, стр. 2—7

Химия моря, являющаяся вместе с общей гидрохимией частью геохимии, имеет своей конечной задачей изучение химических, физико-химических и биохимических процессов, развивающихся на путях движения вещества от суши и атмосферы в водную толщу Мирового океана, в самой водной толще и далее — в толще морских донных отложений. Изучение последних, разумеется, неотделимо от изучения физико-химических свойств осадков.

В отношении населяющих море организмов химия моря ограничивается изучением процессов химической взаимосвязи между организмами и морем, не затрагивая вопросов о химических процессах внутри организмов, являющихся предметом физиологической химии. Изучение химического состава организмов с геохимических позиций, представляющее основное содержание биогеохимии моря, также является предметом дисциплины химии моря.

Химические процессы в море изучаются во взаимосвязи их с физическими, биологическими и геологическими факторами. Физическое воздействие обнимает климатические, метеорологические и гидрологические факторы.

Помимо исследования химических процессов в современном Мировом океане и его современного химического облика, химия моря изучает химическое становление Мирового океана и его морей в историко-геологическом аспекте (палеохимия моря).

Химическое изучение моря преследует цели общепознавательного характера (вместе с общей геохимией) и практические цели — удовлетворение нужд народного хозяйства.

В последнем случае научные работы в области химии моря направляются главным образом на обслуживание рыбного хозяйства (связь первичной биологической продукции моря с запасом и формой биогенных элементов и химическая экология морских организмов), морского транспорта (разрешение задач выявления водных масс и динамики вод по химическим данным) и добычи полезных ископаемых морского осадочного происхождения (изучение химических процессов в море, ведущих к образованию по-

лезных ископаемых, в частности нефти, и восстановление химико-геологического облика бассейна седиментации, облегчающее и упрощающее разведочные работы). Наряду с указанным, химия моря находит себе приложение в борьбе с коррозией строительных материалов в морской воде, в технологии морской воды и получении из нее промышленных химических продуктов и пресной воды, в изучении условий спуска в море сточных вод, нефтяных остатков и пр.

Начала научного разрешения вопросов химии моря относятся к XVII в. (работы Бойля). В XIX в. установлено практическое постоянство основного солевого состава вод Мирового океана, а в конце века проведены первые работы по изучению химических основ продукции фитопланктона в море.

В результате работ, произведенных в XX в., достигнуты крупные успехи в области химии моря.

Современная химия моря имеет следующие достижения, составляющие в очень значительной степени результат работы советских ученых.

Разработаны методы исследования, отвечающие по своей точности поставленным задачам (в отличие от работ XIX в.), методы химического, физико-химического и физического анализа для исследования морской воды и морских осадков. Установлены количественные зависимости между соленостью, хлорностью, плотностью, электропроводностью и оптическими константами морской воды.

Основное содержание работ первой половины XX в. составили: изучение моря как среды жизни и, прежде всего, как источника питания морских организмов; изучение химических основ первичной биологической продуктивности моря (географическое и вертикальное распределение «питательных солей», закономерности химических процессов, связанных с биологическим потреблением элементов и минерализацией продуктов распада органических веществ).

Определено количественное содержание в море свыше 50 химических элементов; для ряда указанных элементов установлены основные черты их геохимии в море. Изучаются количественное распределение органического углерода, азота, фосфора и частично — качественная характеристика органического вещества. Изучены некоторые физико-химические процессы и факторы в море — химия испарения и замерзания воды, равновесие форм углекислоты, окислительно-восстановительное состояние форм железа, окислительно-восстановительные потенциалы морской воды и морских осадков, активная реакция и факторы, определяющие ее, поверхностно-активные вещества, химические и физические константы, их связь с давлением и т. п. Исследовалось содержание газов (в частности, инертных) и взвесей, частично — содержание

изотопов, обнаружены катализаторы и ферменты, оценен вынос солей морской воды в атмосферу и на сушу.

В значительной степени продвинулись вперед работы в области региональной гидрохимии Мирового океана — Атлантического и в меньшей мере Тихого и Индийского, окраинных и средиземных морей. Исследованы моря Советского Союза — полярные моря, Балтийское, Черное, Азовское, Каспийское и дальневосточные.

Исследовалась химия эстуариев, химия материкового стока, частично — химия глубоководных и сверхглубоководных впадин Мирового океана.

Достигнуты большие успехи в изучении химии и физико-химии морских донных отложений и, в частности, грунтовых растворов морских донных отложений. Продвинулись вперед работы по химической технологии и химической обработке морских вод — добыча современными методами магния, брома, хлористого натрия, получение пресной воды из морской, удобрение морских заливов для повышения их биологической продуктивности, самоочищение в море и пр.

Развитие теоретических работ по химии моря позволило успешно разрешать вопросы оценки биологической продуктивности морей по химическим данным, давать прогнозы изменения солености и солевого состава, запаса питательных солей в морских водоемах при зарегулировании рек, о изменениях газового режима и влияния реконструкции рек на заморы и т. п. (советские работы).

Гидрохимические данные обеспечили возможность характеристики водных масс по химическим данным, вычисления коэффициентов турбулентного перемешивания и определения скоростей течений. Данные по химии донных отложений позволили производить палеохимические реконструкции и расшифровывать процессы диагенеза морских осадков.

Подытоживание результатов современных работ по химии моря позволяет наметить пути дальнейшего ее развития.

Обширные работы по химии моря, проведенные в последние десятилетия, не только не суживают перспективы дальнейших работ, но значительно их расширяют. Все разделы химии моря, по которым за это время уже были получены данные, требуют, почти без исключения, дальнейшего развития в этом же направлении. Вместе с тем по ряду направлений крупного значения работы были едва начаты или даже совсем не начаты.

Необходимо продолжать развивать или заново ставить прежде всего следующие работы.

А. Работы по физико-химии морской воды. К этим работам относятся: определение констант физико-химических равновесий, помимо углекислотного, также для систем железа, марганца, крем-

ния, фосфора и др., изучение кинетики ряда основных процессов в море — окислительных процессов, распада органического вещества в аэробных и анаэробных условиях, констант аммонификации, нитрификации, фосфатификации, констант биохимического потребления кислорода в течение долгих сроков в натуральных условиях, изучение окислительно-восстановительного потенциала и пр. Необходимо поставить новые работы по химии замерзания и испарения морской воды, поскольку в прежних исследованиях в этой области имелись противоречия.

Б. Работы по изучению химических основ биологической продуктивности морей. Основное направление этих работ — выражение процессов в количественной форме и доведение расчетов до стадии прогнозов. Изучение количества и качественного состава органического вещества. Изучение влияния микроэлементов на продукцию фитопланктона. Развитие работ в области физиологии минерального и органического питания водных организмов. Изучение ферментов и витаминов в морской воде.

В. Химико-гидрологические работы. Совместное использование гидрологических и гидрохимических методов для изучения процессов формирования и смешения водных масс и их динамики, изучения механизма образования слоя промежуточного кислородного минимума в океанах и окраинных морях, переноса кислорода и органических остатков в глубинные горизонты, подачу биогенных элементов в верхнюю продуктивную зону, изучение скоростей движения глубинных вод Мирового океана и др.

Г. Геохимические работы — изучение геохимии отдельных элементов в море от поступления их с суши и из атмосферы до захоронения в донных отложениях моря, прежде всего геохимии азота, фосфора, кремния, железа, марганца, геохимии CO_2 в системе атмосфера — океан и др. Геохимия элементов составляет ядро теоретической химии моря.

В связи с изучением водной динамики в океанах, помимо изучения стабильных изотопов, особую актуальность приобретает изучение радиоактивных изотопов ^{14}C , ^{10}Be , T_2O и др.

Параллельно с радиоактивными изотопами необходимо изучать стабильные изотопы. Изучение микроэлементов все еще является в химии моря отстающим участком.

Необходимо также форсировать работы в области биогеохимии.

Д. Работы в области региональной химии моря. Несмотря на большие успехи в изучении морей СССР, дальнейшее развитие химических работ на этих морях является настоятельно необходимым в связи с растущими запросами народного хозяйства.

Большое отставание наблюдается в изучении химии северной части Атлантического океана (Норвежского и Гренландского морей), Центрального Полярного бассейна, Индийского и Тихого океанов.

Весьма мало исследованы глубоководные впадины, эстуарии рек, литоральные участки и придонный слой. По истинному придонному слою на океанских глубинах данные почти отсутствуют.

Е. Методические работы. Разработка новых и усовершенствование старых методов исследования в аналитической (микрометоды, органические реактивы, комплексоны) и физической химии требуют применения этих методов и к химическому исследованию моря. Особенно можно отметить применение физических и физико-химических методов — полярографии, кондуктометрии, потенциометрии, спектрального анализа и других оптических методов, радиоактивационного анализа, методов пламенной фотометрии и т. д.

Настоятельно необходимо внедрить методы изучения стабильных и радиоактивных изотопов, ввести в исследовательские экспериментальные работы методы меченых атомов (особенно для изучения процессов обмена), заменить визуальные методы колориметрического анализа объективными, прежде всего электрофотоколориметрическими, разработать методы исследования на ходу судна (соленость, рН). Необходимо упростить физико-химические расчеты в океанографии путем составления соответствующих таблиц, графиков, номограмм.

Ж. Работа по химии осадков. Необходимо дальнейшее развитие исследования морских донных отложений при их натуральной влажности — их физико-химии, развертывающихся в них химических процессов (диагенез осадков) и физических свойств, а также изучение природы протекающих в осадках процессов — химических, бактериальных и ферментативных. Работа по химии осадков неразрывно связана с общей химией моря.

З. Химия атмосферы и изучение химического обмена с океаном. Метеорные осадки являются очень важным связующим звеном между геохимией моря и геохимией суши. Основная задача в этой области — изучение выноса солей с поверхности моря и химической метаморфизации их над Мировым океаном. В последнее время особенно выдвинулась проблема обмена CO_2 между атмосферой и океаном. Химическая паспортизация воздушных масс является серьезным дополнением к синоптической характеристике их происхождения.

Ведущими направлениями в перспективных исследованиях в области химии моря являются следующие.

А. Работы по изучению химических процессов в море как химических и физико-химических, так и биохимических, включая количественное изучение состояний и процессов — констант равновесия и кинетики процессов.

Особого внимания заслуживают процессы, определяющие биологическую продуктивность моря и химическую и физическую динамику элементов в море. Необходимым условием для широкого

и эффективного изучения химической жизни океанов и морей в целом является проведение глубоководных наблюдений от поверхности до дна, а не только в верхнем «активном» слое моря. Изучение химической и физической динамики в Мировом океане в целом (до дна) — резко отстающий участок в океанографии.

Б. Работа по химии (геохимии) отдельных элементов и органического вещества в море; проведение в этом направлении специальных исследовательских работ и обобщение результатов в виде крупных статей и монографий. Работы должны охватывать историю атомов данного элемента от их поступления в море с суши и из атмосферы в пределах водной толщи моря, включая и живое вещество, до донных отложений моря включительно. Только с созданием таких обобщающих крупных работ по химии отдельных элементов или групп родственных элементов в море и с созданием монографий по химии отдельных океанов и морей химия моря вступит в зрелый период своего развития.

В. Работы в области радиоактивных и стабильных изотопов в море. Эти работы являются отстающим участком в отечественной химии моря и должны быть всемерно форсированы.

Необходимость этих работ диктуется прежде всего тремя обстоятельствами: 1) изучение вертикального распределения радиоактивных элементов в докных отложениях является лучшим методом определения скорости осадкообразования, без знания которой все работы по кинетике химических процессов в осадках повисают в воздухе; 2) изучение радиоактивных изотопов с коротким периодом полураспада в океане позволяет вычислять скорость общего водооборота в океане; 3) изучение содержания стабильных изотопов дает теоретическую возможность по изменению констант обмена изотопов при различных температурах делать выводы на геоокеанографического характера о температуре осадкообразования, о химическом составе атмосферы, о солености бассейна седиментации и т. п.

При проведении исследований в области химии моря желательно получение материала по морям различного физико-географического характера. Введение в химико-океанографические работы сравнительного метода в высокой степени повышает ценность и значение получаемых выводов.

СОВРЕМЕННЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ В ХИМИИ МОРЯ

Сб. «Химические процессы в морях и океанах».

М., «Наука», 1966, стр. 3—11

Химия моря имеет своей задачей изучение химических процессов и химической статистики в водной толще Мирового океана, в его донных отложениях и в атмосфере над ним, а также химического взаимодействия между литосферой, гидросферой и атмосферой океана.

Как наука химия моря в значительной степени представляет собою область пересечения двух дисциплин — геохимии, понимаемой в самом широком смысле, и океанографии. Идеями она связана преимущественно с геохимией, предметом работы — с океанографией. Геохимия моря неразрывно связана с общей геохимией.

Характернейшей особенностью химического состава океана является его динамичность: вещество, составляющее Мировой океан, приходит и уходит из него. Наиболее консервативные элементы его состава находятся в нем несколько сотен миллионов лет, наиболее динамичные — в миллион раз меньше.

Практическое значение химии моря определяется тем обстоятельством, что поверхность Мирового океана почти в 3,5 раза превышает поверхность суши, с чем связаны соответственные возможности в отношении пищевых и промышленных ресурсов.

Резко ускорившееся в наше время развитие химии, физики, биологии и геологии способствует и развитию современной химии моря. Этому благоприятствует также интенсивное развитие промежуточных дисциплин — физико-химии, химической физики, биохимии, биофизики.

Задачей настоящего сообщения является не изложение результатов достижений в области химии моря, для чего потребовалось бы гораздо больше места, а лишь обзор того, чем занимается эта наука сейчас и ее перспективы на ближайшее будущее (Бруевич, 1958, 1960).

Ниже рассмотрены главнейшие направления современных работ в области химии моря.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ОКЕАНСКОЙ ВОДЫ

Физико-химическое изучение пронизывает работы всех направлений химии моря. Сюда относятся определение констант физико-химических равновесий — помимо углекислотного, также для систем железа, марганца, кремния, фосфора и ряда микроэлементов; изучение кинетики ряда основных процессов в море — распада

органического вещества в аэробных и анаэробных условиях, констант аммонификации, нитрификации, фосфатофикации, констант биохимического потребления кислорода в течение долгих сроков *in situ*; изучение окислительно-восстановительного потенциала главнейших систем в море и др.

Все эти константы должны быть приведены к пределам температуры, солености и давления, характерным для моря. Если первым двум факторам (температура и соленость) уделялось должное внимание, то значительно хуже обстоит дело с изучением влияния гидростатического давления на физико-химические равновесия. Уже первые работы Таммана и его сотрудников (Tamman, Tofaute, 1929) указали на увеличение констант диссоциации слабых кислот с ростом давления. Экспериментальные данные Брандера (Brander, 1932) указали на ненормально большое влияние давления на увеличение первой константы диссоциации кислоты, связанное с образованием H_2CO_3 , CO_2 и H_2O и уменьшением объема раствора. Основываясь на этих работах, Бух и Гриппенберг (Buch, Grippenberg, 1932) рассчитали величины поправок для $\Delta pK'_1$ и $\Delta pK'_2$ уголекислоты и для величины рН при различных давлениях. В последнее время в этом направлении проведены работы некоторых американских исследователей (Pitkowitz, 1963 и др.).

Большая сводка по физико-химическим исследованиям морской воды в недавнее время дана шведским физико-химиком Силленом (Sillen, 1961). К этому направлению близки работы по изучению уравнения состояния морской воды — по изучению зависимости между температурой, соленостью, хлорностью, плотностью и оптическими свойствами. Современное развитие океанографии потребовало значительного уточнения прежде полученных данных (Knudsen, 1901). Между тем рассмотрение указанных выше свойств морской воды и данных по сжимаемости морской воды и термическому расширению ее показали необходимость новых капитальных исследований в этом направлении (Conference on physical and chemical properties of sea water, 1959). В настоящее время работы эти ведутся организованной ЮНЕСКО Объединенной группой по изучению уравнения состояния морской воды; экспериментальные работы ведутся Р. Коксом в Британском национальном океанографическом институте в Уормли (Иванов-Францевич, 1963). Однако имеющихся сил, очевидно, недостаточно для разрешения поставленных задач.

РАБОТЫ ПО ИЗУЧЕНИЮ КОМПОНЕНТОВ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ОКЕАНСКОЙ ВОДЫ

На долю так называемого основного солевого состава океанской воды [Na , Mg , Ca , K , Sr , Cl , SO_4 , CO_3 , Br , $\text{B}(\text{OH})_3$] падает свыше 99,9% всех растворенных веществ морской воды. Мысль о прак-

тическом постоянстве соотношения солей морской воды высказывалась еще со времен Ленца и Гей-Люссака в начале XIX в. до последних работ XX в. Главным исключением из этого правила в отношении основного состава является изменение содержания карбоната кальция по вертикали — от поверхности до глубинных океанских вод. Однако «постоянство» состава определяется степенью точности анализа вод. В настоящее время изучение возможных отклонений от этого «постоянства» проводится Коксом в лаборатории Британского Национального океанографического института в Уормли близ Лондона. Предварительные данные (письмо Кокса к автору от 3.V.1963) не давали отклонения от этой закономерности, однако более поздние сообщения (Иванов-Францевич, 1963) указывают на вероятность отклонений от постоянства состава. Решение вопроса сводится к возможности влияния не абсолютно полного перемешивания в основной толще вод Мирового океана.

Со значительно меньшей полнотой изучено в Мировом океане содержание микроэлементов, к которым условно относят элементы, концентрация которых в морской воде меньше $10^{-4}\%$ (1 мг/л). Наибольшему изучению в море подверглись так называемые биогенные элементы (C, N, P, Si, Fe, Mn и др.), наличие которых наиболее ярко связано с вопросами биологической продуктивности морей и океанов и изучение которых представляет поэтому в настоящее время наибольшую практическую важность. Эти исследования, начатые в 80-е годы прошлого века по инициативе немецкого планктолога Гензена, широко развились с 1923 г. после опубликования первых работ английского химика-океанографа Аткинса, разработавшего достаточно точную методику определения биогенных элементов. Работы этого направления составили львиную долю всех мировых химико-океанографических работ последних 40 лет и широко ведутся и в настоящее время. Расширение и развитие этих работ в значительной степени диктуется развитием экологии морских организмов, физиологии их питания и в дальнейшем, по-видимому, развитием собственно биохимии моря.

Если по геохимии микроэлементов, содержащихся в море в концентрациях $>10^{-5}\%$, имеется сравнительно мало материала, то для некоторых микроэлементов, содержащихся в морской воде в концентрациях $<10^{-5}\%$, и особенно $<10^{-6}\%$ (As, Zn, Al, Cu, Pb, Se, Cs, U, Mo, Ga, Ni, V, Co, Re, Ag, Au, редкие земли и др.), данных для сколько-нибудь исчерпывающей геохимической характеристики их в море явно недостаточно, и работы в этом направлении должны быть форсированы.

Помимо обильного литературного материала по содержанию отдельных микроэлементов в море, сводки последних лет принадлежат Краускопфу (Krauskopf, 1956), Ричардсу (Richards, 1957), Гольдбергу (Goldberg, 1961), Брунсу (Bruns, 1962), Шишкиной (1966).



К сожалению, следует отметить, что число работ, посвященных собственно геохимии отдельных микроэлементов в море, резко уступает количеству работ по определению содержания этих элементов в морской воде или осадках. С удовлетворением можно отметить расширение работ по важнейшему направлению в изучении микроэлементов — изучению форм нахождения их в природных водах (Еременко, 1964). Возрастание числа работ по определению содержания микроэлементов в речном стоке в океан, вместе с данными по содержанию их в море, дает возможность уточнить их динамику в океане (residence time).

Огромные возможности для познания геохимических и физических процессов в океане представляют интенсивно развивающиеся в последнее время работы по изучению стабильных изотопов.

Исследованию подверглись пары дейтерий/протий, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$, $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$, $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$, $^{79}\text{Br}/^{81}\text{Br}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ и др.

Различия в физических свойствах изотопов (плотность, летучесть) обуславливают возможность их фракционирования и различное течение физиологических процессов («изотопный эффект»), что в свою очередь определяет расхождение геохимических путей данных изотопов в море (Виноградов, 1954; Бродский, 1957).

Изучение радиоактивных изотопов, как природных, так и искусственных, вызвало появление обширной литературы. Изучение путей их движения в морских обстановках сильно облегчается знанием геохимии соответствующих стабильных изотопов. Данные по распределению таких природных радиоизотопов, как ^{14}C , ^{10}Be , ^{32}S , образующихся на верхней границе атмосферы под влиянием космических лучей, послужили для геохронологического изучения донных отложений океана. Изучение ^{14}C в водах океана дало возможность определить возраст глубинных вод, хотя интерпретация этих данных все еще вызывает сомнения. Обширная литература появилась и по использованию результатов определения ^{14}C в атмосфере и водах океана при разрешении проблемы обмена атмосферной CO_2 с океаном. В этом вопросе также все еще нет полной ясности, хотя данные, видимо, указывают на очень быстрый обмен CO_2 между атмосферой и океаном (средняя продолжительность жизни молекулы CO_2 в атмосфере составляет всего 5—10 лет). Изучение распределения в океане искусственных радионуклидов, вносимых при взрывах бомб и сбросах отходов из атомных реакторов, дало возможность лучше осветить геохимию ряда элементов, до этого слабо изученных, и, с другой стороны, представило новый материал для суждения о перемешивании в Мировом океане.

Бурно развивающимся направлением в химии моря является количественное и качественное изучение органического вещества в море. Изучение содержания органического вещества в морских осадках и его группового состава ведется уже не один десяток лет

и непосредственно связано с вопросами нефтеобразования. Работы эти, входящие в общий цикл работ по диагенезу осадков, развиваются в настоящее время особенно интенсивно; они проводились и проводятся большим коллективом ученых: у нас — Архангельский, Страхов, Батурин, Миронов, Вебер, Горшкова, Гуляева, Романкевич, Бордовский и ряд других; за границей — Ваксман (Waksman), Рени (Renn), Траск (Trask), Эмери (Emery), Риттенберг (Rittenberg), Планкетт (Plankett), Абельсон (Abelson), Смит (Smith)¹.

Изучение органического вещества в морской воде в течение ряда предшествующих десятилетий велось в значительной степени в направлении определения перманганатной окисляемости — нейтральной и щелочной. В последние же десятилетия в возрастающей степени велись определения абсолютного содержания органического углерода в океанских и морских водах — Скопинцев, Дацко, Старикова, Дуурсма (Duursma), Бадер (Bader), Смит (Smith), Вильсон (Wilson) и др. Средняя надежная величина в верхних горизонтах Атлантического, Индийского и Тихого океанов близка к 1,5 мг/л с некоторым уменьшением ко дну вследствие постепенной минерализации. Содержание $C_{орг}$ в морях может быть в 2—4 раза и более выше (Скопинцев, Тимофеева, 1962).

Большим, весьма плодотворным направлением, развившимся особенно за последние 5—10 лет, является изучение содержания отдельных компонентов суммарного органического вещества в морской воде — отдельных органических кислот, особенно аминокислот, сахаров, эфиров [Старикова, Хайлов, работы Гидрохимического института, Института биологии южных морей и др., Джеффри (Jeffrey), Слоуи (Slowey), Тацомото (Tatsomoto), Кояма (Koyama), Бадер (Bader), Вангерски (Wangersky) и др.].

Значительно более детализированные исследования отдельных индивидуальных химических соединений были произведены в морских осадках в конечном итоге в связи с вопросами нефтеобразования.

Отдельным направлением является изучение изменения состава органического вещества осадков на протяжении геологического времени, начиная с раннего кембрия — Абельсон (Ph. Abelson) и др.

¹ К настоящему времени исследованиями органического вещества морских вод и осадков заняты большие коллективы исследователей как в нашей стране, так и за рубежом. Поэтому перечень имен можно было бы существенно дополнить. — *Прим. ред.*

РАБОТЫ В НАПРАВЛЕНИЯХ, ЛЕЖАЩИХ НА СТЫКЕ ХИМИИ МОРЯ И ДРУГИХ ОКЕАНОГРАФИЧЕСКИХ ДИСЦИПЛИН

Работы на стыке различных дисциплин являются обычно особенно плодотворными, и это не составляет исключения и в отношении химии моря. Так, в настоящее время на стыке химии и биологии моря рождается биохимия моря — принципиально новая наука, изучающая непосредственные связи между отдельными организмами через морскую среду.

Обширные группы биологически активных веществ, представляющих собой внешние метаболиты организма — витамины, энзимы, ингибиторы, катализаторы, ростовые вещества, — являются областью изучения как биологов, так и химиков (Скопинцев, 1962; Хайлов, 1964). Экология морских организмов в возрастающей степени развивается в сторону изучения взаимодействия между организмами и химическими факторами внешней среды. Однако здесь собственно химия моря в значительной степени уступает место биохимии морских организмов.

В это же биолого-химическое направление входят работы по изучению связи между первичной продукцией морского фитопланктона и биогенными элементами моря, а также само определение первичной продукции. Как известно, вся первичная продукция до сих пор определяется только химическими методами — по кислороду и радиоуглероду.

На стыке между химией и гидрологией моря лежит изучение зависимости между химической динамикой моря, скоростями течения, циркуляции вод и изучение динамики водных масс химическими методами. В этом направлении крупнейшей и интереснейшей проблемой является изучение темпов вертикального и глубинного горизонтального водооборота и обмена вод в Мировом океане. Для разрешения этого вопроса применяются, помимо расчетных гидрологических методов, методы определения абсолютного возраста глубинных вод по радиоуглероду и другим радиоизотопам, биохимического потребления кислорода и прямые измерения скоростей течений. Только согласование ряда методов даст надежное решение этого вопроса — общего для химии и гидрологии океана.

На стыке между химией моря и литологией моря лежит обширная новая область знания — химия грунтовых растворов, пропитывающих донные отложения морей и океанов, систематически развивающаяся в Советском Союзе с 1935 г. В этом направлении были обстоятельно изучены физико-химические факторы (рН и окислительно-восстановительный потенциал), биогенные элементы, щелочность, хлорность (Бруевич, Виноградова, Зайцева, Горшкова, Остроумов, Волков и др.), основной солевой состав (Шипкипа, Тагеева и др.), содержание органического вещества (Стари-

кова) и отдельные микроэлементы (Виноградов, Мокиевская). В последние годы появились работы по этой тематике и за рубежом (Emery, Rittenberg, Kullenberg, Arrhenius и др.).

Одновременно развивались работы и по физико-химическому взаимодействию между твердой и жидкой фазой осадков — обменными катионами (Зайцева, Тагеева) и множество работ по химии твердой фазы морских осадков. Эта область знания получила большое развитие в теоретических работах академика Страхова.

К этой же промежуточной области между химией и геологией моря относятся и работы по изучению взвешенного вещества в морях и океанах (Лисицын и др.).

На стыке между химией моря и химией атмосферы лежат по существу только лишь начинающиеся систематические работы по химическому обмену между Мировым океаном и атмосферой, корни изучения которого уходят в сравнительно далекое научное прошлое. Вопросы эти имеют громадное значение как для познания физических процессов, развертывающихся в атмосфере, так и для общей геохимии. Из работ этого направления нужно прежде всего отметить работы по изучению обмена CO_2 между атмосферой и океаном, связанного с влиянием атмосферной CO_2 на изменение климата (влияние CO_2 , выбрасываемой в атмосферу при сжигании промышленного топлива) и с физическими процессами водообмена в Мировом океане (Arrhenius, 1896; Krogh, 1919; Buch, 1939; Craig, 1957; Callender, 1957; Bolin, 1960 и др.).

РАБОТЫ ПО ИЗУЧЕНИЮ ИЗМЕНЕНИЯ АГРЕГАТНОГО СОСТОЯНИЯ МОРСКОЙ ВОДЫ

Сюда относятся работы по изучению химии ледообразования и ледотаяния, с одной стороны, и испарения морской воды и образования эвапоритов — с другой.

После основных лабораторных работ Рингера (Ringer, 1928) по химии замерзания морской воды и более поздних исследований Гиттермана (1937), Нельсона и Томпсона (Nelson, Thompson, 1954) и др. и работ в морских условиях на наших полярных морях Лактионова в 1932—1937 гг. и Визе в 1930—1933 гг. дальнейшие работы носили преимущественно прикладной характер. После известных первоначальных исследований по химии испарения морской воды Узильо (Usiglio, 1849) и Вант-Гоффа (Vant-Hoff, 1905, 1909) дальнейшие исследования нашли блестящее выражение в трудах Курнакова и Николаева в создании ими «солнечной» диаграммы процесса испарения морской воды, отличной от диаграммы Вант-Гоффа. Современные работы, развивающиеся в настоящее время (Валяшко, 1962), представляют дальнейшее развитие учения о химии эвапоритов.

Оба эти направления работ не входили, однако, в круг обычных исследований химиков-океанологов и представляют предмет исследования специалистов галургов.

ХИМИЧЕСКАЯ ГЕОГРАФИЯ МОРЕЙ И ОКЕАНОВ

В настоящее время химическая география Мирового океана, т. е. непосредственное изучение химического облика отдельных морей и океанов, представляет, особенно у нас, главнейшее направление в химии моря. В эту область исследований устремляется наибольшее количество людских и материальных ресурсов. Работы эти самым тесным образом связаны и с изучением химических процессов, развертывающихся в гидросфере Мирового океана, но наблюдаемых и изучаемых не в лабораторных условиях, а в море. С разной степенью полноты изучена химия отдельных морей и океанов. Индийский океан, бывший до последних лет наименее изученным, покрылся значительным числом станций (особенно советских), и наименее изученной сейчас является юго-восточная часть Тихого океана, наиболее от нас удаленная.

В результате работ Международного геофизического года (1957—1958 гг.) и Международного геофизического содружества (1959 г.) собрано громадное количество океанографического, в частности гидрохимического, материала, сконцентрированного в двух международных центрах сбора А (Вашингтон) и Б (Москва).

Обработка этого материала резко повысит степень изученности химии Мирового океана.

ИСТОРИЯ ХИМИЧЕСКОГО СТАНОВЛЕНИЯ МИРОВОГО ОКЕАНА (ПАЛЕОХИМИЯ ОКЕАНА)

Несмотря на всю вынужденную спекулятивность предположения о химическом составе «первичного океана» и происхождения его солей, вопрос этот давно уже привлекает пристальное внимание геологов и геохимиков (Самойлов, 1921; Conway, 1943; Блинов, 1946, 1947 и др.). В последние годы в связи с развитием теории холодного происхождения нашей планеты появился ряд новых работ, посвященных проблеме происхождения «первичного океана» и его ближайшей эволюции (Rubey, 1951, 1955; Revell, 1955; Виноградов, 1959; Ронов, 1964; Livingstone, 1963; Страхов, 1963). Согласно Виноградову (1959), исходным положением новой теории является признание химического состава мантии Земли аналогичным составу метеоритов и происхождения гидросферы и атмосферы в результате дегазации мантии². Помимо гипотез

² Новая динамическая модель Земли разработана Сорохтиным (Глобальная эволюция Земли. 1974. М., «Наука»). Автор связывает развитие тек-

происхождения палеоокеана большой интерес представляет дальнейшая химическая эволюция океана после критического перелома где-то на рубеже $3 \cdot 10^9$ — $2 \cdot 10^9$ лет, когда температурные условия стали приближаться к «современным». Для реконструкции этой геологической фазы существования океана у нас имеется уже несколько больше оснований (Самойлов, 1921; Livingstone, 1963), и в этом направлении должна развиваться работа по палеохимии океана.

РАБОТЫ ПО ИЗУЧЕНИЮ ХИМИЧЕСКОГО БАЛАНСА

Крупной, еще недостаточно разработанной проблемой химии моря является изучение химического баланса Мирового океана и его частей. Различные элементы химического баланса Мирового океана известны нам с весьма различной степенью точности. Внутренний баланс органического вещества в глубоководных тропических районах Тихого океана является замкнутым почти на 100% (до 99,9%) (Бруевич, 1963). В более мелководных районах океана и особенно в мелководных морях эта степень минерализации должна сильно уменьшаться. Количественная сторона этого вопроса заслуживает большого внимания.

Главнейшей задачей в химическом обмене между океаном и суши является изучение химического стока земного шара. Задача эта выдвигается в настоящее время рядом международных организаций и находится на пути к постепенному разрешению.

Крупнейшей, но малоисследованной областью является изучение химического обмена между океаном и атмосферой. Литература по этому вопросу непрестанно возрастает. Обмен между ложем всего Мирового океана и его гидросферой в конечном итоге является односторонним — переход вещества из океана в донные отложения. Однако он включает в себя переходную стадию — временный переход вещества из ложа в придонные слои воды. Работы в этом направлении еще очень немногочисленны и требуют дальнейшего развития.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ МОРЯ

Все возрастающие нужды мировой промышленности и сельского хозяйства в сырье и пресной воде заставляют все в большей степени использовать Мировой океан и его ресурсы. Морская вода является неограниченным промышленным источником добычи поваренной соли, магния, калия, брома, йода. На очереди разработка рентабельных методов извлечения из нее бора и лития (Вульфсон,

тоносферы с развитием наиболее глубоких оболочек и геологическую эволюцию — как непосредственное продолжение процесса ее формирования и догеологической истории.— *Прим. ред.*

1966). Уже широко проводится подводная добыча нефти на шельфах. Проект добычи железо-марганцевых конкреций, предложенный для технического осуществления, обеспечит получение марганца, никеля, кобальта, меди и др.

Потребности народного хозяйства требуют дальнейших поисковых исследований и развития технологических работ по извлечению микроэлементов и наиболее экономичным методам сгущения морской воды.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В ХИМИИ МОРЯ

Непрестанно расширяющиеся потребности в изучении химии океана требуют развития и применения современных методов исследования. Помимо разработки методов постановки гео- и гидрохимических работ, что само по себе представляет большую научную задачу, настоятельно требуется и резкое усиление методических аналитических работ и вовлечение инструментальных методов анализа (Юинг, 1963). Ответом на эту потребность является громадное увеличение новых аналитических работ. Сверх лабораторных методов исследований все в большей степени в химико-океанографический обиход вовлекаются методы автоматической регистрации и определения не в извлеченной пробе, а *in situ*.

ЛИТЕРАТУРА

- Блинов Л. К. 1946. К вопросу о происхождении солевого состава морской воды. Сообщ. 1.— Метеорология и гидрология, № 4.
- Блинов Л. К. 1947. К вопросу о происхождении солевого состава морской воды. Сообщ. 2.— Метеорология и гидрология, № 4.
- Бродский А. И. 1957. Химия изотопов. М., Изд-во АН СССР.
- Бруевич С. В. 1958. Состояние и перспективы развития химической океанографии.— Труды Ин-та океанологии АН СССР, т. 26.
- Бруевич С. В. 1960. Ближайшие перспективы развития химической океанографии.— Труды Океанографической комиссии АН СССР, т. 10, вып. 2.
- Бруевич С. В. 1963. О темпах минерализации взвешенного органического вещества в низких широтах Тихого океана в его председиментационной стадии.— Геохимия, № 4.
- Валашко М. Г. 1962. Геохимические закономерности формирования месторождения калийных солей. Изд-во МГУ.
- Виноградов А. И. 1954. Геохимия изотопов.— Вестник АН СССР, т. 24, № 5.
- Виноградов А. И. 1959. Химическая эволюция Земли. М., Изд-во АН СССР.
- Вульфсон В. И. 1966. Химические процессы в морях и океанах.— В кн.: Материальные ресурсы океана и их использование. М., «Наука».
- Гиттерман К. Э. 1937. Термические анализы морской воды.— Труды Соляной лаборатории АН СССР, вып. 15.
- Еременко В. Я. 1964. О формах нахождения тяжелых металлов в природных водах.— Материалы 18-го Гидрохимического совещания в г. Новочеркасске, май 1964. Новочеркасск, изд. Гидрохимического ин-та.
- Иванов-Францевич Г. Н. 1963. Совещание объединенной группы по изучению уравнения состояния морской воды.— Океанология, т. 3, вып. 6.

- Роиов А. Б. 1964. Общие тенденции в эволюции состава земной коры, океана и атмосферы.— *Геохимия*, № 8.
- Самойлов Я. В. 1924. Химический состав цехштейнового моря.— *Изв. Рос. АН*, т. 15, вып. 6.
- Скопинцев Б. А. 1962. Новые работы по химии моря.— *Труды Морского гидрофизического ин-та*, т. 25.
- Скопинцев Б. А., Тимофеева С. И. 1962. Содержание органического углерода в водах Балтийского и Северного морей, в субтропических и тропических областях северной части Атлантического океана.— *Труды Морского гидрофизического ин-та*, т. 25.
- Старикова Н. Д. 1965. Содержание и распределение органического вещества в водах Индийского океана.— *Труды Ин-та океанологии АН СССР*, т. 83.
- Страхов Н. М. 1963. Типы литогенеза и их эволюции. М., Изд-во АН СССР.
- Хайлов К. М. 1964. Перспективы биохимии моря.— *Тезисы докладов научной конференции по химии моря*. М., Изд-во АН СССР.
- Шишкина О. В. 1966. Микроэлементы в водах Тихого океана.— В кн.: *Химия Тихого океана*. М., «Наука».
- Юинг Г. 1963. Инструментальные методы химического анализа. М., Госатомиздат.
- Arrhenius S.* 1896. On the influence of carbon acid in the air upon the temperature of the ground. *Phylos. Mag.*, v. 41.
- Bolin B.* 1960. On the exchange of carbon dioxide between the atmosphere and the sea.— *Tellus*, v. 12, N 3.
- Brander E.* 1932. Der Einfluss des Druckes auf das Leitvermögen der Elektrolyte.— *Soc. Sci. Fennico. Phys. Mat.*, Bd 8.
- Bruns E.* 1962. *Oceanology*. Bd 2. Berlin.
- Buch K., Grippenberg S.* 1932. Über den Einfluse des Wasserdruckes auf pH das Kohlensäure gewicht in grosseren Meerestiefen.— *J. Consil perman. intern. explorat. mer.*, v. 1, N 2.
- Buch R.* 1939. Beobachtungen über das Kohlensäure Gleichgewicht und über den Kohlensäureaustausch zwischen atmosphere und Meer in Nordatlantischen Ozean.— *Acta Acad. aboensis. Math. et phys.*, Bd 9.
- Callender G. S.* 1957. The effect of fuel combustion on the amount of CO₂ in the atmosphere.— *Tellus*, v. 9, N 3.
- Conference on physical and chemical properties of sea water, 1959.— *Nat. Acad. Sci. Nat. Res. Council. Publ.* 600.
- Conway E. G.* 1943. The chemical evolution of the ocean.— *Proc. Roy. Irish Acad.*, v. 48, N 9.
- Craig H.* 1957. The natural distribution of radiocarbon and the exchange time of carbon dioxide between atmosphere and sea.— *Tellus*, v. 9, N 1.
- Goldberg E.* 1961. Marine geochemistry.— *Annual Rev. Phys. Chem.*, v. 12.
- Knudsen M.* 1901. *Hydrographical Tables*. Copengagen — London.
- Krauskopf K. B.* 1956. Factors controlling the concentration of thirteen metals in sea water.— *Geochim. et cosmochim. acta*, v. 21, N 9.
- Krogh A.* 1919. Composition of the atmosphere.— *Danske V. danske Sels kab., Math. fus. Medd.*, v. 1 (12).
- Livingstone D. A.* 1963. The sodium cycle and the age of the ocean.— *Geochim. et cosmochim. acta*, v. 27, N 10.
- Nelson K. H., Thompson Th. G.* 1954. Deposition of salts from sea water by frigid concentration.— *J. Marine Res.*, v. 13, N 2.
- Pitkowitz R. M.* 1963. Calcium carbonate and the in situ pH.— *Deep-Sea Res.*, v. 10.
- Revelle R. R.* 1955. On the history of the oceans.— *J. Marine Res.*, v. 14, N 4.
- Richards F.* 1957. Some current aspects of chemical oceanography. *Progress Series.*— *Phys. and Chem. Earth*. v. 2.

- Ringer W. E. 1928. Über die Veränderungen in der Zusammensetzung des Meerwasser Salzes beim Ausfrieren.— J. Conseil perman. intern. explorat. mer, Rapp. et Proc. Verb., v. 47.
- Rubey W. W. 1951. Geologic history of sea water, an attempt to state the problem.— Bull. Geol. Soc. America, v. 62.
- Rubey W. W. 1955. Development of the hydrosphere and atmosphere.— Geol Soc. America, Spec. Paper, 62.
- Sillen L. G. 1961. The physical chemistry of sea water.— In: Oceanography. M. Sears (Ed.). Washington.
- Tammann G., Toftaue W. 1929. Einfluss des Druckes auf das Leitvermögen von Säurelösungen.— Z. anorgan. Chem., Bd 182.
- Usiglio G. 1849. L'Analyse de la Mediterranée sur les cotes de France.— Ann. Chem. Phys., v. 27.
- Vant-Hoff G. H. 1905. Zur Bildung der ozeanische Salzablager. Bd I.
- Vant-Hoff G. H. 1909. Zur Bildung der ozeanische Salzablager. Bd II.

ПРОБЛЕМЫ ХИМИИ ОКЕАНА

Научные основы десятилетней программы исследований
Мирового океана, раздел III.— Океанология,
1968, т. 8, вып. 5, стр. 786—790

Современная химия океана включает громадное количество тем, однако среди этого множества могут быть выделены некоторые особенно актуальные для нашего времени направления, которые могут быть сформулированы следующим образом.

1. Физико-химия морской воды.
2. Физико-химия солевого обмена между морем и атмосферой.
3. Уравнение состояния морской воды.
4. Химический баланс Мирового океана.
5. Химический водообмен в Мировом океане.
6. Органическое вещество.

Нет никакого сомнения в том, что основной тенденцией развития работ по гидрохимии океана является усиление работ по физико-химии и физической структуре морской воды. Хотя химия моря давно уже вышла за рамки науки описательной и очень много сделано в направлении изучения химических процессов, протекающих в океанских водах, тем не менее физическая природа самой морской воды как раствора сильных электролитов оставалась малоизученной. В какой-то степени это объясняется тем, что обычно исследования касались более разбавленных растворов, притом преимущественно одновалентных солей и при давлении в одну атмосферу. Мало исследовано влияние индивидуальности ряда ионов данной валентности, влияния изменения диэлектрической постоянной растворителя с изменением концентрации растворов.

Хотя вопросу о физико-химии обмена между морем и атмосферой уделялось внимание в работах советских, японских, израильских, американских ученых, тем не менее он еще далеко не получил своей исчерпывающей физико-химической интерпретации. Ниже он включен в раздел «Химический баланс Мирового океана».

По разделу «Уравнение состояния морской воды» в последние годы много сделано организованной ЮНЕСКО Объединенной группой по изучению уравнения связи между температурой, соленостью, хлоридностью, плотностью и оптическими свойствами. Этот раздел представляет собой основу для приведения данных по характеристике морской воды к стандартным условиям.

Главнейшей проблемой, связанной с изучением органического вещества в море, является выяснение индивидуального или хотя бы группового состава основной массы морского гумуса. Сумма индивидуальных компонентов, определенных в морской воде, составляет меньшую часть общего количества органического веществ-

ва, определенного по органическому углероду. Большой интерес представляет также динамика созидания и распада органического вещества и его компонент, времени пребывания его в Мировом океане (residence time). Химическое изучение органического вещества в море тесно связано с проблемами биохимии морских организмов. Предметом международного сотрудничества может быть прежде всего сличение методов определения органического вещества в морской воде. В этом отношении наблюдается существенная разница между результатами анализов некоторых иностранных исследователей (в сторону занижения) и советских¹. Далее по единой согласованной методике следует провести изучение количественного распределения органического вещества от поверхности до дна во всех районах Мирового океана, включая арктический и антарктический районы.

Содержание биогенных элементов в морской воде определяется равновесием между потреблением их при фотосинтезе и минерализацией синтезированного органического вещества. Комбинация физических и химических процессов создает сложную, но закономерную картину изменения содержания биогенных элементов от Северной Атлантики до северной части Тихого океана. При этом изменяется не только общая концентрация биогенных элементов, но и соотношение между ними (например, O/Si , N_{NH_4}/N_{NO_3} , $C_{орг}/N$) и изотопные отношения. Полная, детализированная картина динамики водных масс Мирового океана, охарактеризованных по содержанию биогенных элементов и действующих причин этих изменений, никогда в полной мере дана не была. Эта работа может быть выполнена коллективными усилиями ученых многих стран.

Подведение химического баланса Мирового океана вскрывает важные процессы, протекающие на границах океана с атмосферой, с сушей, с ложем океана. На границе с атмосферой протекает двухсторонний обмен веществом, причем выяснено, что макросолевой обмен сопровождается не только механическим переносом солей из моря в атмосферу, но и качественным метаморфизмом солей. Детальное выяснение физико-химической стороны этого обмена является делом будущего, хотя принципиальная сторона его может быть сформулирована уже теперь. Должно быть организовано регулярное химическое изучение атмосферных осадков, выпадающих над океаном, сбор и изучение золотых осадков. Важной стороной изучения обмена между океаном и сушей является количественное изучение глобального речного стока с континентов в океан. Эта задача, уже выдвигавшаяся международ-

¹ Причина занижения результатов определения $C_{орг}$ методом Мензеля — Ваккаро была вскрыта Б. А. Скопинцевым, показавшим, что в соленых водах существенная часть персульфата затрачивается на окисление хлоридов и это приводит к недоокислению органического вещества. — *Прим. ред.*

ными организациями, может быть решена только благодаря содружеству многих наций. Для этого необходима постановка стационарных, сезонных или более частых наблюдений по жидкому и твердому стоку в устьях важнейших рек. Разумеется, программа и применяемые методы должны быть стандартизованы. СССР имеет в этом отношении известный опыт. Химический обмен между гидросферой океана и его ложем почти не изучен.

Ниже сформулированы более детально три проблемы.

1. Химический баланс Мирового океана.
2. Закономерности распределения биогенных элементов в толще вод всего Мирового океана.
3. Органическое вещество в океане.

ХИМИЧЕСКИЙ БАЛАНС МИРОВОГО ОКЕАНА

Формулировка задачи. Первой или одной из самых первых задач химии океана является расчет элементов вещественного баланса океана. Конкретные задачи последнего изложены ниже:

а) химический обмен между океаном и атмосферой (солевой обмен и его физико-химия, обмен микроэлементами, обмен газовый, изотопный, обмен органическим веществом, эоловые осадки);

б) химический обмен между океаном и сушей; количественное изучение глобального речного, растворенного и твердого, стока с континента в океан (изучение основного солевого состава, биогенных веществ и микроэлементов, органического вещества, изучение изотопного состава);

в) химический обмен между гидросферой океана и его ложем (донные осадки, обмен солевой, микроэлементы, органическое вещество, газы).

Состояние изученности. По химическому обмену между океаном и атмосферой много сделано в отношении изучения химического состава атмосферных осадков над сушей и очень мало — над океаном. Так же много сделано в отношении солевого состава и форм азота и очень мало — по остальным элементам обмена. Недостаточно выяснен физико-химический механизм изменения солевого состава морской воды при ее переносе в атмосферу. Данные по химическому обмену между океаном и сушей явно недостаточны как по числу изученных крупных рек, так и особенно по сезонным изменениям состава вод и группам анализа.

Более полные данные имеются только по территориям СССР и США. По химическому обмену между гидросферой океана и его ложем сведения ничтожно малы и сводятся к немногим работам в области некоторых элементов. Этот вопрос требует глубокой разработки.

Ожидаемые результаты. Получение опорных количественных данных по общему химическому балансу Мирового океана в целом.

Характер исследования. По физико-химии обмена между океаном и атмосферой — лабораторные исследования, по всем остальным пунктам — сбор и первичные определения в экспедициях и последующие исследования в лабораториях на суше.

В устьях крупных рек земного шара необходима организация длительных наблюдений.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ТОЛЩЕ ВОД ВСЕГО МИРОВОГО ОКЕАНА

Целью исследования является изучение фактического распределения биогенных элементов во всей толще вод Мирового океана от Арктики до Антарктики и действующих причин (химических и физических) такого распределения. Это исследование должно быть увязано с картиной течений и вертикального водообмена. Биогенные элементы (N, P, Si, Fe, Mn) должны быть изучены в виде минеральных и органических соединений, растворенных и взвешенных.

В настоящее время имеется много материалов по изучению биогенных элементов для некоторых районов Атлантики, Индийского и Тихого океанов. Однако ряд крупных районов океанов (например, юго-восточная часть Тихого океана, высокие широты Мирового океана) остаются недостаточно изученными. Кроме того, совершенно недостаточно изучены формы, в которых находятся биогенные элементы.

Ожидаемые результаты: а) создание детальных карт распределения биогенных элементов по их формам на различных горизонтах в Мировом океане; б) выяснение закономерностей, приводящих к такому распределению биогенных элементов.

Характер исследований: а) экспедиционные наблюдения, сбор проб и последующие аналитические определения в лаборатории на суше; б) обработка материалов.

ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО

Формулировка задачи. Процессы, связанные с образованием живого и трансформацией мертвого органического вещества в океане, занимают особое положение в трех дисциплинах — химии, биологии и геологии океана. Органическое вещество является условием и следствием широкого круга процессов — химических, биологических, микробиологических и является пружиной, приводящей в действие процессы диагенеза морских осадков.

Непосредственными задачами являются: а) изучение химического баланса органического вещества в океане в целом: изучение годового поступления органического вещества (аутохтонного и

аллохтонного) и годовой убыли органического вещества в процессах деструкции, захоронения в осадках и частичного ухода в атмосферу; б) изучение времени пребывания органического вещества в океане (residence time); в) изучение химической природы (количественно) главной части органического вещества в океане, возможно не углеводного и не белкового характера; г) изучение содержания отдельных индивидуальных компонентов суммарного органического вещества; д) совершенствование и дальнейшее развитие методов изучения органического вещества — твердого, растворенного и газообразного.

Состояние изученности. В настоящее время имеется довольно значительное количество работ по содержанию органического углерода, характеризующего валовое количество органического вещества в океанской воде, и по содержанию отдельных индивидуальных органических соединений (аминокислот, сахаров, витаминов и др.). Тем не менее существует значительная разница в оценке общего количества растворенного органического вещества в океане по данным разных авторов, зависящая, возможно, не столько от различия аналитических приемов, сколько от предшествующей подготовки к анализу. Предметом обширных международных исследований служит в настоящее время изучение первичной продукции океана, т. е. первообразование органического вещества в океане.

Ожидаемые результаты. Сводка данных по химическому балансу органического вещества и по его химической природе.

Характер исследования. В отношении баланса органического вещества — экспедиционные исследования, в отношении изучения природы органического вещества — лабораторные эксперименты.

II. РЕГИОНАЛЬНАЯ ГИДРОХИМИЯ

ГИДРОХИМИЧЕСКИЕ ЧЕРТЫ КАСПИЙСКОГО МОРЯ

Природа, 1938, № 4, стр. 16—27

Каспийское море, формально являющееся величайшим в мире солоноватоводным озером, по совокупности своих гидрологических и гидрохимических черт не показывает каких-либо специфических отличий от настоящих внутриматериковых морей. Большое практическое значение Каспийского моря в отношении рыболовства и добычи минерального сырья, отчлененность от океана и возможность подсчета полного солевого баланса и изучения судьбы отдельных химических элементов придают особый интерес химическому изучению этого озера-моря.

Тесные рамки настоящей статьи заставляют нас, однако, ограничиться более узкой задачей — освещением общего гидрохимического облика Каспийского моря, каким он нам представляется на основании наших последних работ, начатых в 1933 г.¹

Предшествующие работы по химии Каспийского моря заключались в основном в отдельных полных химических анализах воды Каспийского моря, определениях удельного веса, хлора, сероводорода, кислорода, отчасти pH. Последние работы произведены главным образом Лебединцевым (1901, 1913), Книповичем (1921, 1934) и в последнее время Жузе (1928, 1929). Наиболее систематичны прежние работы по распределению хлора и кислорода.

В августе 1933 г. Государственным океанографическим институтом были произведены гидрохимические работы на двух широтных разрезах в Южном Каспии (Бруевич, 1936а), давшие возможность построения схемы вертикальной химической стратификации глубоководных частей Каспия (см. табл. 2).

В 1934 г. были произведены весьма обширные сезонные океанографические работы на всем Каспийском море в ряде экспедиций (Бруевич, 1937). Из них особое значение имели зимние работы Академии наук СССР (шесть разрезов на Южном и Среднем Каспии 16.II—8.III 1934 г.), гидрохимическая часть которых

¹ Наиболее полная сводка современных данных по гидрохимии Каспийского моря представлена в монографии А. С. Пахомовой и Б. М. Затучной «Гидрохимия Каспийского моря». Л., Гидрометеиздат, 1966.— *Прим. ред.*

проводилась Институтом рыбного хозяйства и океанографии (ВНИРО), и летняя океанографическая съемка всего Каспийского моря, произведенная ВНИРО на пяти судах одновременно под руководством автора (25.VIII—12.X 1934 г.— 29 разрезов по всему морю, 235 станций, 5900 миль пути).

Краткое изложение результатов обработки этих материалов и составляет содержание настоящей статьи.

ГИДРОЛОГИЧЕСКИЙ ОБЛИК КАСПИЯ

Морфологически Каспийское море обычно делится на три части: очень мелководный Северный Каспий и глубоководные Средний и Южный Каспий, разделяемые подводным Апшеронским порогом, над которым максимальная глубина составляет около 200 м. Средняя глубина Северного Каспия 6,2 м, максимальная глубина Среднего Каспия ~770 м и Южного — несколько менее 1000 м. Границей между Северным и Средним Каспием принимается линия о. Чечень—мыс Тюб-Караган (п-ов Мангышлак), между Средним и Южным — линия о. Жилой (близ Апшеронского полуострова) — мыс Куули (~40° 18' с. ш.). Согласно Книповичу (1921), объемы и площади отдельных частей Каспия характеризуются следующими величинами:

	Каспий			Весь Каспий
	Северный	Средний	Южный	
Поверхность, км ²	120 997	159 831	155 512	436 340
Объем, км ³	748	28 068	50 503	79 319

Водный баланс Каспийского моря, по Брегану и Михалевскому (1935), выражается следующим образом:

	км ³	%	Слой воды на всю площадь моря, мм
Речной сток (+подаемный сток)	331,1	79,7	790
Атмосферные осадки	86,7	20,3	200
Испарение с поверхности моря	417,8	100,0	990

Из всего речного стока в Каспий сток Волги составляет, по различным данным, от 76,3 до 81,4%.

Течения в Каспийском море носят, согласно Книповичу (1921), круговой характер и направлены против часовой стрелки. Средний и Южный Каспий имеют свои циклы вращения, входящие в общий цикл движения воды во всем Каспии. Уровень воды Каспийского моря испытывает непрерывные колебания речного стока. Начиная с 1932 г. Каспийское море претерпевает очень сильное продолжающееся падение уровня, не имеющее прецедента за последние 100 лет (Берг, 1934; Бруевич, 1937).

Высоты уровня моря, выраженные в сантиметрах над нулем Бакинского футштока², за период 1830—1930 гг. имели максимум в 1869 г.—387 см, минимум в 1925 г.—263 см. После этого падение уровня представляется в следующих цифрах (в см): в 1930 г. уровень был 315, в 1931 г.—303, в 1932 г.—311, в 1933 г.—308, в 1934 г.—286, в 1935 г.—267, в 1936 г.—246, в 1937 г.—224. Средний уровень моря за 1830—1931 гг.—326 см.

Осолонение верхних слоев Каспия, происходящее при падении уровня, вызывает усиление вертикальной циркуляции моря, увеличение содержания биогенных элементов в верхнем слое моря и возрастание биологической продукции моря.

МЕТОДИКА ГИДРОХИМИЧЕСКИХ РАБОТ

Хлор определялся по Кнудсену с вычислением по «Hydrographical Tables» Кнудсена.

Соленость вычислялась по хлору, причем пользовались принятым для Каспийского моря хлорным коэффициентом Лебединцева: $S\% = Cl\% \cdot 2,38$.

Кислород определялся по Винклеру.

pH определялся с боратыми буферами Палича и с индикаторами тимолблау и крезолрот. Температурные поправки — приведение к температуре воды *in situ* и к температуре буфера, равной 18°С, — вводились по Бруевичу и Скопинцеву (1933). Солевые поправки вводились согласно тем же авторам.

Сероводород определялся иодометрически (Бруевич, 1933).

Аммоний определяли по модифицированному методу Ваттенберга (Бруевич, 1935).

Нитриты определяли по Гриссу—Илосваю с колориметрированием после одночасового стояния воды с реактивами без подогревания (Бруевич, 1933, 1935).

Нитраты определяли дифениламиновым методом по Трофимову (Бруевич, 1935).

² Нуль Бакинского футштока лежит на 28,83 м ниже уровня Черного моря.

Фосфаты определяли по Дениже—Аткинсу с введением поправок на загрязнение реактивов и без введения солевых поправок (Бруевич, 1933, 1935).

Кремнекислота определялась по Диэнеру—Ванденбульку. При этом принималось, что 50 мг SiO_2 эквивалентны по цвету 25 мг пикриновой кислоты (25 мг Si — 26,8 мг пикриновой кислоты). Солевые поправки не вводились (Бруевич, 1933, 1935).

Щелочность измерялась титрованием $1/20$ N HCl с диметилгелбтом, с выдуванием CO_2 воздухом, с цветным стандартом и вычетом расхода кислоты на «вызов окраски» (Бруевич, 1933).

ТЕМПЕРАТУРА, СОЛЕНОСТЬ И ПУТИ АЭРАЦИИ МОРЯ

Распределение температуры на поверхности наиболее характерно зимой, поскольку меридиональное расположение моря обуславливает наибольшие разницы между северной и южной частями моря. Северный Каспий в это время на большей своей части покрыт льдом. На границе Северного и Среднего Каспия температура быстро повышается от 1,0 до 5° С в северной части Среднего Каспия и далее на юг, особенно вдоль восточного мелководья. Зимой максимальные температуры наблюдаются в южной части Южного Каспия, где они превышают + 10° С.

Область распространения повышенных температур зимой по всему Среднему и Южному Каспию весьма точно совпадает с областью распространения повышенных соленостей, обусловленных предшествующим усиленным летним испарением. И обратно — низкие температуры связаны с пониженными соленостями.

Летнее распределение температур на всей поверхности Каспия довольно однородно и колеблется преимущественно в узких границах 23—26° С, за исключением прибрежных мелководий, где температура может подниматься до 30—31° С. Приходящие иногда с севера штормы понижают температуру на несколько градусов.

Вертикальное распределение температуры (табл. 1 и 2) указывает на большую однородность температур ниже 200 м. Температура воды в Среднем Каспии от 400 м и до дна (несколько менее 800 м) 4,82—4,89° С, в Южном Каспии от 300 м и до дна — 5,90—5,96° С. Сезонные колебания температуры ясно проявляются в верхнем 50-метровом слое и весьма незначительно — глубже.

С температурными условиями непосредственно связаны вертикальная циркуляция и механизм аэрации глубинных вод Каспия. Нижняя граница вертикальной циркуляции, обусловленной зимним охлаждением, лежит в большинстве случаев между 50 и 100 м, но в ряде случаев захватывает слой и более 100 м. Однако область перемешивания распространяется несколько глубже слоя прямого влияния вертикальной циркуляции вследствие эффекта турбулентности. Эта граница, изменяющаяся во времени и про-

Средние зимние и летние величины гидрохимических данных в Среднем (Ср) и Южном (Ю) Каспии (1934 г.)

Глубина, м	Температура, °С				Cl, ‰				pH				O ₂ , см ³ /л			
	зима		лето		зима		лето		зима		лето		зима		лето	
	Ср	Ю	Ср	Ю	Ср	Ю	Ср	Ю	Ср	Ю	Ср	Ю	Ср	Ю	Ср	Ю
0	5,94	9,05	22,03	24,18	5,32	5,29	5,25	5,38	8,26	8,35	8,41	8,44	8,25	7,90	5,94	5,35
10	—	—	—	—	—	—	—	—	8,24	8,34	8,41	8,45	8,20	7,90	5,97	5,29
25	—	—	—	—	—	—	—	—	8,23	8,32	8,35	8,42	8,05	7,62	5,78	5,54
50	5,78	8,92	6,63	9,58	5,34	5,30	5,30	5,32	8,21	8,29	8,13	8,22	7,80	7,18	6,07	5,15
100	5,62	7,20	5,76	7,11	5,35	5,31	5,31	5,34	8,16	8,21	8,12	8,09	7,24	5,86	6,09	4,36
200	5,27	6,11	5,29	6,14	5,36	5,34	5,33	5,37	8,07	8,07	8,01	8,00	4,65	4,04	4,23	3,31
300	5,07	5,91	4,96	5,96	5,37	5,36	—	(5,39)	—	—	—	—	—	—	—	—
400	4,87	5,89	4,89	5,90	5,37	5,38	5,37	5,40	7,98	7,85	7,86	7,90	(2,68)	2,09	2,17	2,05
500	—	5,93	4,82	—	—	5,39	(5,36)	—	—	—	—	—	—	—	—	—
600	4,88	5,92	4,85	5,93	5,38	5,41	5,39	5,42	(7,83)	7,76	(7,81)	7,81	(1,43)	1,06	1,42	0,42
700	4,83	5,92	—	5,91	5,41	5,42	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
800	(4,85)	5,97	(4,86)	5,96	(5,40)	5,42	—	—	—	7,73	—	7,74	—	0,45	—	0,02
>800	—	5,95	—	5,93	—	5,43	—	—	—	—	—	—	—	0,37	—	(0,04)

Таблица 1 (окончание)

Глубина, м	O ₂ , %				NNO ₃ , мг/м ³				PPO ₄ , мг/м ³				Si, мг/м ³			
	зима		лето		зима		лето		зима		лето		зима		лето	
	Ср	Ю	Ср	Ю	Ср	Ю	Ср	Ю	Ср	Ю	Ср	Ю	Ср	Ю	Ср	Ю
0	101	104	98	94	13	0	0	0	4,2	1,0	0,1	0,3	426	321	346	226
10	101	103	97	95	13	0	0	0	4,2	1,2	0,2	0,1	426	305	306	212
25	99	101	86	90	13	0	0	0	4,8	1,3	0,4	0,1	428	246	371	245
50	95	94	74	70	13	5	5	0	6	1,6	3,8	2	443	317	517	231
100	88	75	74	55	123	73	78	83	9	11	11	11	496	486	594	547
200	56	50	51	40	110	140	148	151	27	24	24	24	910	747	907	749
300	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
400	(32)	25	27	25	—	126	126	161	38	37	35	41	852	1355	1485	1315
500	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
600	17	13	17	6	(47)	38	64	64	53	50	44	49	3019	2040	2560	2416
700	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
800	—	6	—	0	(7)	0	—	0	(75)	76	(52)	—	—	2193	—	—
>800	—	4	—	0	—	0	—	0	—	78	—	65	—	2319	—	2742

Примечание. «Зима» с 21.II по 8.VII 1934 г.; «лето» с 25.VIII по 12.X 1934 г.; рН — по Паличу. В скобках интерполированные и экстраполированные значения.

Таблица 2

Разрез Куринский Камень – о-в Огурчинский (38°55' с.ш.) 14–21 августа 1933 г.

Подзона	Глубина, м	Темпе- ратура, °С	Cl, ‰	S, ‰	pH	O ₂		NNO ₃ , мг/л	NNO ₂ , мг/л	PPO ₄ , мг/л	SiSiO ₂ , мг/л
						с.м ³ /л	%				
Зона обеднения биогенными элементами											
Фотосинтети- ческая	0	25,03	5,30	12,61	8,42	5,45	97	7	0,0	1,1	194
	10	24,81	5,305	12,62	8,41	5,44	96	7	0,0	1,3	197
	25	24,57	5,31	12,64	8,41	5,38	94	4	0,0	1,5	193
Нитритная	50	10,45	5,32	12,66	8,32	6,56	89	13	1,3	2,2	214
	100	7,90	5,33	12,69	8,20	5,54	71	19	0,5	7	265
Зона аккумуляции биогенных элементов											
Нитратная	200	6,20	5,35	12,73	8,00	3,72	46	115	0,2	26	561
	400	5,86	5,38	12,80	7,85	1,80	22	100	0,1	40	1000
Восстанови- тельная	600	5,87	5,39	12,84	7,74	0,24	3	17	0,0	56	1637
	800	5,87	5,41	12,87	7,72	0,0	0	18	0,0	67	1855
	>900	5,88	5,42	12,91	7,74	0,0	0	—	0,0	70	2000

странстве, лежит в среднем на глубине 100 м. Аэрация более глуболежащих масс воды в Среднем Каспии происходит за счет энергичной вертикальной циркуляции в сильно охлаждаемой зимой северной части Среднего Каспия и сползания охлажденных и аэрированных вод по северному склону котловины Среднего Каспия в область больших глубин. В Южном Каспии дополнительная аэрация и охлаждение глубинных вод зависят от переливания более холодных и более аэрированных вод Среднего Каспия через Апшеронский порог (Бруевич, 1937; Горский, 1936). Средняя глубина распространения этих вод около 500 м, но опускается иногда и значительно ниже. Другим фактором аэрации глубинных вод является сползание охлажденных и аэрированных вод высокой солености с восточных мелководий зимой (Книпович, 1934). Наконец, значительные на Каспии вертикальные перемещения водных масс под действием ветров также являются фактором периодического транспорта кислорода на глубину.

Средняя величина хлора (в г/кг) на Среднем Каспии равна, по нашему расчету, 5,36‰, на Южном Каспии — 5,38‰ и для всего моря в целом без Кара-Богаз-Гола — 5,37‰, что соответствует величинам солености 12,76; 12,80 и 12,78‰.

Сезонное распределение хлора на поверхности по данным 1934 г. было весьма своеобразным (см. табл. 1): зимой выше в Среднем Каспии, чем в Южном, летом — наоборот. Сильно повышенные величины хлора приходится зимой на восточное мелководье Среднего и Южного Каспия ($Cl > 5,35‰$). Поиженные величины хлора зимой отмечаются в северо-западной части и вдоль западного берега Среднего Каспия. Летом большие величины хлора обнаружены в западной и меньшие — в восточной части Среднего и Южного Каспия. В основном, по-видимому, эти сезонные различия в распределении хлора на поверхности связаны с продвижением опресненных материковым стоком вод вдоль западного берега по схеме течений Книповича.

Вертикальное распределение хлора характеризуется очень малыми градиентами по глубине. В открытом море обычно разница между содержанием хлора на поверхности и на максимальной глубине не превышает 0,14‰.

ХИМИЧЕСКАЯ СТРАТИФИКАЦИЯ

Химическая стратификация Каспия определяется динамикой водных масс и взаимодействием между отдельными слоями. Основным фактором вертикального распределения водных масс Каспия является температура, определяющая различия в плотности воды по вертикали. Влияние солености в этом отношении незначительно. Зимняя вертикальная циркуляция и турбулентность на границе с нижележащими слоями воды обуславливают перемешива-

ние и хорошую аэрацию лишь в верхнем 100-метровом слое. Слой этот является сильно отчлененным от всей нижней массы воды и характеризуется весьма низким содержанием биогенных элементов («питательных солей») и сравнительно высоким содержанием кислорода. Противоположными свойствами — ясно выраженным обогащением биогенными элементами и прогрессирующим падением кислорода — обладает вся нижележащая масса воды. Первая область была нами названа *зоной обеднения* биогенными элементами, вторая — зоной аккумуляции биогенных элементов (см. табл. 2).

Причина обеднения верхнего слоя биогенными элементами — потеря их с падающими в нижнюю зону планктонными (преимущественно животными) организмами. Обратное поступление биогенных элементов из нижней зоны в верхнюю, так же как и поступление кислорода из верхней зоны в нижнюю, весьма затруднено и может происходить лишь в меру развития турбулентных процессов на границе этих двух зон.

Постоянная динамическая устойчивость концентрации биогенных элементов в верхней зоне обуславливается только эффективностью турбулентного перемешивания на границе этих двух зон.

В пределах зоны обеднения естественно выделяется отдельная резко выраженная подзона фотосинтеза, нижняя граница которой располагается в Каспийском море преимущественно между 25 и 50 м и реже между 10 и 25 м. Слабые фотосинтетические процессы проявляются и глубже — на 50 м, но не имеют здесь определяющего значения. Потребление биогенных элементов в разгар вегетативного периода происходит главным образом в пределах подзоны фотосинтеза и лишь частично за счет того количества биогенных элементов, которое при летней стратификации плотностей может быть передано при турбулентном перемешивании из нижней части зоны обеднения. Зимнее перемешивание влечет новое обогащение верхнего слоя биогенными элементами в пределах их содержания во всей зоне обеднения и, таким образом, обуславливает постепенное вовлечение всех запасов биогенных элементов зоны обеднения в область фотосинтеза.

Процесс этот, принципиально одинаковый для Среднего и Южного Каспия, протекает, однако, в обеих частях Каспийского моря с различной силой. Зимнее накопление, регенерация биогенных элементов, выражены на Среднем Каспии довольно значительно, на Южном Каспии — весьма малы. В этом отношении Южный Каспий близок к тропическим районам Мирового океана.

В нижней подзоне зоны обеднения, на глубинах 50—100 м, особенно на горизонте 50 м, наблюдается повышение содержания нитритов, сопряженное с процессами распада и минерализации здесь органического вещества отмерших планктонных организмов, падающих из фотосинтетического слоя. Это наличие нитритов в

слое 50—100 м и дало нам повод назвать нижнюю область зоны обеднения нитритной подзоной.

В конце аккумуляции с возрастанием глубины наблюдается увеличение концентрации биогенных элементов и прогрессирующее уменьшение содержания кислорода с глубиной. Нитрификация аммиачного азота между 400—600 м резко задерживается, а минерализация органического азота задерживается на стадии аммонификации. Это обуславливает весьма характерное для Каспийского моря распределение нитратов. Нитратная подзона зоны аккумуляции имеет верхнюю границу обычно выше 100 м и нижнюю — приблизительно около 500 м. Нижняя подзона зоны аккумуляции, характерная резким уменьшением содержания кислорода до полного его отсутствия, была названа нами восстановительной подзоной. Граница между нитратной и восстановительной подзоной хорошо совпадает с зоной распространения сползающих с северного склона Среднего Каспия вод, аэрированных при зимней циркуляции.

В Южном Каспии эта граница совпадает со средней границей лучшей аэрированных вод Среднего Каспия, переливающихся через подводный Апшеронский порог в Южный Каспий.

Говоря о границе между зоной обеднения и зоной аккумуляции, следует указать, что эта граница была установлена нами по распределению фосфатов.

Граница повышения концентрации нитратов лежит несколько выше; обычно уже на горизонте 100 м нитраты резко выражены. По большей части несколько выше расположена граница накопления кремнекислоты. Наиболее высоко расположена граница скачкообразного возрастания содержания углекислоты — непосредственно под фотосинтетическим слоем. Эта последовательность чередования зон накопления углерода, кремния, азота и фосфора точно отвечает убыванию содержания этих элементов в диатомовом планктоне и обусловлена, очевидно, степенью отдачи данного биогенного элемента в воду при разрушении отмершего планктона.

Положение поверхности, разделяющей зону обеднения от зоны аккумуляции, несколько изменяется в различные сезоны. Зимой эта поверхность почти на всех разрезах имела куполообразный характер. Летом куполообразный характер границы наблюдался только как исключение, а отмечалось поднятие холодных глубинных вод у восточного берега, которого не было зимой. Это поднятие глубинных вод является результатом действия северных ветров, дующих вдоль восточного берега, и находится в согласии с теорией Экмана.

СОЛЕВОЙ СОСТАВ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОЗРАСТА СОВРЕМЕННОГО КАСПИЯ

По солевому составу вода Каспийского моря представляет сильно метаморфизированную под действием речного стока воду океанского происхождения. Степень метаморфизации может быть характеризована величиной хлорного коэффициента — отношением суммы солей к хлору, равного, по данным А. А. Лебединцева, 2,38 против 1,809 для океанской воды с соленостью, равной каспийской. Наиболее достоверными из прежних анализов воды Каспийского моря являются четыре анализа Лебединцева и его учеников, среднее из которых приведено нами в табл. 3. Ввиду недостаточности этих данных, нами в 1933 г. были взяты в различных пунктах и на разных глубинах 11 проб воды Южного Каспия, переданные для анализа О. П. Опариной и М. Т. Голубевой. Среднее из данных, представляющее наиболее точный состав воды Каспийского моря, дано в той же табл. 3 (Бруевич, 1937). Наиболее точная величина хлорного коэффициента, определенная из этих данных, составляет $S/Cl=2,40$. Эту величину мы, однако, рекомендуем употреблять лишь для точного подсчета количества солей, оставляя для сравнимости с прежним материалом для вычисления «гидрологической» солености коэффициент 2,38.

Анализы Опариной и Голубевой указывают на очень большую однородность в солевом составе воды Южного Каспия в различных точках и практическое тождество состава воды на поверхности и на глубине 970 м. Ясно заметным оказалось лишь уменьшение содержания кальция и карбонатов на очень мелководных станциях у восточного берега, и особенно в Краснодарском заливе. Причина заключается в выпадении углекислого кальция из сильно нагретой воды при воздействии твердых карбонатов донных отложений.

При достаточном знании солевого состава воды Каспийского моря и вод впадающих в него рек возможно провести *определение «возраста» современного Каспия*, т. е. времени, понадобившегося для метаморфизации океанского солевого состава солями речного стока. Для Каспийского моря это определение «возраста» моря практически обозначает определение времени, прошедшего с момента последнего соединения древнего Каспия с Азово-Черноморским бассейном. Расчет производился следующим образом. Если обозначим через a и b общее содержание каких-либо двух ионов в море, через a' и b' — валовое содержание этих же ионов в среднем годовом речном стоке, через n — «возраст» вод моря в годах и через K — отношение концентраций этих ионов в океанской воде, то из соотношения

$$\frac{a - a'n}{b - b'n} = K$$

Таблица 3

Средний химический состав воды Каспийского моря и р. Волги

Ион	Каспийское море		Волга у Астрахани *3		Океан *4, %
	см. *1	см. *2	мг/л	%	
Na	24,82	24,69	} 13,24	} 6,67	30,593
K	0,66	0,63			1,106
Ca	2,70	2,59	46,35	23,34	1,197
Mg	5,70	5,66	8,88	4,47	3,725
Cl	41,73	41,67	10,86	5,46	55,292
Br	0,06	0,08	—	—	0,188
SO ₄	23,49	23,82	50,92	25,63	7,692
CO ₃	0,86	0,84	68,31	34,43	0,207
Сумма	100,00	100,00	—	100,00	100,00
Соленость, г/кг	12,68—12,94	12,63—12,80	0,198		35,00

*1 Среднее из 10 анализов воды Южного Каспия, поверхностной и глубинной, по Опариной и Голубевой, 11—12.VIII 1933 г. (Бруевич, 1937).

*2 Среднее из 4 анализов: анализ Остроуха, май 1898 г., 40°14' с.ш., 50°10' в.д.; Гершковича, май 1897 г. 40°12' с.ш., 50°27' в.д.; 2 анализа Лебединцева у входа в залив Кара-Богаз-Гол, май и июнь 1897 г. (Лебединцев, 1901; Бруевич, 1937).

*3 Истинный средний годовой состав р. Волги у Астрахани, подсчитанный Бруевичем и Федосовым (1938) по анализам Одесской лаборатории бывшего Министерства финансов за 1901—1911 гг. соответственно средним месячным расходам Волги за 1878—1930 гг. по данным Ленинградского отделения Гидроэлектропроекта.

*4 Среднее из 77 анализов океанской воды, собранной «Челленджером», по Дитмару.

можем определить *n*. В качестве одного из ионов мы брали обычно хлор, в качестве второго — сумму калия и натрия³, магний или сульфаты. Вследствие отсутствия данных по анализам для всех рек, средний истинный солевой состав р. Волги, подсчитанный по среднемесячным дебитам воды и среднемесячным анализам за каждый месяц, был принят как средний состав всего речного стока. Возраст современного Каспия, определенный таким образом, оказался равным по отношению Cl/(Na+K) 6400 лет; по Cl/SO₄ — 10 600 лет и по Cl/Mg — 10 600 лет. Значительное расхождение между определениями по сумме Na+K и по магнию и сульфатам, по-видимому, связано с весьма ненадежным определением

³ По речному стоку нет отдельных определений натрия и калия.

щелочных металлов в речной воде. В качестве наиболее вероятного результата принимаем цифру 10 600 лет.

Последнее соединение Каспийского моря с Азово-Черноморским бассейном относится, по предположению Православлева, к началу голоцена. Этот период большинством геологов датируется от 4700 до 13 000 лет. Таким образом, совпадение между геологическим и гидрохимическим расчетом возраста современного Каспия можно считать достаточно удовлетворительным⁴.

Знание примерного возраста Каспийского моря и баланса солей в нем позволяет подсчитать количество углекислого кальция, выделенного за время отчленения Каспийского моря от Азово-Черноморского бассейна. Оно равно приблизительно 1 т карбоната кальция на каждый квадратный метр площади моря: речной сток обуславливает отложение 94 г карбоната кальция на 1 м² ежегодно.

Ежегодное испарение воды в заливе Кара-Богаз-Гол обуславливает уменьшение количества солей, эквивалентное содержанию их в речном стоке за 3,7 года. Если принять во внимание скорость выпадения карбоната кальция, то последняя цифра повышается до 8,6 лет.

Сток воды Каспийского моря в этот залив обуславливает ежегодное уменьшение солености моря на 0,0024‰. Таким образом за время существования стока в Кара-Богаз-Гол увеличение солености моря временно прекратилось, сменившись уменьшением ее.

УГЛЕКИСЛОТА

Прямого определения давления углекислоты в воде Каспийского моря нами не производилось. Расчет по таблицам Буха и др. (Buch, Harvey, Wattenberg, Grippenber, 1932) дал среднюю величину $p_{\text{CO}_2} \sim 4 \cdot 10^{-4}$ атм, близкую для зимы и для лета. Лишь в течение исключительно интенсивного цветения диатомового планктона (*Rhizosolenia calcar avis*) в юго-восточной и восточной частях Южного Каспия в декабре 1935 г. вычисленное давление CO_2 упало до $2,05 \cdot 10^{-4}$ атм. Таким образом, если базироваться на этом расчете, то поверхность Каспийского моря в течение большей части года отдает углекислоту в атмосферу.

Эта отдача углекислоты в атмосферу может быть связана с громадным количеством ее, освобождающимся в море при пере-

⁴ В последние годы развивается представление, что с конца раннехазарской трансгрессии Каспий стал бессточным озером и, после прекращения связи с древнеэвксинским бассейном, начальный запас солей пополнялся за счет ионного стока рек, впадавших в Каспий. См.: Квасов Д. Д., Жаковщикова Т. К. Схема формирования солевого состава вод Каспийского моря.— В сб.: Химико-океанографические исследования морей и океанов. 1975. М., «Наука». — Прим. ред.

ходе гидрокарбонатов кальция речного стока в карбонаты и переходом последних в донные отложения. Количество это составляет для всего Каспийского моря $\sim 1,8 \cdot 10^7$ т CO_2 . Принимая во внимание, с одной стороны, углерод органических веществ речного стока, а с другой — переход части органического вещества в донные отложения, можем считать, что море должно выделить в атмосферу ежегодно $\sim 2 \cdot 10^7$ т углекислоты.

Это составляет $\sim 2,3$ см³ CO_2 на 1 см² в год. Количество это находится в пределах, допускаемых коэффициентом эвазии Бора, хотя следует заметить, что, по-видимому, возможен обмен углекислотой между морем и атмосферой и в количествах, превышающих то, которое отвечает коэффициентам эвазии и инвазии Бора. Эта отдача морем в атмосферу половины количества углекислоты, поглощенной из атмосферы в процессах выветривания силикатных пород, представляет геохимический фактор универсального значения. Явление это должно быть более ярко выражено в морях, сильно подвергающихся влиянию речного стока. Превышение давления углекислоты в воде над атмосферным давлением CO_2 в Каспийском, Черном и Балтийском морях даже в летнее время достаточно хорошо подтверждает эту мысль.

Выпадение углекислого кальция из нагретых, пересыщенных им вод восточного мелководья было уже отмечено выше. Химически обнаруживаемое выпадение карбоната кальция находится в хорошем соответствии с исключительно высоким содержанием карбоната кальция в осадках этого района.

Согласно опытам со встряхиванием воды с мелом, все воды Южного Каспия от поверхности до дна (при глубинах почти до 1000 м) оказались пересыщенными карбонатом кальция — пересыщение это было максимальным для поверхностных вод мелководной зоны и минимальным для придонных вод больших глубин.

Средняя величина щелочности во всей толще вод Южного Каспия $\sim 3,6$ мг-экв/л; щелочной коэффициент $\text{Alk}/\text{Cl} \sim 0,675$. Даже в области наибольших глубин щелочность от поверхности ко дну увеличивается не более чем на 0,05—0,06 мг-экв/л. Щелочность и щелочной коэффициент Каспийского моря выше, чем в океане и других морях, в том числе и в Черном море, вследствие весьма энергичного воздействия речного стока.

ПРОЧИЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

pH поверхностной воды Каспия в летнее время (см. табл. 1, 2) выше, чем pH океана и других морей, вследствие высокого щелочного резерва каспийской воды. Декабрьские наблюдения 1935 г. показали, что во время массового цветения *Rhizosolenia* pH поверхностных вод открытой части моря доходит до 8,60 — это

максимальные величины для открытой глубоководной части Каспия.

Распределение кислорода в поверхностном слое зимой обнаруживает сильное убывание с севера к югу, что связано с понижением температуры на севере и повышением ее на юге из-за меридионального простираия моря. Пути проникновения в воду кислорода были указаны выше. Вертикальное распределение кислорода представлено в табл. 1 и 2. В кислородном режиме Каспийского моря весьма интересны максимумы кислорода ниже поверхности. Такие максимумы в Южном Каспии наблюдались на горизонтах 25 и 50 м, в Среднем Каспии обычно на горизонтах 50—100 м. Они представляют реликты обогащения кислородом при зимней вертикальной циркуляции и вполне аналогичны максимумам кислорода в арктических водах в «холодном промежуточном слое»). Сероводород определялся нами только в Южном Каспии, где он находился лишь на больших глубинах, 600—700 м и ниже. Содержание сероводорода в придонных слоях северной впадины Южного Каспия $\sim 0,2 \text{ см}^3 \text{ H}_2\text{S}/\text{л}$, в южной впадине — до $0,29 \text{ см}^3 \text{ H}_2\text{S}/\text{л}$. По данным Жузе, содержание сероводорода в глубинных водах Среднего Каспия доходит до $0,51 \text{ см}^3 \text{ H}_2\text{S}/\text{л}$ (Жузе, 1929). По данным Лебединцева (экспедиция 1904 г.), содержание сероводорода в глубинных водах Среднего Каспия доходит до $0,40 \text{ см}^3 \text{ H}_2\text{S}/\text{л}^5$. Таким образом, согласно этим авторам, содержание сероводорода в глубинных водах Среднего Каспия заметно выше, чем в Южном Каспии. Сопоставление количества сероводорода с количеством альбуминоидного азота указывает на то, что лишь около $1/5$ наличного количества сероводорода может быть отнесено за счет серы органических веществ, разлагающихся в анаэробных условиях. Остальная часть должна быть отнесена за счет анаэробного восстановления сульфатов.

Содержание аммиачного азота в августе 1934 г. определялось лишь на границе Северного и Среднего Каспия и оказалось максимальным у западного берега, в области влияния волжского стока, и у берега Мангышлака — $39\text{—}46 \text{ мг N}/\text{м}^3$ и минимальным в средней открытой части моря — $17\text{—}21 \text{ мг N}/\text{м}^3$. В августе 1933 г. в Южном Каспии величины аммиачного азота колебались в различных пунктах от 20 до $130 \text{ мг N}/\text{м}^3$, преимущественно же в пределах $40\text{—}70 \text{ мг}/\text{м}^3$.

⁵ Отмеченное С. В. Бруевичем усиление вертикальной циркуляции вод, вызванное падением уровня и осолонением верхних слоев, уже в 40-х годах привело к выравниванию содержания растворенного кислорода в поверхностных и придонных водах котловины Среднего Каспия, к уничтожению сероводородного заражения, увеличению концентрации нитратов и уменьшению содержания фосфатов и кремниевой кислоты в слое от 400 м до дна (Абрамов В. Н. 1959. Многолетние колебания содержания кислорода и биогенных элементов в воде Среднего и Южного Каспия.— Труды ВНИРО, т. 38).— *Прим. ред.*

Нитриты зимой обнаруживались в Среднем Каспии в незначительном количестве в слое от 0 до 50—100 м, ниже нитриты отсутствовали (см. табл. 2). В Южном Каспии отмечено заметное накопление нитритов на глубине ~50 м ($0,1—0,5 \text{ мг N/m}^3$) и до $1,0 \text{ мг N/m}^3$) и отчасти на 100 м и далее их полное исчезновение.

Летом 1933 г. в Южном Каспии обнаружено накопление нитритов в количестве в среднем $1,3 \text{ мг N/m}^3$ на глубине 50 м (см. табл. 2). То же наблюдалось летом 1934 г. в Среднем Каспии. Обе картины — зимняя и летняя — являются типичными для моря.

Нитраты в Каспийском море, как указывалось выше, имеют весьма характерное распределение и содержатся в слое от 100 до ~500 м в количестве $100—150 \text{ мг N/m}^3$. Выше 100 м нитраты отсутствуют или находятся в незначительных количествах вследствие вовлечения их в зону фотосинтеза, где они потребляются, а ниже 500 м — вследствие восстановления до аммиака.

Распределение фосфора и кремния (см. табл. 1 и 2).

Весьма характерна картина зимнего распределения кремния в поверхностном слое, ясно указывающая на области распределения речного стока. Содержание кремния от $500—550 \text{ мг/m}^3$ у западного берега планомерно понижается к восточному берегу до $200—300 \text{ мг/m}^3$ в Среднем Каспии и до 100 мг/m^3 в Южном.

Суточные колебания кислорода (через 3 часа) определялись главным образом с целью дальнейшего вычисления суточной продукции фитопланктона. Суточные колебания кислорода в поверхностном слое летом значительно уступают суточным колебаниям в чистых реках средней полосы СССР и приблизительно таковы же, как на других морях. На глубине 25 м суточные колебания летом достигают весьма больших величин — приблизительно того же порядка, как и суточные колебания в незагрязненных реках средней полосы СССР (Бруевич, 1936б, 1937). На поверхности суточные колебания кислорода [$\Delta\text{O}_2(\text{max})$] в Южном Каспии были равны летом 1933 г. $0,34 \text{ см}^3$, в открытой части Северного Каспия — от $0,38—0,52 \text{ см}^3$ летом до $0,41 \text{ см}^3$ в октябре 1934 г.; на глубине 25 м в Южном Каспии летом 1933 и 1934 гг. было $0,85—1,12 \text{ см}^3$; в заливе Мертвый Култук в августе 1934 г. — $1,54 \text{ см}^3$.

При определении продукции фитопланктона по гидрохимическим данным мы под продукцией фитопланктона подразумевали не прирост биомассы за данное время, а сумму генераций фитопланктона, образовавшихся за данное время в значительной степени из одних и тех же химических элементов. В качестве элементарного отрезка времени, служащего для химического определения продукции, принимаются 1 сутки. Вследствие обычного нарушения однородности воды в течение суток (течения) применение принципа расчета Пюттера (Pütter, 1924) может привести к значительным ошибкам в расчете продукции фитопланктона,

и мы вели расчет по следующей формуле:

$$P_{O_2} = \Delta O_2(\max) + 0,85 \Delta O_2(\text{н.}) \frac{n}{24 - n},$$

где P_{O_2} — полная фотосинтетическая продукция кислорода за день в $\text{см}^3/\text{л}$; $\Delta O_2(\max)$ — разница между послеполуденным максимальным содержанием кислорода в воде и ночным (перед восходом солнца) минимумом его; $\Delta O_2(\text{н.})$ — убыль кислорода в воде в течение ночи — от захода до восхода; n — продолжительность дня в часах⁶.

В тех случаях, когда вследствие неоднородности воды в море ошибки в определении $\Delta O_2(\text{н.})$ были чрезмерно велики, P_{O_2} определялось по эмпирической формуле: $P_{O_2} = \Delta O_2(\max) \cdot 1,6$. Пересчет на глюкозу производился согласно соотношениям: 1 мг $O_2 = 0,94$ мг глюкозы; 1 $\text{см}^3 O_2 = 1,34$ мг глюкозы. Продукция кислорода в 1933 и 1934 гг. определялась на 9 суточных станциях и дала следующие результаты. Продукция фитопланктона, выраженная в миллиграммах глюкозы на литр воды, была равна в открытой части Южного Каспия летом 1933 г. на поверхности — 0,75; на 25 м — 1,82—2,50 (1933 и 1934 гг.). Зимой 1934 г. — на поверхности — 0,76; на глубине 25 м — 0,30; в Северном Каспии на поверхности в августе 1934 г. — 0,74—1,42, в сентябре—октябре — 0,56—0,19 (Бруевич, 1936, 1937).

Отношение убыли отдельных биогенных элементов от зимы к лету в Среднем Каспии, где сезонная убыль представляет достаточно ощутимую величину, с учетом солевых поправок (Бруевич, 1933, 1935) равно: P : N : Si : C = 1 : 1,26 : 30 : 180.

Для Ла-Манша это же соотношение было подсчитано нами из данных Аткинса и Купера по той же методике и найдено равным 1 : 7,4 : 11,6 : 92. Приблизительное соотношение этих элементов в диатомовом планктоне равно 1 : 5,5 : 24,2 : 30,6, то же для перидиниевого — 1 : 8,2 : 5,4 : 60. Высокая трата углерода в Каспийском море по сравнению с содержанием его в фитопланктоне, возможно, связана с отдачей CO_2 поверхностью моря в атмосферу.

Принимая среднее содержание фосфора в диатомовом планктоне 2,38% P_2O_5 , кремния 31,5% SiO_2 и содержание сухого вещества в сыром планктоне 10%, получаем условный прирост биомассы фитопланктона в Среднем Каспии от зимы к лету равным в среднем 2 г/ м^3 сухого и 20 г/ м^3 сырого вещества («урожай», „гор“ предыдущих исследователей).

Чрезвычайно характерна для биологической динамики данного водоема величина, названная нами (Бруевич, 1936а, б) «оборачиваемостью» фитопланктона: отношение продукции фитопланк-

⁶ В случае полной однородности воды в течение суток точная формула для определения P_{O_2} : $P_{O_2} = \Delta O_2(\text{н.}) \frac{24}{24 - n} + \Delta O_2(24h)$, где $\Delta O_2(24h)$ представляет прирост (+ или -) кислорода в воде за сутки.

тона к его биомассе (P/V — коэффициент Зенкевича). Для различных частей Каспийского моря величина эта была нами определена равной 2,8—3,7. Слабым местом в этом определении являлось неточное знание биомассы фитопланктона.

ЛИТЕРАТУРА

- Берг Л. С.* 1934. Уровень Каспийского моря за историческое время.— Проблемы физ. геогр., вып. 1. М., Изд-во АН СССР.
- Брегман Г. Р., Михалевский А. И.* 1935. Водный баланс Каспийского моря в связи с Большой Волгой.— Баку, Изд. Азербайджанского филиала АН СССР.
- Бруевич С. В.* 1933. Методика химической океанографии. М., Изд. Центр. упр. единой гидрометслужбы СССР.
- Бруевич С. В.* 1935. Инструкция для стандартных определений в море.— Сборник инструкций для стандартных работ во время срочных рейсов системы ВНИРО. М., Пищепромиздат.
- Бруевич С. В.* 1936а. Гидрохимический облик Южного Каспия.— Изв. Гос. Геогр. об-ва, т. 68, вып. 1.
- Бруевич С. В.* 1936б. Определение продукции органического вещества в море.— В кн.: Академику В. И. Вернадскому к 50-летию научной и педагогической деятельности. М., Изд-во АН СССР.
- Бруевич С. В.* 1937. Гидрохимия Среднего и Южного Каспия.— Труды по комплексному изучению Каспийского моря, вып. 4. М.—Л., Изд-во АН СССР.
- Бруевич С. В., Скопинцев Б. А.* 1933. Температурные и солевые поправки при определении рН в морской воде.— Бюлл. Гос. океанограф. ин-та, № 14.
- Бруевич С. В., Иванов К. И.* 1938. Гидрохимия западной части Северного Каспия по работам 1934 г.— Труды I Всекасп. научн. рыбохоз. конф., т. 2. М., изд. ВНИРО.
- Бруевич С. В., Федосов М. В.* 1938. Гидрохимия восточной части Северного Каспия по работам 1934 г.— Труды I Всекасп. научн. рыбохоз. конф., т. 2. М., изд. ВНИРО.
- Горский Н. Н.* 1936. Вентиляция придонных слоев Каспия.— Пробл. физ. геогр., вып. 3. М.—Л., Изд-во АН СССР.
- Жузе В. П.* 1928. К вопросу о содержании сероводорода в воде Каспийского моря.— Изв. Азербайдж. Гос. ун-та, отд. «Естествознание и медицина», т. 7.
- Жузе В. П.* 1929. Концентрация водородных ионов в воде средней части Каспийского моря.— Зап. по гидрогр., т. 55.
- Кишиович Н. М.* 1921. Гидрологические исследования в Каспийском море в 1914—1915 гг.— Труды Касп. экспед. 1914—1915 гг. Пб.
- Кишиович Н. М.* 1934. Гидрология Каспийского моря.— Проблемы Волго-Каспия. Труды ноябрьской сессии 1933 г. Каспийской комиссии АН СССР, ч. 2. Л.
- Лебединцев А. А.* 1901. Некоторые данные по химии Каспийского моря.— Зап. по гидрогр., т. 23.
- Лебединцев А. А.* 1913. Журнал гидрологических и метеорологических наблюдений Каспийской экспедиции.— Труды Касп. экспедиции 1904 г., т. 3. Пб.
- Buch K., Harvey H. W., Wattenberg H., Grippenberg S.* 1932. Über das Kohlensäure — System im Meerwasser.— Conseil perman. intern. explorat. mer., Rapp. et Proc. Verb., v. 79.
- Pütter A.* 1924. Der Umfang der Kohlensäure — Reduction durch die Planktonalgen.— Pflügers Arch. ges. Physiol., Bd 205.

ХИМИЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ПРОДУКТИВНОСТЬ ЧЕРНОГО МОРЯ

Труды Института океанологии АН СССР, 1953, т. 7, стр. 12—56

Несмотря на то что история научного освоения Черного моря насчитывает уже около столетия и что с ним тесно связаны имена таких крупнейших русских ученых, как Паллас, Андрусов, Шпиндлер, Зелинский, Зернов, Книпович, Шокальский и Архангельский, в научном познании Черного моря до сих пор имеются неясности по очень крупным вопросам. Сюда в первую очередь относится вопрос о количественной обеспеченности верхней трофогенной зоны Черного моря «питательными солями» (биогенными элементами) и вопрос о биологической, в частности рыбной, продуктивности его открытых глубоководных районов. Первый вопрос и является основным среди вопросов, рассматриваемых автором в настоящей статье. Установление правильного взгляда на запасы биогенных элементов в трофогенной зоне Черного моря позволяет более обоснованно подойти к оценке возможной биологической и прежде всего фитопланктонной продуктивности открытых глубоководных районов этого бассейна.

В наших работах по химии Черного моря, частично приводимых ниже, принимали участие научные сотрудники Института океанологии АН СССР и ВНИРО: А. Н. Богоявленский, Я. К. Гололобов, В. Г. Дацко, В. В. Дудник, Е. Д. Зайцева, Э. А. Остроумов, Е. Пасынков и А. В. Фотиев.

ОСНОВНЫЕ ФИЗИКО-ГЕОГРАФИЧЕСКИЕ ЧЕРТЫ ЧЕРНОГО МОРЯ

Основные данные по гидрологии и геологии Черного моря даны в общих сводках Шокальского и Никитина (Schokalsky, Nikitine, 1927), Архангельского и Страхова (1938), Шокальского (Schokalsky, 1928), Зенкевича (1947), Кленовой (1948) и Страхова (1938, 1947). Величины площади, объема и глубин Черного моря, в сравнении с некоторыми другими водоемами, приведены в табл. 1.

Будучи равным по площади близкому по положению и родственному по своей истории Каспийскому морю, Черное море является значительно более глубоководным. Характерная особенность рельефа моря — широкое развитие области больших, сравнительно равных глубин в 2000—2200 м.

Основная черта водного баланса Черного моря — значительный избыток суммы речного стока и осадков над испарением и стоком

избыточных поверхностных вод через Босфор, нижнее течение которого, согласно общепринятой схеме водообмена, доставляет в Черное море высокосоленные воды Мраморного моря. Вопрос о количественной стороне водного баланса до сих пор нельзя считать разрешенным. Ключом к этому вопросу являлось бы достаточно надежное значение водообмена через Босфор, данные по которому все еще крайне разноречивы. Первые, сохранившие свое значение и по настоящее время, гидрометрические замеры были произведены адмиралом Макаровым (1885) в 1881—1882 гг.

Таблица 1

Морфологическая характеристика морей

Морфологический показатель	Море				
	Черное	Средиземное	Каспийское	Балтийское	Баренцево
Поверхность, км ²	413 000	2 553 000	424 000	442 000	1 360 000
Объем, км ³	530 000	3 708 000	77 527	23 000	271 000
Максимальная глубина, м	2243	4404	1014	463	>400
Средняя глубина, м	1280	1450	184	55	~200

В 1928 г. Меллер (Möller, 1928) были опубликованы результаты ее обработки данных Мерца, работавшего в Босфоре в 1917—1918 гг.

В 1946 г. совсем новую трактовку водообмена в Босфоре дали Иллиот и Ильгаз (Ulyot, Ilgaz, 1946), совершенно отрицающие поступление мрамороморских вод в Черное море вследствие наличия в прибосфорском участке Черного моря порога с глубиной 50 м. В 1948 г. Водяницкий (1948) дал обстоятельную критику этих взглядов Иллиота и Ильгаза и выдвинул свои соображения по вопросу о балансе вод Черного моря.

Данные прежних исследований и принимаемые нами наиболее надежные данные приведены в табл. 2. Расчет избытка пресных вод в Черном море по водному балансу моря и по водообмену в Босфоре с учетом силы и направления ветров дают очень близкие величины (225 и 210 км³/год). Сопоставление солености верхнего и нижнего босфорских течений с учетом их дебитов указывает, что в настоящее время солевой баланс Черного моря очень близок к уравновешенному, с небольшой тенденцией к превышению выноса солей из Черного моря над поступлением в него. Эта небольшая разница, вероятно, обусловлена климатическими колебаниями циклического характера.

Водный баланс Черного моря и водообмен в Босфоре по данным различных авторов

Водный баланс	Макаров *1, 1885		Маньяги, 1892		Шпиндлер, Врангель, 1899		Меллер *2, 1928			Водяницкий, 1948		Бруевич	
	фуг ³ /сек	км ³ /год	м ³ /сек	км ³ /год	мм/год	км ³ /год	м ³ /сек	мм/год	км ³ /год	вог/мм	км ³ /год	мм/год	вог/год
Приход													
речной сток	—	—	—	—	1242	474	10 400	780	328	1200	480	850	350
осадки	—	—	—	—	577	220	7600	550	231	700	280	550	225
приток из Босфор	201 017	179	9480	298	—	—	6100	460	193	—	—	420	175
Итого	—	—	—	—	—	—	24 100	1790	752	—	—	1820	750
Расход													
испарение	371 278	330	23 090	726	—	416	12 600	948	398	—	—	970	400
сток в Босфор	—	—	—	—	609	232	11 500	842	354	600	240	850	350
Итого	—	—	—	—	—	—	24 100	1790	752	—	—	1820	750
Избыток суммы речного стока и осадков над испарением («пресный сток из Черного моря в Босфор»)	170 261	151	13 600	428	1240	462	6500	488	205	1300	520	605	225

*1 Наблюдения у Константинополя 19—20 июня 1882 г. при северо-восточном ветре 1—4 балла, преимущественно 3 балла.

*2 Средние величины, отнесенные к средним северо-восточным ветрам в 2—3 балла и разности давлений атмосферы между Зунгулдаком и Смирной в +2 мм.

СТРОЕНИЕ ВОДНЫХ МАСС¹

Строение водных масс Черного моря послужило темой многочисленных работ. Строение это является уникальным для водоема столь обширных размеров и обусловлено опреснением речным стоком верхнего слоя, постоянно оттекающего в Босфор и расположенного над более плотным нижним слоем, соленость которого поддерживается и изменяется под действием варьирующего притока нижних высокосоленых босфорских вод. Уже первые работы по изучению гидрологического строения Черного моря (Шлиндлер, Андрусов, Лебединцев и др.) дали основание схематически разделить Черное море по вертикали на верхний, сравнительно менее плотный слой мощностью 150—200 м, и нижний — до дна, более тяжелый. Эта схема была поддержана и гидрохимическими работами 20-х годов, которые указали на сравнительное обеднение верхнего слоя биогенными элементами, уводимыми с органическим детритом в более тяжелый и гораздо более богатый биогенными элементами нижний слой.

Эти наблюдения объясняли и сравнительно малую биологическую продуктивность верхнего слоя. Вертикальный обмен в пределах верхней зоны совершается весьма интенсивно вследствие температурной конвекции и значительно слабее вследствие других факторов. Основную движущую силу этого перемещения Книпович (1932) видел в системе течений, обусловливаемых главным образом ветрами. Другими факторами, согласно Книповичу, являются: приток вод в северной части моря, отток через Босфор, вращение земли и приток нижних плотных босфорских вод. Большое значение проникновению кислорода ниже зоны температурной конвекции он придавал внутренним волнам и турбулентному перемешиванию. Никитин (1926, 1938, 1945, 1949) придавал в этом отношении большую роль процессам стога и нагона.

Обмен веществом между верхней окислительной зоной (~150—200 м) и нижней восстановительной, согласно прежним взглядам, может совершаться «лишь с весьма незначительной скоростью и то только диффузией солей из глубин и путем поднятия глубинных сероводородных вод теми более солеными водами, которые вливаются в Черное море из Босфора» (Данильченко, Чигирин, 1929б).

Исходя из наблюдений на несколько родственном по типу Каспийском море, имеющем небольшое количество сероводорода на дне глубоких впадин², где вертикальный водооборот от поверх-

¹ Наиболее полные современные данные по гидрохимии Черного моря представлены в монографии Б. А. Скопинцева «Формирование современного химического состава вод Черного моря». Л., Гидрометеонадат, 1975.— *Прим. ред.*

² См. примечание на стр. 46.— *Прим. ред.*

ности до дна несомненен, мы и все Черное море считаем находящимся в состоянии медленного, но полного вертикального водооборота³. Основанием к этому, в частности, является то обстоятельство, что за время существования современного Черного моря количество биогенных элементов в придонных слоях, в случае полной стагнации нижнего слоя, должно по вычислению быть значительно выше, чем это наблюдается сейчас.

Таким образом, нынешнее гидрохимическое и гидрологическое состояние Черного моря мы можем рассматривать лишь как результат динамического равновесия. В последнее время Водяницкий (1948), критически рассматривая прежние взгляды на строение водных масс Черного моря, дал новую гидрологическую концепцию, основывающуюся на единстве и взаимосвязи вертикальных и горизонтальных течений Черного моря. Согласно Водяницкому, все Черное море может быть разделено на два основных слоя⁴. Нижний слой от глубины 800—1000 м и до дна характеризуется высокой однородностью температуры и солености и очень малой гидрологической устойчивостью. Вследствие теплового излучения ложа моря слой находится в состоянии очень медленного конвекционного перемешивания. На $T-S$ -диаграмме этот слой представлен прямой линией. Воды этого слоя формируются смешением мрамороморских и поверхностных вод в процессах проникновения первых в глубины Черного моря.

Верхний слой, от поверхности до глубины 800—1000 м, находится в состоянии более активных внутренних движений. В этом верхнем слое различаются две зоны: верхняя, значительно более подвижная, с движением воды от центра халистатических областей к периферии, и нижняя — с движениями обратного направления. Между двумя верхними зонами и между верхним и нижним 1000-метровыми слоями располагаются промежуточные переходные зоны турбулентных движений. Всего, таким образом, Водяницкий (1948) насчитывает пять вертикальных зон. Согласно Водяницкому, «движущими силами, вызывающими процессы вертикального водообмена, являются: 1) ветер, создающий систему поверхностных течений; 2) вращение земного шара, вызывающее отбрасывание течений направо и винтообразное вращение струй течений; 3) охлаждение поверхностных слоев; 4) нагревание глубинных слоев; 5) внутренние волны и 6) турбулентное движение, «диффузия». Автор точно не оговаривает, какую мощность он придает своему первому слою. Он лишь указывает, что последний охвачен также термической вертикальной конвекцией, а «турбулентные движения второй (промежуточной) зоны вызы-

³ По оценке А. П. Виноградова, В. А. Гриненко и В. Н. Устинова, полное обращение вод в Черном море осуществляется за период 100—200 лет (Геохимия, 1962, № 10). — *Прим. ред.*

⁴ См. также Нейман (Neuman, 1943).

вают... проникновение сероводорода снизу» (стр. 421). Из этого можно предположить, что первая зона автора охватывает всю так называемую окислительную зону.

Нам кажется, что при определении зон надо исходить не из постепенности изменения окислительно-восстановительных явлений (исчезновение кислорода, появление сероводорода и т. д.), которые определяются иными законами, а из чисто физических процессов. С этой точки зрения представляется более обоснованным и более простым делить Черное море по вертикали на три зоны: 1) зону атмосферно-термического перемешивания — верхний активный слой; 2) зону динамического перемешивания до глубины 800—1000 м; 3) зону геотермического перемешивания от 800—1000 м до дна.

Вторая зона характерна двумя подзонами: 1) кислородной до глубины ~150—200 м и 2) бескислородной от 150—200 м и ниже. Но это дополнительное деление основано уже на ином принципе.

Третья зона может быть названа зоной геотермического перемешивания лишь по ведущему признаку этой зоны. Динамические факторы перемешивания и здесь не исключены, но количественная сторона их требует дальнейших исследований.

Вертикальное распределение температур в глубоководных районах Черного моря ниже верхней зоны сезонных колебаний характеризуются большой однородностью — средние многолетние величины колеблются от $8,4^{\circ}$ на 100 м до $\sim 9^{\circ}$ на 2000 м.

Температурная аномалия, таким образом, состоит в закономерном, хотя и очень слабовыраженном, повышении температуры ко дну; это объясняется притоком тяжелых соленых и теплых вод нижнебосфорского течения. Повышение солености выражено значительно сильнее — в среднем на глубине от 100 до 2000 м — около 1,8‰.

Температуры на всех горизонтах от 100 до 2000 м колеблются в пределах $\sim 0,6^{\circ}$. Колебания температуры в толще нижних 1000 м заключены в пределах $0,1^{\circ}$ (по средним величинам). Колебания средних температур в толще нижних полутора километров заключены в пределах всего лишь $\sim 0,2^{\circ}$, колебания солености — всего лишь $\sim 0,3\text{‰}$. Так как море ежегодно получает избыток пресных вод ($\sim 225 \text{ км}^3$), вытекающих из Черного моря в Мраморное уже в виде морской воды с соленостью $\sim 17\text{‰}$, а пополнение уходящих солей производится морской водой с соленостью $\sim 34\text{‰}$, то нельзя не признать, что смешение поверхностных и глубинных вод происходит хотя и медленно, но весьма совершенно.

Нижняя же толща мощностью $\sim 1\frac{1}{4}$ км практически гомотермична и гомохалинна, причем эта однородность носит явно динамический характер.

Интересно сравнение средних величин температуры и солености за периоды 1923—1926 гг., 1935 г. и 1949 г. В пределах верхних 200 м соленость в 1949 г. оказалась выше, чем в 1923—1926 гг., на 0,44‰ в поверхностном слое, на 0,41‰ на глубине 100 м и на 0,09‰ на 200 м. От 300 м и ниже, наоборот, средние величины солености в 1949 г. были ниже, чем в 1923—1926 гг., от 0,01 (на глубине 300 м) до 0,06‰ (на глубине 1000 м). На глубине 2000 м соленость осталась без изменения (22,34‰). Таким образом, многолетнее осолонение наиболее сильно выражено на поверхности и убывает книзу, на 300 м соленость практически не изменялась за 25 лет и ниже идет уменьшение солености во времени до горизонта 1500 м.

Изменение температуры за 25 лет во всей толще воды в области больших глубин также показывает очень интересные черты. Так же как и в отношении солености, горизонт 300 м остался по своей температуре практически неизменным (понижение на 0,01° в 1949 г.). Выше идет увеличивающееся к поверхности понижение температур в 1949 г. по сравнению с 1923—1926 гг. — от 0,02° на глубине 200 м, до 0,05° на глубине 100 м. От 300 м и ко дну в 1949 г. наблюдалось ясно выраженное понижение по сравнению с 1923—1926 гг. средних температур — до 0,12° на глубине 2000 м.

Таким образом, в период от 1923—1926 гг. к 1949 г. наблюдалось: 1) ясное потепление глубинных черноморских вод, увеличивающееся книзу, что может быть объяснено повышением температуры нижнебосфорского течения; 2) небольшое понижение солености глубинных вод; 3) небольшое понижение температуры и значительное повышение солености верхнего слоя черноморской воды. Эти изменения в характере глубинных вод могут быть объяснены повышением температуры и небольшим понижением солености нижнего приточного босфорского течения, вероятно, в связи с большим прогревом средиземноморских вод и несколько увеличенным смешением вод сточного и приточного течений в Босфоре. Изменения в характере вод верхнего слоя воды Черного моря указывают на более интенсивное перемешивание в пределах верхнего слоя (перенос солей снизу вверх и тепла сверху вниз), а, возможно, также и на меньший речной сток. Все эти изменения верхнего слоя и глубинных вод Черного моря хорошо увязываются с резко выраженным усилением атмосферной циркуляции в северном полушарии в 40-х и особенно в 30-х годах (Белинский, Калинин, 1946).

ОСНОВНЫЕ ЧЕРТЫ СОЛЕВОГО СОСТАВА

Согласно геологической истории Черного моря, предшественником современного осолоненного моря являлось опресненное Новозевксинское море. Опускание дна моря в районе Босфорского

и Дарданельского проливов, согласно Архангельскому и Страхову (1938) и Страхову (1938), — наиболее вероятная причина последующего осолонения моря и доведения его до современной солености. Элементарный расчет показывает, что при смешении морской воды нормальной солености с речной водой, с образованием солоноватых вод всего в 2—3‰ солености, влияние речной воды на соотношение ионов морской воды становится очень незначительным. Таким образом, уже а priori можно полагать, что даже в поверхностных водах открытых частей Черного моря при солености ~18‰ влияние опреснения на солевой состав будет крайне незначительным. Простейшим мерилом степени близости солевого состава данного моря к океанскому является величина хлорного коэффициента, т. е. отношение солености к хлорности: $S‰ : Cl‰$ при данной величине солености.

В развернутом двучленном виде связь между $S‰$ и $Cl‰$ для океанской воды выражается известной формулой Кнудсена

$$S‰ = 0,030 + 1,8050 \cdot Cl‰,$$

что для нормальной хлорности океанской воды 19,38‰ отвечает хлорному коэффициенту 1,8065, а при хлорности 10‰, отвечающей поверхностным водам Черного моря, хлорный коэффициент океанской воды равен 1,808.

Наиболее точная величина хлорного коэффициента для поверхностных вод открытой части Черного моря дана Никитиным (1931). Согласно этому автору, развернутое соотношение между $S‰$ и $Cl‰$ выражается формулой

$$S‰ = 0,184 + 1,7950 \cdot Cl‰,$$

что для хлорности 10‰ дает хлорный коэффициент 1,813.

В материалах Никитина, обработанных Кондыревым и Юрьевым, это соотношение выражается формулой

$$S‰ = 0,1856 + 1,7948 \cdot Cl‰,$$

что для хлорности 10‰ дает тот же хлорный коэффициент 1,813 (для верхнего 100-метрового слоя). В анализах Никитина хлор определялся весовым методом с введением поправки на бром (все галогены выражены, по Серенсену, в хлоре), соленость — по методу Серенсена (Sørensen, 1902).

Ранее Лебединцев (1892, 1894; Lebedinzeff, 1893) дал грубо ошибочный коэффициент, равный 1,656, вследствие описки в определенной им величине хлора (1,103% при солености 1,826). Коэффициент этот почти точно равен «хлорному коэффициенту» чистого хлористого натра — 1,649. Для Азовского моря тот же Лебединцев дал коэффициент 1,844 — вполне вероятную величину. Скворцов и Никитин (1924) приводят хлорный коэффициент, равный 1,817. Данильченко (1926) дал хлорный коэффициент для

верхнего 200-метрового слоя равным $1,815 \pm 0,0025$ (среднее из 17 определений) и для глубин от 100 до 2000 м $1,808 \pm 0,0006$ (среднее из 43 определений). Эту последнюю серию автор считает наиболее надежной. К сожалению, автор крайне глухо говорит об определении хлора («определение хлора производилось обычным путем»), что не дает возможности привязать его результаты к методам Серенсена. Соленость определялась по методу Ефремова сушкой с содой. Баярунас (1928) определила хлорный коэффициент в 25 пробах воды Черного моря, взятых в северо-восточной части Черного моря и в Керченском проливе на глубинах от 0 до 32 м. Средняя величина хлорного коэффициента равна 1,8154. С приведением ее методики к методике Серенсена, которым был определен океанский коэффициент, получаем коэффициент 1,814, очень близкий к коэффициенту Никитина.

Таким образом, наиболее вероятным хлорным коэффициентом для верхнего слоя вод Черного моря является коэффициент 1,813 против океанского коэффициента для хлорности 10‰, равного 1,808. Это указывает, что по своему составу воды даже верхнего опресненного 100-метрового слоя Черного моря по основному солевому составу чрезвычайно близки к водам океана, хотя влияние солевого состава материкового стока аналитически заметно.

Хлорный же коэффициент для глубин 100—2000 м, по Данильченко, равный 1,808, в точности совпадает с океанским коэффициентом для данной хлорности. Таким образом, нет сомнений в том, что в основном по своему составу солевые массы вод Черного моря и океана практически совпадают. По отдельным компонентам основного солевого состава имеется некоторая аналитически заметная разница. В табл. 3 мы приводим данные анализов черноморской воды за 1890—1937 гг., а также старинный анализ Гебеля за 1834 г., содержащий грубую ошибку по бромю, но исторически интересный (Goebel, 1837).

Анализ Гебеля, заимствованный нами из современной Гебелю работы Розе (Rose, 1842), содержит ряд резких отклонений от средних данных последующих анализов. Количество брома резко понижено, количество карбонатов, а также калия и кальция — преувеличено.

Несомненно, что все эти отклонения вызваны ошибками анализа, а не отклонением состава воды от современного. Выраженные в солевых комбинациях подлинные данные анализа Гебеля мы пересчитали в свое время в ионную форму, пользуясь атомными весами 1937 г. Хлорный коэффициент, определенный из анализа Гебеля без всяких поправок, равен 1,825, т. е. очень близок к современным анализам, особенно принимая во внимание то обстоятельство, что проба воды была прибрежной. Содержание хлора, сульфатов, натрия и магния, особенно трех последних ионов, очень близко к данным современных анализов.

Таблица 3

Анализ вод Черного моря (в процентах от суммы солей)

Компоненты солевого состава	Черное море					Океан
	Гебель, 1834 (поверхность)	Колотов, 1890 (91—2013 м)	Лебединцев, 1894 (поверхность)	Кондырев и Юрьев *, 1926—1937		Диттмар, 1873—1876 (Dittmar, 1884) (различные глубины)
				0—300 м	1000—2000 м	
Хлор (Cl ⁻)	54,76	55,12	55,16	55,23	55,25	55,292
Бром (Br ⁻)	0,02	0,18	0,17	0,183	0,185	0,188
Сульфаты (SO ₄ ²⁻)	7,14	7,47	7,49	7,54	7,41	7,692
Карбонаты (CO ₃ ²⁻)	1,36	0,46	0,95	—	—	0,207
Натрий (Na ⁺)	31,60	30,46	30,38	31,36	31,23	30,593
Калий (K ⁺)	0,57	1,16	1,37	1,02	1,07	1,106
Кальций (Ca ²⁺)	0,70	1,41	1,40	1,31	1,28	1,197
Магний (Mg ²⁺)	3,86	3,74	3,71	3,34	3,74	3,725
Сумма	100,00	100,00	101,06	—	—	100,00
Соленость, г/кг	17,46	18,26—22,23	18,26	17,32—21,69	22,18—22,21	34,661

* По переданным нам материалам М. В. Никитина, обработанным Кондыревым и Юрьевым.

Серьезный и надежный аналитический материал дал Колотов (1892). В табл. 3 нами приведено среднее из 6 анализов Колотова, пересчитанных Кларком и приведенных в его монографии (Clarke, 1924, стр. 127). Анализы относятся к толще воды от 91 до 2013 м. Для оценки вероятности содержания карбонатов мы можем использовать систематические данные по щелочности и щелочно-хлорным коэффициентам, приводимые Добржанской (1930, 1948а, в). Для поверхностного слоя (при содержании хлора 10%, щелочно-хлорном коэффициенте 0,3118 и солёности 18,13‰) ожидаемое содержание CO_3^{2-} равно 94 мг/кг, или 0,52% от суммы солей; содержание CaCO_3 равно 156 мг/кг, или 0,86% от суммы солей. Принимая для оценки правильности содержания карбонатного иона (в среднем из 6 анализов Колотова) хлорный коэффициент для солёности 22‰ в среднем равным 1,807 и щелочно-хлорный коэффициент 0,33, получаем среднее содержание карбонатного иона для всей вертикали равным 0,55% от суммы солей. Таким образом, содержание карбонатов, по Колотову, приблизительно на 16% ниже ожидаемого.

Анализ Лебединцева даёт в общем величины, близкие к составу океанской воды и к другим анализам черноморской воды. Исключение составляет несколько пониженное содержание брома и сильно повышенное содержание калия.

Приведенные в табл. 3 данные Кондырева и Юрьева представляют среднее из отношений каждого отдельного иона к солёности, а не отношения, вычисленные из средних величин абсолютных содержаний для каждого иона. Сумма ионов в анализах Кондырева и Юрьева получается выше 100%, вследствие чего вычисление неопределявшихся карбонатов невозможно. Анализы Кондырева и Юрьева по своему характеру весьма схожи с предыдущими за исключением повышенного против всех других анализов вод Черного моря и океана содержания натрия и несколько пониженного содержания калия.

Все перечисленные выше материалы по солевому составу вод Черного моря — Колотова, Лебединцева, Кондырева и Юрьева — подтверждают вывод, сделанный из сличения хлорных коэффициентов: химический состав вод Черного моря очень близок к составу вод Мирового океана.

Медленность вертикального водооборота в Черном море вызывает изменения по вертикали не только в содержании газов и микроэлементов, но также частично и в основном солевом составе. С несомненностью можно констатировать уменьшение с глубиной сульфатов и нарастание карбонатов (по данным Добржанской и др.).

Некоторые серии анализов указывают также на тенденцию к нарастанию с глубиной относительного (к хлору или натрию) содержания кальция, магния и калия (анализы Колотова и отча-

сти Гондырева и Юрьева). Эти изменения основного химического состава по вертикали явно связаны с аномальным характером Черного моря и его очень медленным вертикальным водооборотом.

РАСТВОРЕННЫЙ КИСЛОРОД

Начиная с первых океанографических экспедиций на Черном море накопилось очень много наблюдений по содержанию и распределению растворенного кислорода в водах этого моря. Распределение кислорода привлекало особое внимание в связи с распределением в Черном море животных организмов — см. работы Никитина (1926, 1938, 1945, 1949), Книповича (1932), Малятского (1940), Якубовой (1948) и др. Данные по растворенному кислороду систематизированы в монографии Книповича (1932), в Трудах 2-го Всесоюзного гидрологического съезда (Чигирин, 1930б), в работах Гололобова на Рыбохозяйственной станции в Батуми и представлены в табл. 4.⁵

Таблица 4

Распределение растворенного кислорода (в % насыщения) по определениям Гололобова в августе 1948 г. в восточной прибрежной части Черного моря (I) и по определениям Богоявленского в апреле 1949 г. в западной части Черного моря (II)

Горизонт, м	I	II	
		мелководная часть моря	глубоководная часть моря
0	106	104	97
10	106	104	97
25	111	100	97
50	92	98	61
75	58	96	11
100	22	81	5
150	2	22	1
200	0	4	0

В соответствии со стратификацией плотности, глубиной проникновения вертикальной циркуляции и глубиной действия турбулентного перемешивания, растворенный кислород присутствует только в верхнем слое мощностью от 125 м (в центральных областях циклонических течений) до 225 м (в прибрежных районах, особенно в районе Босфора).

⁵ Таблицы 4—6 «Распределение растворенного кислорода в водах Черного моря» объединены в одну табл. 4.— *Прим. ред.*

Распределение изоксиген по всей площади Черного моря весьма закономерно и обусловлено прежде всего системой течений. Мощность кислородного слоя является минимальной в двух центральных областях циклонических течений Черного моря; в западной и восточной половинах моря она равна 150 м, иногда 125 м и даже несколько меньше. В прибрежных районах и в меньшей степени в районе между западной и восточной центральными областями циклонических течений (между восточной половиной Крыма и малоазиатским берегом в районе Инеболи — Синоп) кислородный слой распространяется наиболее глубоко, до 200—225 м. Распределение кислорода по вертикали характеризуется сравнительно высокими величинами: 80—110% в слое 50—70 м (зона вертикальной циркуляции) и сильным падением ниже — до границы кислородной зоны. В слое кислородного скачка количество кислорода падает с 70—80 до 10—15%.

АКТИВНАЯ РЕАКЦИЯ (рН)

Так как с течением времени формы выражения рН и принимаемые солевые и температурные поправки рН значительно менялись, то данные различных авторов становятся трудно сравнимыми.

При обработке черноморских материалов экспедиции Института океанологии Академии наук СССР в апреле 1949 г. рН выражалось нами в виде pH_r (Бруевич, 1938, 1948а, б), а солевая поправка для полной океанской солености 35‰ принималась, согласно данным Международного совета по изучению морей (Buch, 1937), равной 0,26 рН вместо принимавшейся во всех наших прежних работах поправки Бруевича и Скопинцева, равной для тимолового синего и крезолового красного 0,21 рН⁶.

Для вод Черного моря в пределах солености от 16 до 22‰ новые солевые поправки дают величины на 0,03 рН ниже прежних величин.

При сравнении данных 1949 г. с данными предыдущих лет в последние нами также введены дополнительные поправки в $-0,03$ рН для приведения их к общей форме выражения.

Прежние данные Севастопольской биологической станции (Чигирин, 1927, 1930а) были вычислены с солевой поправкой $-0,19$ для максимальной солености 35‰, что для солености 18—20‰ отвечает $-0,15$ рН. Таким образом, эти последние величины рН для приведения к поправкам Международного совета должны быть уменьшены на 0,05 рН. С этими оговорками систематические дан-

⁶ Таблица 7 «Солевые поправки при определении рН в морской воде» опущена.— *Прим. ред.*

Таблица 8

Активная реакция (рН) в водах Черного моря в апреле 1949 г.
(средние данные)

Глубина, м	рН _р		рН _в	
	мелководная часть моря	глубоководная часть моря	мелководная часть моря	глубоководная часть моря
0	8,34	8,24	8,43	8,33
10	8,32	8,27	8,41	8,36
25	8,31	8,28	8,37	8,36
50	8,33	8,09	8,42	8,17
75	8,26	7,80	8,35	7,89
100	8,27	7,81	8,40	7,89
150	7,85	7,80	8,03	7,88
200	7,80	7,76	7,84	7,84
250	—	7,78	—	7,85
300	—	7,78	—	7,86
400	—	7,75	—	7,83
500	—	7,71	—	7,79
750	—	7,66	—	7,74
1000	—	7,67	—	7,75
1500	—	7,63	—	7,71

ные Севастопольской биологической станции представляются следующим образом.

Пределы колебания рН в Черном море ограничены величинами 7,48 — 8,38. Обычно величины рН на поверхности моря равны 8,31—8,33. С глубиной рН убывает, достигая в области нижней границы слоя вертикальной циркуляции на глубине 60—75 м минимума, равного 7,60—7,70. Далее, после некоторого увеличения книзу, рН почти постоянно в слое 125—225 м и равно 7,71—7,73. Ниже 225 м рН постепенно убывает, достигая в придонных областях на глубине ~2000 м в среднем 7,60. Более высокая, чем в других морях и океанах, величина рН в поверхностном горизонте объясняется более высокой щелочностью воды Черного моря.

По данным Гололобова, в восточной половине Черного моря (Ялта — Батуми) величины рН колебались в августе 1948 г. от 8,34 на поверхности до 7,82 у дна на глубине 2000 м.

Более низкие величины были получены Богоявленским в апреле 1949 г. в западной половине моря (на юго-запад от мыса Сарыч), когда средние величины рН в слое 0 — 25 м были равны 8,24 — 8,34 и на глубине 1500 м — 7,62 (табл. 8).

Величина рН в апреле 1949 г. в верхнем 10-метровом слое вследствие слабо развившегося еще фотосинтеза ниже, чем на тех же горизонтах в августе 1948 г., и близка к данным Севастопольской биологической станции. По данным Гололобова, в самых глубоких горизонтах рН выше, чем по другим данным. Причину этого пока трудно установить: возможно, что расхождение вызвано и методическими причинами.

В слое 25—50 м рН на мелководных станциях в апреле 1949 г. было заметно ниже, чем на глубоководных, что, очевидно, связано с более ранним началом гидрологической весны в более легко прогреваемом мелководном северо-западном районе.

ЩЕЛОЧНОСТЬ

Щелочность воды Черного моря несколько выше 3 мг-экв/л в верхнем слое и превышает щелочность всех настоящих морей вследствие сильной отчлененности Черного моря от Мирового океана и сильного влияния мощного речного стока. В нижних горизонтах щелочность превышает 4 мг-экв/л, т. е. даже выше щелочности Каспийского моря⁷.

Как щелочность, так и щелочно-хлорные коэффициенты по вертикали от поверхности книзу уменьшаются до минимума: щелочность в слое 75—125 м и щелочно-хлорный коэффициент в слое 150—200 м. Средние величины представлены в табл. 10.

Данные Добржанской (1930, 1948) получены иодометрическим методом Рупшина из объема 250 мл, данные Гололобова получены по методу Бруевича — прямое титрование пробы 0,05 N соляной кислотой со смешанным индикатором (метилрот плюс метиленовая голубая) при непрерывной продувке, из объема 25 мл (Бруевич и Деменченков, 1944).

Закономерности, которым подчинен ход изменения щелочности по вертикали в Черном море, отличаются от закономерностей для других морей и океана в соответствии с аномальным характером Черного моря. В океане, как и в Черном море, наблюдается явно выраженное преобладание переноса карбоната кальция от поверхности ко дну над обратными процессами переноса снизу вверх при турбулентном перемешивании. В связи с этим в глубоководных частях океана, в нижних наддонных слоях, содержание карбонатов значительно увеличено по сравнению с верхними горизонтами как вследствие падения остатков карбонатных планктонных организмов, растворяющихся в нижних водах с избытком свободной CO_2 , так, возможно, и вследствие непосредственного рас-

⁷ Таблица 9 «Щелочность в воде Черного моря в апреле 1949 г.» опущена.—
Прим. ред.

Таблица 10

Средние величины щелочности (Alk, мг-экв/л) и щелочно-хлорного коэффициента $[(Alk/Cl) \cdot 10^3]$ в водах открытых районов Черного моря

Глубина, м	Alk, мг-экв/л		$(Alk/Cl) \cdot 1000$	
	по Добржанской	по Гололобову	по Добржанской	по Гололобову
0	3,136	3,270	311,8	321
25	3,127	3,277	310,3	321
50	3,108	—	305,9	—
75	3,091	3,262	297,2	296
100	3,086	3,325	280,7	291
125	3,025	—	273,6	—
150	3,133	3,346	270,0	286
175	3,145	—	269,9	—
200	3,235	3,370	274,6	284
225	3,322	—	284,8	—
300	3,419	3,487	289,3	286
500	3,683	3,671	301,7	302
750	—	3,967	—	321
1000	4,107	4,072	333,3	331
1500	4,212	4,246	341,2	344
2000	4,240	4,370	343,8	354

Примечание. Данные Гололобова относятся к апрелю 1949 г., данные Добржанской (1930) — к 1925—1927 гг.

творения карбонатов дна холодными богатыми углекислотой придонными водами.

В Черном море явление щелочности в Черном море сравнительно просто и носит приближенно параболический характер. При этом приращение абсолютной величины щелочности с глубиной отстает от увеличения глубины. Известным нарушением этого довольно закономерного хода является наличие минимума в переходном слое на глубине ~50—175 м (по данным Добржанской) и на глубине 75 м (по данным Гололобова). Минимум щелочности связан с тем обстоятельством, что верхний 200-метровый и еще более резко верхний 100-метровый слой воды сильно опреснены речным стоком.

Значительно более ясной является картина вертикального хода щелочно-хлорного коэффициента Alk/Cl . Верхний 100-метровый слой, по Гололобову, показывает сильное и непрерывное возрастание коэффициента от глубины 100 м к поверхности. Это связано

со все увеличивающимся влиянием опреснения верхнего слоя и влиянием карбонатов материкового стока. От глубины 300 м, по Гололобову, идет непрерывное увеличение щелочного коэффициента книзу. По ходу изменения щелочного коэффициента по вертикали водная толща Черного моря может быть расчленена следующим образом:

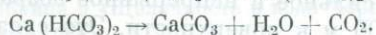
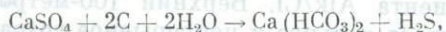
- 1) от поверхности до глубины 75 м (высокие величины щелочного коэффициента, слой ясного влияния материкового стока);
- 2) от 50—75 м до ~225—300 м (пониженные величины щелочного коэффициента, ясно выраженный промежуточный переходный слой);
- 3) от 225—300 м до ~750 м (область слабого повышения щелочных коэффициентов);
- 4) от 750 м до дна (область значительно повышенных и повышающихся до самого дна щелочных коэффициентов).

Это расчленение в общем хорошо сходится с указанным выше гидрологическим вертикальным делением моря на зоны.

Так как переход от одной зоны к другой (по вертикали) происходит постепенно, а распределение каждого элемента управляется своими законами, то очевидно, что разделение моря на зоны по вертикали для отдельных элементов полностью не совпадает.

Причина увеличения щелочного коэффициента в океанах — перенос биогенных карбонатов сверху вниз и возможное растворение донных карбонатов. Не совсем так обстоит дело в Черном море. Хороший материал для суждения о характере изменения химического состава воды Черного моря по вертикали дает работа Данильченко и Чигирина (1926), где дан ряд полных анализов по вертикали (стр. 159—161). Анализы эти в большинстве случаев показывают падение как относительного, так часто и абсолютного содержания сульфатов от 500 м ко дну. Содержание кальция ниже 200—300 м нарастает слабо, слабее, чем хлор, а в придонных слоях обнаруживает почти всегда абсолютное уменьшение.

В то же время содержание карбонатов с глубиной обнаруживает весьма сильный рост. Этот ход кальция, сульфатов и карбонатов подтверждает выводы авторов о том, что сероводород глубинных зон Черного моря происходит за счет восстановления сульфатов и лишь в ничтожной степени за счет серы белковых соединений. С другой стороны, эти анализы указывают на то, что основным путем глубинного накопления растворенных карбонатов является не столько перенос твердого карбонатного материала от верхнего слоя вниз, обычный для других морей и океанов, сколько процесс бактериального восстановления сульфата кальция с образованием гидрокарбоната и карбоната кальция:



Происходит ли на дне Черного моря растворение донных карбонатов — пока неясно, так как отсутствуют прямые данные по агрессивности придонных черноморских вод по отношению к карбонату кальция. Но анализы вод по вертикали (Данильченко, Чигирин, 1926, стр. 159) указывают, что почти во всех сериях анализов (5 из 6) содержание кальция на глубине 2000 м обнаруживает абсолютное уменьшение.

Таким образом, по-видимому, рост карбонатов в наддонных водах не может быть объяснен растворением донных карбонатов, как это полагал Ваттенберг в отношении Атлантического океана. Процессы аммонификации органического азота, несомненно, влекут за собой частичное повышение щелочности. Однако увеличение аммиачного азота с глубины 100 до 2000 м приблизительно на 1,3 мг азота на 1 л вызывает повышение щелочности меньше чем на 0,1 мг-экв/л, т. е. не более 10% от общего повышения щелочности в этом интервале глубин.

Распределению щелочности в мелководном северо-западном районе Черного моря, между устьем Дуная, Тендровской косой и мысом Тарханкут, посвящена специальная работа Добржанской (1948а). Коэффициент Alk/Cl , по данным Добржанской, в августе 1934 г. колебался от 0,210 в западной части до 0,175 к северо-западу от мыса Тарханкут. Сравнение кривых хода щелочно-хлорного коэффициента по вертикали для открытого моря в 1925—1927 гг. (Добржанская) и в 1949 г. (Гололобов) показывает очень характерное различие между вертикальным строением водных масс в верхних слоях Черного моря в оба эти периода. В 1925—1927 гг. вертикальное расслоение было выражено значительно резче. В 1949 г. оба слоя — верхний опресненный (выше 100 м) и нижний осолоненный (ниже 300 м) разделены довольно мощным, хорошо выраженным переходным слоем смешения на глубинах от 100 до 300 м. Это указывает на то, что за последние годы процессы турбулентного перемешивания были выражены гораздо сильнее, чем в 1925—1927 гг., что связано, очевидно, с бурными климатическими сдвигами в 30-х и отчасти 40-х годах в связи с аномально высокой солнечной активностью.

ДАВЛЕНИЕ СВОБОДНОЙ УГЛЕКИСЛОТЫ

В верхних 50 м давление свободной углекислоты заключено в пределах $(3,5-5,5) \cdot 10^{-4}$ атм, т. е. выше, чем давление в атмосфере, которое над Черным морем было найдено равным $3,3 \cdot 10^{-4}$ атм (Чигирин, 1930а). Таким образом, как нами было уже отмечено ранее, Черное море, так же как Каспийское и Балтийское, в связи с обильным речным стоком являются областями отдачи свободной углекислоты в атмосферу (результатирующий процесс). В отдельных частных случаях поверхность Черного моря может поглощать

свободную углекислоту из атмосферы, например в мелководных районах в случаях цветения фитопланктона. На глубинах ниже 50—60 м давление углекислоты непрерывно возрастает и в глубоких частях моря превышает более чем в 10 раз давление углекислоты на поверхности моря.

Причиной повышенного давления свободной углекислоты в поверхностных слоях по сравнению с атмосферой является прежде всего распад избытка гидрокарбонатов, поступающих с речным стоком.

Все твердые карбонаты аутигенного происхождения, покрывающие дно Черного моря в области кислородной зоны, обязаны своим происхождением процессам расщепления растворенных гидрокарбонатов — биогенному и абиогенному. Другой источник свободной углекислоты в верхних слоях — окисление аллохтонных и аутохтонных органических соединений.

Причиной интенсивного накопления свободной углекислоты ниже 200—300 м в конечном итоге является окисление органического вещества падающих остатков организмов и растворенного органического вещества. Частный случай — это окисление органического вещества кислородом сульфатов, связанное с образованием свободного сероводорода и свободной углекислоты.

ОКИСЛЯЕМОСТЬ

Окисляемость вод открытых районов Черного моря, определенная в нейтральной среде по методу Скопинцева (1948, 1950) для верхнего слоя 0—100 м, близка к данным, полученным для Каспийского моря, и значительно превышает величины окисляемости в Баренцевом и Карском морях (табл. 11).

Величины окисляемости в водах южной части Черного моря, в приобсфорском районе⁸ оказались в верхнем 100-метровом слое уже значительно ниже 0,61—0,76 мг/л. По недостаточности наблюдений пока трудно сказать, насколько показательны эти последние цифры.

Потеряевым (1936, 1938) определялась щелочная окисляемость (мг O_2 /л) в модификации Скопинцева в водах восточной части Черного моря, в 20—30 милях от Новороссийской бухты, причем были получены следующие результаты:

Глубина, м	0	25	50	75	106	150	200
Ст. 1	0,43	0,23	0,14	1,87	0,68	0,48	0,43
Ст. 2	0,40	0,25	—	1,56	0,65	0,50	0,40

⁸ Таблица 12 «Окисляемость в водах южной части Черного моря» опущена.— Прим. ред.

Таблица 11

Средние величины окисляемости воды открытых районов Черного моря и других морей, определенные в нейтральной среде

Район и время отбора проб	Окисляемость (мг O ₂ /л) на глубине, м					
	0	25	50	75	100	200
Восточная половина Черного моря, август 1948 г. (по Гололобову)	1,9	1,85	1,8	—	1,5	2,2
Западная половина Черного моря, апрель 1949 г. (по Гололобову)	1,3	1,3	1,4	1,2	1,0	1,7
Южный Каспий, ст. 43, глубина 450 м (по Скопинцеву, 1948)	1,7	1,6	2,2	—	1,1	—
Баренцево море, август — сентябрь 1932 г. (по Скопинцеву, 1948)	0,50	0,34	0,28	—	0,27	—
Карское море, август — октябрь 1932 г. (по Скопинцеву, 1950)	0,67	0,41	0,37	—	0,38	—

Таблица 13

Окисляемость вод Черного моря в сероводородной зоне

Глубина, м	O ₂ , мг/л	Глубина, м	O ₂ , мг/л
По Гололобову		По Лебединцеву	
200	2,2	170	0,65
500	4,4	192	0,71
1000	5,1	213	0,71
2000	5,8	427	1,0
		1493	1,0
		2133	1,4

Данные Потеряева сильно отличаются от остальных данных по своим малым величинам. Очень интересно резкое увеличение окисляемости на горизонте 75 м, в области резкого повышения плотности воды.

Для нижних горизонтов Черного моря, содержащих сероводород, имеются данные Гололобова и Пироговой (1948) по нейтральной окисляемости для западной части моря и старые данные Лебединцева (1892, ст. 31 э/с «Донец», глубина 2496 м) (табл. 13).

Гололобовым окисляемость определялась в пробах, в которых свободный сероводород был удален продувкой. Высокие величины для нижних горизонтов, вероятно, обусловлены наличием тиосуль-

фатов и связанного сероводорода. Цифры Лебединцева привлекают внимание своей малой величиной⁹.

ОРГАНИЧЕСКИЙ УГЛЕРОД

Согласно Скопинцеву (1950), нейтральная окисляемость воды Каспийского моря, сравнительно близкого по характеру к Черному морю, составляет 60% от щелочной окисляемости. Последняя же, по тому же автору, приближенно равна числу миллиграммов органического углерода в 1 л. Считая нейтральную окисляемость для открытых районов Черного моря в среднем равной 1,6 мг/л, получаем среднее содержание органического углерода равным $1,6 (100/60) \approx 2,7$ мг/л или несколько выше. Дацко (1939) определил содержание органического углерода в водах Черного моря по методу Крота равным 2,4 мг/л на 25 м и 2,3 мг/л на 300 м.

Поправка на осаждение части органического вещества при обработке воды серноокислым серебром должна несколько повысить эту величину. Позднее Дацко разработал собственный оригинальный метод определения органического углерода в морской воде сожжением пробы в расплаве селитры. Средние величины для шести станций на Черном море по этому методу составляют 3,9 мг для растворенного органического углерода и 0,3 мг — для взвешенного, всего $\sim 4,2$ мг.

Работа Дацко (1939) по Азовскому морю дала следующие результаты. Среднее содержание органического углерода за апрель—ноябрь 1939 г. по определениям на 19 станциях методом сожжения пробы в расплаве калийной селитры равно 5,49 мг/л для растворенного углерода, 0,97 мг/л для углерода взвешенных веществ и 6,46 мг/л для суммарного органического углерода.

Наиболее вероятная в настоящее время средняя величина органического углерода для открытых районов Черного моря представляется нам, согласно величинам окисляемости и определениям Дацко, близкой к 3 мг/л¹⁰. Согласно сводке Скопинцева

⁹ Из табл. 13 следует, что в сероводородной зоне Черного моря окисляемость, а значит, концентрация органического вещества и его компонентов (органического углерода, азота, фосфора) увеличивается ко дну в 2,3 раза. Действительно, по данным Любимовой (1959), Скопинцева, Карпова (1966), концентрация органического фосфора возрастает ко дну в сероводородной зоне более чем в 2 раза. Согласно Дейзеру (Deuser, 1971), концентрация органического углерода в слое от 200 до 2000 м возрастает в 2,7 раза (от 2,3 до 6,0 мг С/л). По Лукашеву (1972), концентрация органического азота в слое от 200 до 2000 м возрастает от 0,2 до 0,5—0,6 мг N/л.—Прим. ред.

¹⁰ По последним данным Скопинцева (1975) (см. подстрочное примечание 1), среднее содержание органического углерода в водах Черного моря 3,12 мг/л.—Прим. ред.

(1950), наиболее вероятными цифрами для органического углерода являются для океана и связанных с ним опресненных морей $\sim 1,0$ мг/л, для других окраинных морей $\sim 1,5$ мг/л и для средиземных морей $\sim 2,5-3$ мг/л.

ОРГАНИЧЕСКИЙ АЗОТ

Органический азот определялся в воде Черного моря Дацко в пробе от 26 сентября 1937 г. на станции с глубиной 1500 м по методу Крюга. На 25 м было найдено 0,22 мг N/л, на 500 м — 0,27 мг N/л. Тем же автором в Азовском море содержание органического азота было найдено равным от 0,58 до 0,67 мг/л на горизонтах 0 и 10 м (сентябрь 1937 г.). Отношение органического углерода к органическому азоту (C/N) в пробах Черного моря равно 9,6, в Азовском море — 5,3.

Если в качестве наиболее вероятных величин для поверхностных вод открытой части Черного моря принять среднее содержание органического углерода равным 2,5 мг/л и содержание органического азота равным 0,25 мг/л, то среднее отношение C/N для органических форм этих элементов в Черном море близко к 10.

Согласно критической сводке Скопинцева (1948, 1950), наиболее вероятная величина содержания органического азота в северной части Тихого океана составляет $\sim 0,08$ мг N/л (Robinson, Wirth, 1934), в Атлантическом океане $\sim 0,12$ мг/л. Путем перечисления данных альбуминоидного азота (умножением на 2) получаем наиболее вероятные величины содержания органического азота: для Баренцева моря 0,12 мг/л, для Северного моря 0,32, для Балтийского 0,33, для восточной части Средиземного моря и для Мраморного моря 0,21 мг/л. Прямые определения Дацко (по методу Крюга и Кейса) дали содержание органического азота для Среднего и Южного Каспия равным 0,48—0,50 мг/л, для Азовского моря 0,58—0,67, для Белого моря 0,31 и для Гренландского 0,21—0,23 мг/л (Дацко, 1939).

Отношение органического углерода к азоту в океанах и в окраинных морях, находящихся в интенсивном водообмене с океаном, равно 10, в Балтийском море ~ 8 .

Таким образом, содержание органических форм углерода и азота в Черном море приблизительно такое же, как и в других настоящих средиземных морях, и каких-либо существенных аномалий не представляет. По содержанию органического фосфора в водах Черного моря данных в литературе не имеется¹¹.

¹¹ Содержание органического фосфора в водах Черного моря рассматривается в работах Любимовой (1959), Скопинцева и Карпова (1966), Скопинцева (1975). — *Прим. ред.*

СЕРОВОДОРОД И СЕРНИСТЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Замечательная особенность Черного моря — наличие сероводорода, верхняя граница которого лежит в различных местах моря на глубине 125—175 м. Среднее из 386 определений, по Данильченко, Чигирину (1926), приведено в табл. 14.

Таблица 14

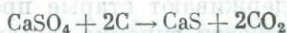
Среднее содержание сероводорода в воде Черного моря по вертикали

Глубина, м	H ₂ S, мл/л	Глубина, м	H ₂ S, мл/л	Глубина, м	H ₂ S, мл/л
150	0,088	300	1,480	1000	5,637
175	0,216	400	2,782	1500	6,169
200	0,470	500	3,779	2000	5,796
225	0,633				

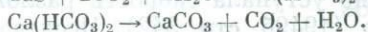
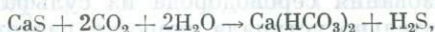
Верхняя граница сероводорода расположена по акватории Черного моря с той же закономерностью, как и нижняя граница кислорода, т. е. куполообразно, с понижением в прибрежных районах и между западным и восточным циклоническими круговоротами течений и с повышением в области круговых течений (Гололобов, Пирогова, 1948).

В области стыка кислородной и сероводородной зон существуют небольшие количества сероводорода и кислорода одновременно. В последнее время интересные данные об этом кислородно-сероводородном слое дает Гололобов (1949). Согласно его данным, мощность этого слоя в восточной части моря составляет от 7 до 35 м. В местах с глубоким положением изоповерхностей кислорода и сероводорода мощность кислородно-сероводородного слоя максимальная. В соответствии с динамической картой для восточной части Черного моря, по Морозову, кислородно-сероводородный слой понижается у берегов Кавказа, затем поднимается к северо-западу от Батуми, вновь обнаруживает резкое опускание в центре кругового антициклонического течения и затем снова резко поднимается по направлению к центру кругового циклонического течения. Аналогичный ход обнаруживают и изоповерхности солености. Гололобов отмечает, что нижняя граница кислородной зоны дает значительно большую амплитуду сезонных колебаний по сравнению с верхней границей сероводородной зоны. Таким образом, граница кислородной зоны менее стабильна, чем граница сероводородной зоны, что, по-видимому, находится в связи с меняющимися по сезонам условиями биохимического потребления кислорода. Объяснение причин образования сероводорода в Черном море как биохимическое восстановление

сульфатов по схеме



ясно намечалось уже в первых работах Лебединцева (1892, 1894). Количественно этот путь образования сероводорода был доказан Данильченко, Чигириным (1926). Основными объективными показателями этого процесса являются: ясно выраженное уменьшение содержания сульфатов от 500 м книзу, сильное повышение карбонатов и абсолютное уменьшение кальция в самом нижнем слое. Последнее связано с выпадением среднего карбоната кальция, образующегося по схеме



Было замечено, что количество сероводорода, теоретически вычисленное из потери сульфатов при их восстановлении, в большинстве случаев выше действительно наблюдаемого. Причина этого — трата серы на построение тела бактерий, на образование других сернистых соединений и на уход серы в виде сернистого железа в донные отложения (табл. 15).

Таблица 15

Сопоставление теоретического и найденного содержания сероводорода в нижних слоях Черного моря

Номер станции	H ₂ S, мл/л		Номер станции	H ₂ S, мл/л	
	теория	опыт		теория	опыт
149	5,1	5,97	195	13,5	10,1
150	5,7	5,84	151	5,68	5,99
189	7,1	6,93			

Нет надобности останавливаться на том, насколько трудно в условиях большого водоема со сложным движением водных масс сопоставить потерю сульфатов с образовавшимся количеством сероводорода. Во всяком случае, табл. 15 ясно показывает, что порядок величин теоретического и найденного содержания сероводорода один и тот же. Гораздо проще обстоит дело с вычислением количества сероводорода, могущего образоваться при распаде белков в морской воде. Количество это может быть равно максимум 0,03 мл (Данильченко, Чигирин, 1926, стр. 187), или 0,4—0,6% от фактически найденного содержания сероводорода.

В последнее время появилась работа Крисса и Рукиной

(1949б), посвященная вопросу о происхождении сероводорода в Черном море. В этой статье авторы поддерживают старые представления Андрусова (1892) о равнозначности гниения органических веществ, скопляющихся на дне, и восстановления сульфатов как источников сероводорода в глубинах Черного моря. Количественного расчета, показывающего возможность образования сероводорода за счет гниения белковых веществ, в статье авторов нет по той причине, что такой расчет уже производился и убедительно показал невозможность объяснить наличие сколько-нибудь значительного количества сероводорода за счет гниения белков. Авторы базируются здесь только на наблюдении, говорящем, что «скорость образования сероводорода из сульфатов микроорганизмами илов значительно уступала скорости разложения альбумина с выделением H_2S » (1949б, стр. 342). Исследования тех же авторов говорят, что в илах Черного моря, как, очевидно, и всякого другого, можно при тщательных поисках найти почти любые микроорганизмы: нитрифицирующие и денитрифицирующие, серобактерии, тионовые и десульфидирующие (Крисс, 1949; Крисс, Рукина, 1949а, 1949в).

Вопрос совсем не в том, какие бактерии в латентном состоянии находятся в морских грунтах, а в том, какие функции в данных реальных условиях они могут осуществлять. Таким образом, мало найти микроорганизмы, способные разлагать белки с образованием сероводорода, — надо найти еще и самые белки в соответственном количестве. Этого авторы выполнить не смогли. Затем следует обратиться к их критике доводов в пользу образования сероводорода за счет восстановления сульфатов. Главнейшие из этих доводов сводятся к обнаружению в глубинных водах Черного моря, с одной стороны, уменьшения сульфатов, с другой — увеличения с глубиной содержания карбонатов и уменьшения содержания кальция.

Авторы рассматривают серии химических анализов черноморской воды на шести станциях и на горизонтах от 0 до 2000 м, приводимых в работе Данильченко, Чигирина (1926, стр. 159—161), и указывают по этому поводу, что «при рассмотрении этой таблицы становится очевидным, что нарастание концентрации сероводорода обычно не сопровождается уменьшением сульфатов», и ниже: «... прогибы в кривой вертикального распределения иона SO_4^{2-} позволяют сделать всевозможные заключения..., но только не о закономерном идущем в глубинах процессе убывания сульфатов» (Крисс, Рукина, 1949б, стр. 333). На ряде станций действительно на многих горизонтах наблюдалось повышение абсолютного содержания сульфатов с увеличением глубины. Это связано с увеличением ко дну общей солености, представленной в таблицах Данильченко и Чигирина (1926) величиной хлора, но не приводимой и не рассматриваемой Криссом и Рукиной.

Таблица 16

Сульфатно-хлорные коэффициенты в водах Черного моря
(по Данильченко, Чигирину, 1926)

Горизонт, м	Номер станции					
	149	150	151	152	189	195
	SO ₄ /Cl					
300	0,1326	0,1291	0,1333	0,1340	0,1361	0,1370
2000	0,1310 *	0,1290	0,1306	0,1250	0,1330	0,1302
	SO ₄ , мг/л					
300	1,6287	1,5940	1,6445	1,6578	1,6702	1,6925
2000	1,6494 *	1,6329	1,6511	1,5833	1,6874	1,6487

* На горизонте 1500 м.

Таким образом, легко понять, что увеличение абсолютного содержания сульфатов ко дну еще ничего не говорит о действительном увеличении или уменьшении содержания сульфатов на данном горизонте. Последнее может быть прослежено только по величинам относительного содержания сульфатов, в данном случае проще всего по отношению сульфатов к хлору. Мы произвели вычисления сульфатно-хлорного коэффициента по всем шести станциям для характерных горизонтов в 300 и 2000 м и приводим их в табл. 16.

Таким образом, относительные величины сульфатов, т. е. те, которые только и можно в данном случае рассматривать, все без исключения показали уменьшение сульфатов ко дну (в среднем для всех станций на 3%), в то время как абсолютные количества в большинстве случаев показали увеличение ко дну. Следовательно, нет ни малейшего сомнения в том, что сульфаты в глубинных слоях Черного моря действительно расходуются, причем единственно возможным путем уменьшения содержания сульфатов в условиях Черного моря является их восстановление до сероводорода, так как в данном случае не может быть и речи о возможности выпадения из раствора нерастворимых сульфатов. Примерное сопоставление теоретически возможного, образующегося при восстановлении сульфатов, количества сероводорода и действительно существующего уже было приведено выше.

Прочие известные анализы вод Черного моря (Колотова, Кондырева и Юрьева) также совершенно ясно указывают на понижение относительного содержания сульфатов с глубиной.

Таблица 17

Содержание тиосульфатов и сульфитов в сероводородной зоне
Черного моря

Номер станции	Горизонт, м	$S_2O_3^{2-} + SO_3^{2-}$, мг/л	Номер станции	Горизонт, м	$S_2O_3^{2-} + SO_3^{2-}$, мг/л
191	500	1,80	222	200	1,15
189	1000	1,10		300	1,44
195	1000	1,80		500	1,58
190	1500	0,58		1000	1,77
190	2000	1,20		1500	2,59
195	2000	0,79		2000	2,83
152	300	0,61			

Еще проще обстоит дело с повышением карбонатов и уменьшением кальция ко дну. Дело в том, что вряд ли нужно факт увеличения карбонатов ко дну привлекать как довод в пользу теории восстановления сульфатов, так как в глубинах бассейна и без восстановления сульфатов содержание карбонатов всегда обнаруживает ясный рост книзу вследствие биогенного переноса карбонатов в нижние горизонты. Ясное увеличение в Черном море щелочности ко дну уже было рассмотрено нами выше (см. раздел «Щелочность»). Что касается уменьшения кальция в самом нижнем горизонте (Данильченко, Чигирин, 1926), то оно так ясно, что сказывается даже в абсолютной величине этого элемента. Таким образом, вопрос об источниках образования сульфатов в глубинах Черного моря не возбуждает никаких сомнений.

Перейдем к другим соединениям серы в водах Черного моря.

При определении сероводорода в воде существующей методикой (титрованием иодом) определяется сумма сероводорода и других возможных сернистых соединений — тиосульфатов и сульфитов.

Первые определения суммы $S_2O_3^{2-}$ и SO_3^{2-} были произведены еще Лебединцевым в начале 90-х годов прошлого века. Аналогичные данные Данильченко и Чигирина (1926, стр. 165) представлены в табл. 17.

Остроумовым определялось содержание тиосульфатов на несколько станциях. Сульфиты содержались или в ничтожных количествах, или отсутствовали (табл. 18).

По данным Данильченко, Чигирина и Остроумова, количества тиосульфатов в общем близки, хотя на ст. 222 первыми авторами были найдены значительно более высокие величины с ясным повышением книзу (Данильченко, Чигирин, 1926, стр. 165). В данных

Таблица 18.

Содержание сероводорода и тиосульфатов в водах Черного моря
в апреле 1949 г. (по определениям Остроумова)

Глубина, м	Ст. 6 (225—250 м)			Ст. 10 (175—200 м)		
	I	II	III	I	II	III
200	—	—	—	0,53	0,81	0,00
250	0,25	0,38	0,00	1,05	1,62	0,00
300	0,77	1,20	0,00	(0,68)	(1,04)	(0,50)
400	(0,57)	(0,89)	0,00	—	—	—
500	1,52	2,35	1,00	2,14	3,30	0,81
700	—	—	4,30*	—	—	—
725	—	—	3,00*	—	—	—
750	4,50	6,95	1,14	3,95	6,10	1,00
1000	—	—	—	4,52	7,00	1,10
1050	3,85	5,95	1,21	—	—	—
1500	—	—	—	5,27	8,15	1,00
2020	—	—	—	6,24	9,65	0,94

Глубина, м	Ст. 14 (125—150 м)			Ст. 16 (175—200 м)		
	I	II	III	I	II	III
150	0,42	0,66	0,00	—	—	—
200	0,87	1,35	0,40	0,92	1,43	0,00
250	—	—	—	1,40	2,16	0,00
300	2,02	3,13	0,81	—	—	—
500	3,65	5,65	0,34	3,65	5,64	0,40
750	5,40	8,35	0,67	—	—	—
1000	5,60	8,65	0,67	5,18	8,00	0,67
1500	(4,69)	(7,25)	(0,40)	5,73	8,85	—
2000	7,38	11,40	0,81	7,44	11,50	1,00
2100	—	—	—	—	—	1,00

* Батометр принес воду с голубоватой мутью.

Примечание. Верхняя граница сероводородной зоны на ст. 6, 10, 14 и 16 приведена в скобках; I — концентрация H_2S в $мг/л$, II — H_2S в $мг/л$, III — $S_2O_3^{2-}$ в $мг/л$.

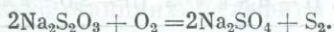
Остроумова также наблюдается ясная тенденция к повышению тиосульфатов книзу, но, кроме того, в одном случае отмечается крайне интересное явление — резкое повышение содержания тиосульфатов в тонком слое 700—725 м. Этот резкий максимум тиосульфатов был обнаружен визуально по физическим свойствам воды. Принесенная батометром вода имела ясно выраженную голубоватую муть, которая при дальнейшем исследовании оказалась коллоидальной серой.

Гололобов неоднократно находил опалесцирующие воды в восточной части Черного моря в слое 500—750 м.

Данильченко и Чигирин (1926) указывают на то, что иногда с глубин 175—225 м батометр приносит явно опалесцирующую или мутную воду. По тем же данным, придонные воды больших глубин Черного моря имеют часто серовато-желтый оттенок, слегка опалесцируют, а при стоянии на воздухе дают небольшой осадок сернистого железа. Нахождение мутных вод с резко повышенным количеством тиосульфатов на промежуточных глубинах (700—725 м) никогда еще в литературе не было констатировано, хотя, как указано выше, и наблюдалось ранее в восточной части Черного моря Гололобовым.

Поскольку это нахождение мутных вод и максимума тиосульфатов в пределах верхней половины сероводородной зоны Черного моря ранее не наблюдалось, несмотря на тщательные и долгие наблюдения, проводившиеся на Севастопольской биологической станции, можно полагать, что эти явления сравнительно редки и для обычной океанографической обстановки не типичны. В частности, это явление хорошо увязывается с развиваемой Водяницким (1948) концепцией сравнительно большей подвижности верхней половины сероводородной зоны в пределах глубин 200—1000 м. Неясен пока механизм образования в этих водах свободной серы. Поскольку серобактерии в воде Черного моря никогда и нигде обнаружены не были, а тиобактерии хотя и изредка, но все же были отмечены (Копц, 1948, стр. 304, 409), можно предположить, что в редких случаях на глубины 700—725 м могут опускаться воды, еще содержащие кислород, окисляющий сероводород до тиосульфатов. Это особенно вероятно, так как ст. 6 с глубиной 1267 м расположена на переходе от малых глубин северо-западной части Черного моря к его ложу.

При наличии следов кислорода тионовые бактерии типа *Thiobacillus thioparus* могут вызывать биохимическую реакцию



Во всяком случае, очень характерно то, что появление «мутной воды» в слое 700—725 м на ст. 6 в апреле 1949 г. было связано с исключительно высоким содержанием тиосульфатов, совершенно необычным для всех глубин Черного моря. Это необычно высокое со-

держание тиосульфатов на ст. 6 само по себе представляет большой интерес с точки зрения его объяснения. При обычных аэробных условиях окисления сероводорода аналитически хорошо улавливаемыми промежуточными соединениями являются тиосульфаты (в больших количествах) и сульфиты (в очень малых количествах) (Черкинский и Купер, 1949; Щукарев и Кареева-Тузулахова, 1930).

Реакция окисления свободного сероводорода и иона HS^- до тиосульфатов и сульфитов идет чисто химическим путем. Дальнейшее окисление сульфитов в кислородной среде — очень быстро проходящая стадия окисления — также идет химическим путем. Но окисление тиосульфатов до сульфатов чисто химически, поскольку мы знаем, совсем не идет. По крайней мере, из опыта хранения слабых растворов тиосульфата в лабораториях хорошо известно, что в нестерильных условиях тиосульфат натрия окисляется очень быстро, а в присутствии хлороформа слабые растворы тиосульфата чрезвычайно стабильны даже без всякой защиты от действия углекислоты воздуха.

Таким образом, окисление тиосульфата может совершаться только биохимически с помощью тионовых бактерий. Казалось бы, что тиосульфаты могут образовываться только в зоне контакта (точнее взаимопроникновения) кислородной и сероводородной зон Черного моря. Отсюда в процессах турбулентного перемешивания тиосульфаты могут проникать в пределы верхней сероводородной подзоны (200—1000 м или меньше). Однако тиосульфаты находятся в растворе также и в пределах нижней сероводородной подзоны (от 1000 м и до дна в области ложка моря), и концентрация их ко дну повышается (до 1 мг $\text{S}_2\text{O}_3/\text{л}$, а в исключительных случаях и выше).

Ясно выраженное повышение содержания тиосульфатов с глубиной, в пределах не только верхней сероводородной подзоны (выше 1000 м), но и ниже (от 1000 м до дна), ясно доказывает, что основным источником образования тиосульфатов является окисление сероводорода не в области взаимопроникновения кислородной и сероводородной зон на горизонтах 125—225 м, а ниже. Возможно, что образование тиосульфатов, явно приуроченное к самым глубоким слоям Черного моря, связано с проникновением в область котловины Черного моря содержащих кислород босфорских вод. Но трудно себе представить, чтобы этот малый источник кислорода обусловил образование высоких и устойчивых концентраций тиосульфатов во всей обширной сероводородной зоне Черного моря. Гораздо более вероятным нам представляется рассмотрение тиосульфатов как промежуточного продукта при биохимическом восстановлении сульфатов в сероводородной зоне. Однако по этому вопросу мы не нашли данных в литературе. Вопрос ждет экспериментального лабораторного разрешения.

БИОГЕННЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В МИНЕРАЛЬНОЙ ФОРМЕ

Несмотря на то что с Черным морем связаны значительные рыбохозяйственные интересы и что оно уже в течение нескольких десятков лет служит объектом химико-океанографических исследований, все же вопрос о содержании в этом море биогенных элементов изучен недостаточно. Первые работы по биогенным элементам Черного моря, опубликованные сотрудниками Севастопольской биологической станции (Данильченко, Чигирин, 1929а, б; Чигирин, 1930в, г), дали весьма высокие величины содержания фосфатов и нитратов, не находившиеся в соответствии со сравнительно умеренными величинами его первичной биологической продуктивности (фитопланктон). Это положение было отмечено нами (Бруевич, 1937, стр. 87, 88) в следующей форме: «Высокое содержание биогенных элементов — фосфатов и нитратов — в трофогенном слое Черного моря в летний период при невысокой продукции фитопланктона является совершенно еще не разгаданной океанографической загадкой Черного моря. По совокупности обоих этих признаков Черное море не имеет аналогов среди других морей и резко отличается от весьма родственного ему Каспийского моря... Следует оговориться, что опубликованные материалы по биогенным элементам Черного моря еще очень невелики, и, возможно, что дальнейшие работы внесут некоторые изменения в сложившуюся картину».

Фосфор фосфатный

Первые литературные данные по фосфатам и нитратам Черного моря, по-видимому, вследствие несовершенства методики оказались значительно завышенными. Дальнейшие работы Грузинской рыбохозяйственной станции в Батуми (Гололобов, 1949), Азовско-Черноморского института морского рыбного хозяйства и океанографии в Керчи и апрельские работы 1949 г. Института океанологии Академии наук СССР показали значительно меньшие величины фосфатов. В табл. 19 мы приводим средние величины содержания фосфатного фосфора в водах открытой части Черного моря.

Причина необычно высоких величин фосфатов, полученных на Севастопольской биологической станции, зависит не от метода определения, так как применявшийся на станции церулиомолибдатный метод, предложенный Дениже и введенный в морскую гидрохимическую практику Аткинсом, и до сих пор еще остается стандартным методом определения фосфатов в море. Работавшие этим же методом последующие исследователи — Пасынков, Гололобов и Дацко — столь высоких величин уже не получали. Наиболее вероятным источником ошибки в первом случае является неверное приготовление стандартов, так как вместо безводного $\text{KН}_2\text{PО}_4$ в ка-

Таблица 19

Среднее содержание фосфатного фосфора в воде открытых районов Черного моря

Глубина, м	P_2O_5 , мг/л		PP_2O_5 , мг/л		PP_2O_4 , мг/л	
	По данным Севастопольской биологической станции *1				По Гололобову *2	
	без солевой поправки		с солевой поправкой		с солевой поправкой *3	
0	62	27	34	14	13	
10	60	26	33	12	12	
25	78	34	43	13	12	
50	88	38	48	17	19	
75	109	48	62	27	35	
100	143	62	79	39	41	
125	183	80	103	—	—	
150	313	137	174	77	52	
175	376	164	211	—	—	
200	360	157	203	119	63	
225	365	160	206	—	—	
300	410	179	230	133	—	
500	483	211	273	138	80	
750	—	—	—	140	86	
1000	560	245	315	141	95	
1500	619	270	348	151	110	
2000	632	276	356	169	114	

*1 Среднее из 15 станций открытого моря 1926—1928 гг. (Чигирин, 1930).

*2 Среднее из 96 станций по всем сезонам 1940 г., 19 станций зимой и весной 1941 г., 13 станций летом 1948 г. — в открытой восточной части моря и 16 станций в апреле 1949 г. в западной части.

*3 Среднее из четырех станций в открытой западной части Черного моря в апреле 1949 г.

честве стандарта брались гидратированные соли NH_4NaHPO_4 и особенно Na_2HPO_4 , дающие трудно получаемый двуводный и очень нестабильный двенадцативодный гидраты.

При сравнении данных по определению фосфатов следует иметь в виду, что первые определения (20-е годы и начало 30-х годов) производились со стандартом, изготовленным на дистиллированной воде без введения солевых поправок. В дальнейшем определения производились или со стандартом, изготовленным на морской воде с известным, обычно минимальным, содержанием фосфатов, или

же при определении со стандартом на дистиллированной воде вводились солевые поправки¹².

Поправки эти разработаны для визуального метода при условии прибавки 2 мл молибдатного реактива на 100 мл испытуемой воды. При меньшем количестве молибдата поправочные коэффициенты значительно уменьшаются. Для вод черноморской солености солевая поправка равна 1,26—1,29.

Давные Гололобова приблизительно в 2—3 раза ниже данных Чигирина.

Наибольший вертикальный градиент фосфатов расположился в 1926—1928 гг. в слое 125—150 м, в 1940—1949 гг. — в слое 100—150 м, и в апреле 1949 г. в западной открытой части моря — в слое 50—75 м. По наблюдениям Чигирина, годовой минимум фосфатов приходится на май и «весьма вероятно... на более раннее время — конец марта — апреля, совпадающее с максимальным развитием фитопланктона».

Апрельские данные 1949 г., казалось бы, должны быть, согласно сказанному выше, минимальными, однако для верхнего 50-метрового слоя они практически тождественны среднегодовым данным Гололобова.

Водяницкий (1941, стр. 15), обстоятельно разбирая вопрос о содержании фосфатов и нитратов в водах Черного моря, указывает, «что во время экспедиции в январе — марте 1935 г. на отдельных станциях в открытом море были констатированы и значительные меньшие количества фосфатов, чем приведенные в работе 1930 г., именно 12—15 мг/м³. На основании новых наблюдений принимается как среднее годовое содержание фосфатов (P₂O₅) в поверхностных слоях Черного моря 20—30 мг/м³, чем в основе подтверждаются прежние данные о высоком содержании фосфатов в поверхностных слоях Черного моря». Конец цитированной фразы Водяницкого не согласуется с очень интересным основным содержанием цитаты, указывающей, что позднейшие данные Севастопольской биологической станции находятся в полном несогласии с данными 1926—1928 гг. и очень близки ко всем позднейшим данным (20—30 мг P₂O₅/м³—9—13 мг P/м³ без солевой поправки и 11,0—16,4 мгP/м³ с солевой поправкой¹³, в среднем 13,7 мгP/м³). Таким образом, данные Гололобова по содержанию фосфатов в воде Черного моря мы можем считать более надежными¹⁴. Среднее же содержание фосфатов в воде Черного моря отнюдь не так велико, как это могло показаться по первым работам.

¹² Таблица 20 «Солевые поправочные коэффициенты при определении фосфатов» опущена.— *Прим. ред.*

¹³ Для поверхностного слоя приняли среднюю соленость 18‰ и солевой поправочный коэффициент, по Бруевичу и Красновой, 1,26.

¹⁴ Таблица 22 «Содержание фосфатного фосфора в воде Черного моря», а также табл. 23 по солевым поправкам кремния опущены.— *Прим. ред.*

Кремний

Апрельские данные 1949 г. для открытой части западной половины Черного моря указывают на высокое содержание кремнекислоты уже в верхнем трофогенном слое Черного моря, а именно 1100 мг/м^3 в среднем в поверхностном горизонте с повышением до 7430 мг/м^3 и более на глубине 2000 м (с введением солевых поправок)¹⁵.

Данные по содержанию кремния в верхнем 200-метровом слое (в апреле 1949 г. в западной половине Черного моря и летом 1948 г. в восточной половине, табл. 21) с учетом солевых поправок практически тождественны за исключением одной цифры по поверхностному слою. Ниже 300 м данные 1948 г. несколько выше данных 1949 г.

Таблица 21

Содержание кремния в водах Черного моря в апреле 1949 г. и в августе — сентябре 1948 г. по определениям Я. К. Гололобова (с учетом солевых поправок 1,35 для слоя 0—200 м и 1,42 для слоя 300—2000 м)

Горизонт, м	Апрель 1949 г.	Август — сентябрь 1948 г.	Горизонт, м	Апрель 1949 г.	Август — сентябрь 1948 г.
0	1100	2000	200	3145	3215
10	1160	1470	300	3590	4150
25	1220	1400	500	4540	5160
50	1335	1515	750	5310	—
75	1960	1585	1000	5822	6060
100	2160	2010	1500	6420	7665
150	2835	2765	2000	7430	9150

Во всяком случае совершенно очевидно, что кремний в Черном море, как и в подавляющем числе остальных морских водоемов, находится в достаточном количестве, чтобы не быть элементом, лимитирующим продукцию фитопланктона.

Определения Добржанской (1948б), произведенные на четырех станциях открытой части Черного моря в сентябре 1946 г., дали близкие результаты по содержанию кремния: на 0 м — 1540 мг/м^3 ; на 500 м — 5480 мг/м^3 ; на 2000 м — 9160 мг/м^3 (с солевой поправкой). Таким образом, средние величины содержания кремния в открытой части моря мы знаем с достаточной степенью надежности, и данные эти сомнения не вызывают. Содержание кремния по се-

¹⁵ Солевые поправки в этом разделе введены нами согласно опущенной табл. 20.— *Прим. ред.*

зонам в поверхностном слое колеблется в сравнительно узких пределах. Добржанская отмечает, что в прибрежных районах содержание кремния всегда несколько выше и достигает на поверхности 1750 мг/м^3 , причем она отмечает уменьшение концентрации кремния на горизонтах 10–20 м до $100\text{--}200 \text{ мг/м}^3$, так как там расположен обычно максимум диатомового планктона.

Сравнительно слабое изменение содержания кремния в верхних горизонтах (в пространстве и времени) говорит об отсутствии очень интенсивного его потребления. Запас всегда значительно превышает расход. Это является косвенным указанием на сравнительно вялую продукцию фитопланктона.

Азот нитратный

Среди питательных солей в Черном море нитраты занимают особое положение по своему вертикальному распределению, располагаясь лишь в верхнем приблизительно 200-метровом слое. Ниже, в связи с резко восстановительными условиями, процесс распада белковых соединений ограничивается аммонификацией, и окисление образовавшегося аммиака невозможно. Нитраты же, образовавшиеся в верхней окислительной зоне, попадая в процессах турбулентного перемешивания в нижнюю восстановительную зону, восстанавливаются в конечном итоге до аммиака.

Первые определения нитратов в Черном море были произведены Чижириным (1930в) дифениламиновым методом в модификации Тилльманса и Зутгофа с некоторыми изменениями (выпаривание воды досуха, растворение остатка в 10%-ной уксусной кислоте и прибавление к 1 мл этого раствора дифениламинового реактива).

Дальнейшие определения нитратов в воде Черного моря производились Гололобовым на Грузинской рыбохозяйственной станции в 1940–1948 гг. в восточной части моря и Остроумовым в апреле 1949 г. в западной части моря. Эти определения произведены по разработанной Трофимовым (1936) дифениламиновой методике, наиболее простой и надежной из существующих.

Из сравнения всех этих данных (табл. 24) видим, что данные Чижирина (1930в) были сильно завышенными, что произошло, по-видимому, по методическим причинам. Данные Гололобова дают ничтожное содержание нитратов в трофогенном слое, $5\text{--}8 \text{ мг/м}^3$ в слое 0 — 50 м. Максимальное содержание нитратов, равное 25 мг/м^3 , отмечается на глубине 150 м. Очень близкие результаты получены и Остроумовым с той лишь разницей, что в последнем случае, за исключением одной самой прибрежной и мелководной станции, нитраты в 50-метровом слое вообще не были обнаружены. Найденные Остроумовым на горизонтах 75 и 100 м максимальные концентрации в $30\text{--}40 \text{ мг/м}^3$ превышают данные Гололобова, но в общем представляют величины того же порядка.

Таблица 24

Среднее содержание нитратного азота ($\text{мг}/\text{м}^3$) в водах Черного моря по определениям Чигирин в 1926–1927 гг. (I), по определениям Гололобова в 1941 и 1948 гг. (II) и по определениям Остроумова в 1949 г. (III)

Горизонт м				Горизонт, м			
	I	II	III		I	II	III
0	71	5	0	200	86	10	0
25	—	7	0	300	8	5	0
50	99	8	0	500	3	0	—
75	—	10	15	1000	0	0	—
100	84	15	35	1500	0	0	—
150	105	25	0	2000	0	0	—

Таким образом, сейчас можно с достаточной надежностью установить, что трофогенный слой Черного моря вообще очень беден нитратами: последние или отсутствуют, или находятся в следовых количествах. По данным всех авторов, ниже 200 м нитраты по указанной выше причине практически отсутствуют. Вблизи устьев рек отмечается резкое увеличение нитратного азота, например вблизи устья Риона, до $600 \text{ мгN}/\text{м}^3$.

Азот нитритный

По содержанию нитритов в водах Черного моря имеется очень мало данных. Чигирин (1930в) ограничивается следующим указанием: «Количество нитритов возрастает с глубиной, достигая максимума около 300 м; в более глубоких слоях нитриты не обнаруживаются. Повышение количества нитритов в слое 150–300 м обусловлено протекающими здесь процессами окисления диффундирующего из глубин аммиака». В обоснование последнего положения никаких доказательств не приводится.

Сходные в общем результаты получены были Грузинской рыбохозяйственной станцией в восточной половине моря в 1940–1948 гг. (в различные сезоны года) и Институтом океанологии АН СССР в апреле 1949 г. на юго-западе от мыса Сарыч. Нам уже приходилось неоднократно отмечать во всех обследованных нами морях наличие максимума нитритов в субтрофогенном слое, чаще всего на глубине 50 м и реже 75–100 м. Наиболее вероятной, по нашему мнению, причиной этого максимума является окисление аммиака, образующегося в результате аммонификации азотистых веществ планктонных организмов, падающих сверху. Однако в литературе защищается и другое мнение, что нитриты

являются результатом восстановления в этом слое нитратов за счет падающего сверху органического детрита. Наиболее интересным, по нашему мнению, является то, что количество нитритов в слое максимума является мерилем количества планктона, продуцируемого в верхнем трофогенном слое.

Максимум нитритов падает, по Гололобову, на горизонте 200 м и ясно выражен в слое 100—200 м. По данным Остроумова для апреля 1949 г., наибольшие количества наблюдались в слое 150—200 м и заметный максимум был в слое 100—200 м, что

Таблица 25

Среднее содержание нитритного азота (мг/м^3) в водах Черного моря по определениям Гололобова в 1940, 1941 и 1948 гг. (I) и по определениям Остроумова в апреле 1949 г. (II)

Горизонт, м	I	II	Горизонт, м	I	II
0	0,8	0,5	150	1,2	1,1
10	0,9	0,5	200	1,2	1,3
25	0,8	0,7	300	0,9	0,6
50	0,9	0,7	500	0,3	0,0
75	1,0	0,8	750	0,7	0,0
100	—	1,0	1000	—	0,0

хорошо согласуется с данными Гололобова за 1940—1948 гг. Более детальные данные по распределению субтрофогенного максимума нитритов по акватории Черного моря могли бы дать ценные указания на районы наибольшей продукции фитопланктона.

Средние величины максимума нитритов в пределах 1,0—1,3 мг N/м^3 (табл. 25) отвечают сравнительно невысоким величинам продукции фитопланктона и не дают никаких указаний на большие величины первичной биологической продукции.

Необычно глубокое расположение максимума нитритов в Черном море, вплотную примыкающего к верхней границе восстановительной зоны, заставляет предполагать, что в данном случае максимум нитрита связан с процессами восстановления нитратов, максимум которых, по Гололобову, лежит в слое 100—200 м. Согласно данным Коппа (1948), Крисса и Рукиной (1949а, 1949в), денитрификаторы широко распространены во всей толще воды Черного моря, являясь наиболее распространенными бактериальными обитателями Черного моря. При этом большинство выделенных денитрификаторов, согласно Коппу, доводит восстановление нитратов только до нитритов.

Азот аммонийный

Для аммонийного азота мы располагаем данными Чигирина (1930в) за 1923—1927 гг., Гололобова за 1940—1948 гг. и Остроумова за апрель 1949 г. Данные представлены в табл. 26. Чигирин определял аммиак по методу Франкланда — Армстронга в модификации Винтера: к 100 мл морской воды прибавлялось 2 мл раствора сегнетовой соли (1 : 2) и 2 мл реактива Несслера. Колориметрирование производилось после непродолжительного стояния. Остальные определения производились по принципу Ваттенберга в нашей модификации.

Таблица 26

Среднее содержание аммонийного азота ($мг/м^3$) в водах Черного моря по определениям Чигирина (1930в) (I), по определениям Гололобова в 1940, 1941 и 1948 гг. (II) и по определениям Остроумова в апреле 1949 г. (III)

Горизонт, м	I	II	III	Среднее I—III	Горизонт, м	I	II	III	Среднее I—III
0	70	46	22	50	300	422	417	—	420
25	—	64	30	50	400	—	—	660	660
50	62	78	—	70	500	722	920	960	870
75	—	82	21	80	1000	1200	1179	1180	1180
100	108	113	—	110	1500	1117	1274	1150	1180
150	—	213	150	180	2000	1262	1416	1400	1360
200	240	357	—	300					

В верхнем 50-метровом горизонте Черного моря содержание аммонийного азота умеренное, но превышающее содержание его в других настоящих морях. Оно составляет $\sim 50-80 мг N/м^3$, по данным Данильченко и Гололобова, и значительно меньше ($20-30 мг N/м^3$) — по данным Остроумова для вод открытого моря с глубинами больше 2000 м (ст. 14 и 16, апрель 1949 г.). Ниже 200—300 м содержание аммонийного азота начинает резко возрастать, и у дна оно приближается к $1300-1400 мг N/м^3$. По аммиаку данные различных авторов хорошо сходятся между собой. Лишь данные Остроумова для верхнего 50-метрового слоя заметно ниже других данных, однако сомнений не возбуждают. Определения велись на борту судна из свежих неконсервированных проб.

Происхождение основной массы аммонийного азота во всей толще глубинных вод сомнений не возбуждает. Это результат аммонификации белкового материала, поступающего из верхней окислительной зоны (в данном случае зоны обеднения биогенными элементами) в зону аккумуляции биогенных элементов. Дальнейшая обычная стадия, стадия нитрификации в анаэробной сре-

де, невозможна. Частично, но в гораздо меньшем количестве аммиак может образовываться и за счет восстановления нитратов и нитритов, поступающих в процессах турбулентного перемешивания из верхней зоны в нижнюю восстановительную зону. Наконец, имеется еще один источник — это поступление, хотя бы и пульсирующее, нитратов с нижним босфорским течением. Эти нитраты, попав в резко восстановительную среду, также должны быть восстановлены до аммиака. Основным же источником аммиака, очевидно, должен являться процесс аммонификации белковых соединений детрита, поступающего из окислительной зоны в восстановительную, — процесс, широко идущий по всей акватории Черного моря.

Азот свободный

Насколько нам известно, свободный азот на Севастопольской биологической станции определялся только газометрически после поглощения углекислоты и сероводорода в аппарате Гемпеля (без сжигания) и тонометрически в аппарате Крюга. По условиям анализа определяемый азот, очевидно, может содержать и другие продукты анаэробного брожения — водород, метан и другие углеводороды.

Содержание свободного азота в верхнем 200-метровом слое не обнаруживает никаких особенностей, составляя ~97—100% возможного при данных условиях. Глубже, несмотря на повышение температуры и солёности, насыщение воды азотом увеличивается и превышает 100%. «В среднем количество азота сверх насыщения составляет ~0,6 мл/л. Явление пересыщения глубинных вод азотом нигде не наблюдается в столь широких размерах, как в Черном море» (Чигирин, 1930в). Это пересыщение азотом, а также, вероятно, и включение в определяемый азот других газообразных продуктов анаэробного брожения хорошо иллюстрируют идущие в глубинной зоне Черного моря процессы анаэробного брожения и денитрификации.

Соотношение между нитратным азотом и фосфатным фосфором в водах Черного моря

Основной формой наличия и биологического потребления связанного минерального азота в океане и морях является нитратный азот, так же как для фосфора — фосфатный фосфор. Поэтому все процессы соизидания органического вещества в море тесно связаны именно с нитратами и фосфатами. Согласно подсчетам Рэдфильда (Redfield, 1942) для Атлантического, Индийского и Тихого океанов, среднее отношение нитратного азота к фосфатному фосфору близко к 6,7. Та же величина близка к среднему отно-

шению органического азота к органическому фосфору в планктоне моря, хотя, конечно, в частных случаях оба эти отношения могут довольно значительно варьировать.

Рэдфильд сделал необоснованное заключение, что жизнедеятельность планктона регулирует отношение азота и фосфора в океане. Так как осадкообразование в океанах, а в значительной степени и в краевых морях протекает крайне медленно (десятки и сотни тысяч лет на образование 1 м донных отложений с 50%-ной влажностью) и при очень низком содержании органического углерода и азота, то, очевидно, процессы созидания и распада органического вещества в океане можно с достаточным приближением рассматривать практически вполне сбалансированными, а внутренний баланс биогенных элементов в океане имеющим практически нулевое «сальдо». В этих условиях, очевидно, состав планктона не может изменить соотношения между азотом и фосфором в растворе. Близость же отношений для нитратного азота и фосфатного фосфора к отношению этих элементов в планктоне гораздо естественнее объяснить филогенетически развившейся приспособленностью планктонных организмов к характеру среды. Можно полагать, что организмы, потребляющие азот и фосфор в отношениях, близких к отношению этих элементов в питательной среде, будут в борьбе за существование иметь преимущество по сравнению с организмами, этим качеством не обладающими.

В Черном море отношения между нитратным азотом и фосфатным фосфором в связи с очень низкими, а нередко и нулевыми величинами нитратного азота аномально низки и колеблются примерно от 0,4 или ниже у поверхности до нуля в глубинных слоях в области ложа моря. В силу такого аномального характера Черного моря более интересны отношения между суммарным минеральным азотом (нитратным и аммонийным), с одной стороны, и фосфатным фосфором, с другой. Это отношение, по данным Гололобова, увеличивается по вертикали от 3,7 на нулевом горизонте до 8,4 на глубине 2000 м. При этом отношение N/P в слое 0—300 м изменяется мало и в среднем равно 3,9, резко поднимается на глубине 500 м до 6,7, на глубине 750 м — до 7,0 и в слое 1000—2000 м постоянно равно 8,4. Истинное среднее отношение для всего столба воды от 0 до 2000 м равно 5,0.

Таким образом, верхний 300-метровый слой в Черном море по сравнению с фосфором сильно обеднен азотом, хотя абсолютное содержание азота на горизонтах 200—300 м весьма велико. В самых же глубинных горизонтах — обратное явление: содержание азота по сравнению с фосфором слишком высоко. По-видимому, это можно объяснить большей быстротой минерализации органического фосфора по сравнению с минерализацией органического азота. При этом в более глубокие горизонты попадает органическое вещество, еще сравнительно богатое азотом и относительно

обедненное фосфором. Дальнейшая минерализация этого органического вещества дает по сравнению с верхними горизонтами больше азота и меньше фосфора.

Как указано выше, отношение суммарного азота к фосфатному фосфору остается почти неизменным во всей верхней 300-метровой толще, а ниже идет быстрое увеличение аммонийного азота по сравнению с фосфатным фосфором.

Отношение накопившегося в процессах минерализации аммонийного азота и фосфатного фосфора на глубине 300 м к содержанию того же элемента на глубине 2000 м (N_{300}/N_{2000} и P_{300}/P_{2000}) по определениям за различные сроки представлено следующими величинами:

	N_{300}/N_{2000}	P_{300}/P_{2000}
1924–1927 гг.	29%	65%
1940–1948 гг.	29%	78%
Апрель 1949 г.	(25%)	(62%)
Среднее за 1924–1949 гг.	~28%	~68%

Таким образом, в то время как на глубине 300 м минерализовано уже ~68% всего минерализуемого в толще 0–2000 м фосфора, на той же глубине минерализовано лишь ~28% всего минерализуемого азота, т. е. в 2,5 раза меньше. Вследствие этого при дальнейшем опускании детрита и минерализации взвешенного и растворенного органического вещества аммонийный азот может поступать в раствор в значительно большем количестве, чем фосфор.

Вследствие отставания минерализации азота от минерализации фосфора количество первого в динамических условиях значительно меньше, чем количество второго.

В условиях завершенной минерализации обоих элементов отношение их, очевидно, будет очень близким к средним обычным величинам. Одновременное определение органической и минеральной форм обоих элементов позволит разобрать этот вопрос на конкретном цифровом материале.

СОДЕРЖАНИЕ БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПРОДУКТИВНОМ СЛОЕ ЧЕРНОГО МОРЯ ПО СРАВНЕНИЮ С ДРУГИМИ МОРЯМИ

И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ПРОДУКТИВНОСТЬ ЧЕРНОГО МОРЯ

Сравнительные данные содержания биогенных элементов приведены в табл. 27. Данные относятся к глубоководным открытым частям Черного моря, которые отличаются наибольшей устойчивостью и наиболее характерны для всего Черного моря в целом. Данных по прибрежным районам гораздо меньше.

Таблица 27

Среднее содержание биогенных элементов (мг/м^3) в поверхностных водах различных морей (преимущественно для зимнего времени)

Биогенные элементы	Черное море	Азовское море	Средний Каспий	Южный Каспий	Балтийское море	Белое море	Баренцево море	
							атлантические воды	арктические воды
Фосфор минеральный (с соевыми поправками)	14	20	6	1	5	14	22	25
Фосфор органический	—	—	30	—	—	(23)	13	—
Фосфор общий	—	—	(36)	(31)	—	—	35	38
Азот аммонийный	46	~100	40	40	~30	—	12	—
Азот нитратный	5	~50	12	0	0	52	192	205
Азот суммарный минеральный	51	~150	52	40	~30	—	207	247
Азот органический	(220?)	630	~500	—	330	~300	120	—
Кремний (без соевых поправок)	1150	—	375	300	650	170	170	180
Углерод органический	3000	6500	~5000	—	3000	~2500	4000	—
N/P для минеральных форм	3,7	7,5	9	40	6	—	9,4	8,7
C/N для органических форм	—	~10	10	—	~9	8,3	~8	—
Окисляемость перманганатная нейтральная	1600	2700	1700	1700	1900	—	500	—
Органическое вещество	~6000	~13 000	~10 000	—	~6000	~5000	2000	—

Примечание. В скобках даны расчетные величины.

Подчеркиваем, что содержание биогенных элементов приведено в основном для зимнего или зимне-весеннего времени, так как нашей целью было стремление получить максимальные из средних сезонных величин. Разумеется, эти цифры являются показательными лишь для морей сходного физико-географического и прежде всего температурного облика.

Мы знаем, что низкие цифры биогенных элементов в минеральной форме могут объясняться и общим низким содержанием данных элементов в море и очень быстрой их «оборачиваемостью»,

при которой биогенные элементы в минеральном виде не могут накапливаться в значительных количествах.

Правильное представление о содержании биогенных элементов в море невозможно, если мы не знаем содержания данного элемента в форме органического вещества. Сезонные колебания биогенных элементов в воде Черного моря, по-видимому, невелики, и в этом отношении Черное море близко к глубоководным районам Каспийского моря.

Характерная черта гидрологии верхней зоны Черного моря — ограниченность вертикальной термической циркуляции, которая оказывает ограничивающее влияние и на содержание биогенных элементов в верхней зоне.

Ограниченность содержания биогенных элементов в верхнем (0—75 м) слое находится в прямом соответствии с содержанием данного биогенного элемента в нижних горизонтах (100—200 м), откуда они поступают при турбулентном перемешивании. В связи с этим наибольшее содержание в верхнем слое падает на кремний ($\sim 1000 \text{ мг/м}^3$), меньше содержится аммонийного азота ($\sim 50 \text{ мг N}_{\text{NH}_4}/\text{м}^3$), еще меньше фосфатного фосфора (13—14 мг/м^3) и ничтожно малое количество приходится на нитратный азот (0—5 мг/м^3). Высокое содержание кремния и аммонийного азота представляет мало интереса в отношении влияния на биологическую продуктивность открытых частей моря, так как количество этих элементов явно не лимитирует продукцию органического вещества.

Привлекает внимание относительно высокое содержание минерального фосфора и ничтожно малое количество нитратного азота. По содержанию последнего Черное море зимой не отличается от Каспийского моря и даже от северной его части. Содержание фосфатов в Черном море значительно выше, чем в Среднем Каспии, где содержание фосфатов в конце зимы повышается лишь до 10—12 мг/м^3 и то лишь в северо-западной части, не говоря уже о Южном Каспии, где содержание фосфора даже зимой не превышает 1—2 мг/м^3 . Резкое различие между малопродуктивными Черным и Каспийским морями с ограниченной зимней вертикальной циркуляцией и высокопродуктивными морями высоких широт с глубокой зимней циркуляцией проявляется в совершенно различном соотношении между нитратным азотом и фосфатным фосфором. Отношение N/P (нитраты/фосфаты) в Баренцевом море ~ 4 —4,5, в Черном море $\sim 0,35$, в Среднем Каспии ≤ 2 (и то лишь в одной северо-западной части, в остальных < 1), в Южном Каспии ~ 0 .

Таким образом, верхняя зона Черного моря отличается по сравнению с близкими по типу морями довольно значительным содержанием фосфатов при почти полном отсутствии нитратов.

Хотя лабораторные физиологические наблюдения показывают

примерно одинаковую ценность нитратного и аммонийного азота для питания водных растений, однако наблюдения на морях показывают, что высокая продуктивность фитопланктона обычно имеет место лишь в морях с глубокой вертикальной циркуляцией или циркуляцией до дна. Так, Азовское море с не очень высоким содержанием нитратов и Северный Каспий с очень низким содержанием нитратов — высокопродуктивны. В обоих случаях имеет место интенсивное перемешивание по вертикали до дна при постоянном свежем притоке биогенных элементов с речным стоком.

В этом отношении Черное море для открытых районов с нормальным гидрологическим строением по своему типу очень близко к открытым частям Среднего и Южного Каспия. Близки должны быть и величины продукции фитопланктона в этих морях.

В то же время благодаря близости к поверхности глубинных вод с очень высоким содержанием биогенных элементов районы подъема глубинных вод кверху должны быть высокопродуктивными.

На два таких ярко выраженных района указал один из талантливейших молодых исследователей Черного моря — безвременно скончавшийся биолог Малятский (1940, стр. 407). Эти районы расположены к югу от мыса Меганом и к востоку от меридиана Керченского пролива против Новороссийска и Туапсе.

Полную картину распределения планктона в Черном море мы имеем в работах Никитина (1926, 1945, 1949). На приводимой этим исследователем карте распределения биомассы планктона в слое 0—100 м резко выделяется зона высокого развития планктона к югу от Крыма, прямо связанная с подъемом глубинных вод в этом районе вследствие сгонных течений.

Во время наших работ в апреле 1949 г. мы также наблюдали ясное поднятие глубинных вод к югу от мыса Сарыч в области материкового склона. Этот подъем глубинных вод идет параллельно южному берегу Крыма. Поиски этих биологических «фронтов», базирующихся на местах выхода глубинных вод, — одна из актуальнейших задач океанографии Черного моря. Рациональные поиски «фронтов» могут быть, конечно, произведены лишь на основании разработки трехмерной системы циркуляции вод Черного моря и прежде всего в верхнем, более активном, километровом слое. Ошибкой было бы игнорирование и нижнего километрового слоя, слабые замедленные движения которого неразрывно связаны с движениями в верхнем слое. Идеи Водяницкого о неразрывности циркуляции водных масс во всей чаще Черного моря должны опереться на твердую основу новых гидрологических фактов.

В свое время, опираясь на ранее опубликованные данные по слишком высоким величинам фосфатов и нитратов, не находящихся ни в каком соответствии с продукцией фитопланктона, мы

говорили об «океанографической загадке Черного моря». Теперь мы знаем, что содержание фосфатов значительно ниже, чем это предполагалось раньше, а нитраты содержатся в Черном море в незначительных количествах. И все же по данным концентрациям фосфатов и общим величинам минерального азота трофогенный слой открытых районов Черного моря должен быть значительно продуктивнее, чем сейчас, из-за отсутствия каких-либо необходимых элементов в трофогенном слое моря. Причиной этого явления, на которую указывал Д. А. Сабинин, является связывание ряда элементов (Fe, Mn, Zn, Cu и др.) сероводородом в верхней части сероводородной зоны Черного моря, что может значительно затормозить обратное вовлечение этих элементов в верхний трофогенный слой. Следует признать, что этот вопрос еще не ясен, хотя данные по химии моря и стали более надежными. Наиболее рациональный путь разрешения вопроса о несоответствии содержания фосфора и азота в трофогенном слое Черного моря с его малой продуктивностью лежит в применении биологического метода: наблюдения за влиянием добавок различных элементов на рост планктона в лабораторных условиях.

Вопросам характеристики биологической продуктивности Черного моря посвящена большая сводная статья Водяницкого (1941) и глава «Черное море» в монографии Зенкевича (1947), составленная по работам Усачева, Морозовой-Водяницкой, Никитина, Малятецкого и др. По-видимому, фитопланктонная продуктивность открытых частей Черного моря близка к продуктивности Среднего и Южного Каспия в нормальные годы¹⁶. По содержанию фосфатов и кремния Черное море превышает Средний и Южный Каспий, а по содержанию минерального азота — близко к ним. Таким образом, нет основания ожидать, что первичная продукция (фитопланктон) в Черном море была бы намного выше продукции открытых частей Среднего и Южного Каспия в нормальных гидрологических условиях. Близость же очень богатых биогенными элементами глубинных вод к верхнему трофогенному слою всегда создает возможность возникновения отдельных богатых жизнью районов в местах поднятия кверху глубинных вод. Исследование этих районов, повторяем, и составляет очень важную часть дальнейших океанографических работ на Черном море.

¹⁶ С 1934 г. в Каспийском море с началом падения его уровня громадное развитие получила *Rhizosolenia calcar-avis*, которая обусловила громадные величины продукции (до 10 г/м³) по западному побережью Среднего и отчасти Южного Каспия.

ЛИТЕРАТУРА

- Андрусов Н. И. 1892. Некоторые результаты экспедиции «Черноморца». К вопросу о происхождении сероводорода в водах Черного моря.— Изв. Русск. геогр. о-ва, т. 28.
- Архангельский А. Д., Страхов Н. М. 1938. Геологическое строение и история развития Черного моря. М.— Л., Изд-во АН СССР.
- Баярунас Э. В. 1928. К вопросу об определении хлорного коэффициента в воде Черного моря.— Гидрохимические материалы, т. 8.
- Белинский Н. А., Калинин Г. П. 1946. О прогнозе колебаний уровня Каспийского моря. М.— Л., Гидрометеоздат.
- Бруевич С. В. 1937. Гидрохимия Среднего и Южного Каспия. М., Изд-во АН СССР.
- Бруевич С. В. 1938. Инструкция для гидрохимических определений в море. М., Изд-во Наркомпищепрома.
- Бруевич С. В., Деменченко С. К. 1944. Инструкция по производству химических исследований морской воды. М.— Л., Изд-во Главсевморпути.
- Бруевич С. В. 1948а. О стандартизации температурных поправок при определении рН в морских водах.— Гидрохимические материалы, т. 14.
- Бруевич С. В. 1948б. О стандартизации солевых поправок при определении рН в морских водах.— Гидрохимические материалы, т. 15.
- Водяницкий В. А. 1941. К вопросу о биологической продуктивности Черного моря.— Труды Зоол. ин-та АН СССР, т. 7, № 2.
- Водяницкий В. А. 1948. Основной водообмен и история формирования солености Черного моря.— Труды Севаст. биол. станции АН СССР, т. 6.
- Гололобов Я. К., Пирогова М. В. 1948. Верхняя граница сероводородной зоны в восточной части Черного моря.— Докл. АН СССР, т. 63, № 2.
- Гололобов Я. К. 1949. К познанию возраста современной стадии Черного моря.— Докл. АН СССР, т. 66, № 3.
- Данильченко П. Т. 1926. О соотношении сухого остатка и хлора в воде Черного моря.— Зап. Крымск. о-ва естествоисп. прир., т. 9.
- Данильченко П. Т., Чигирин Н. И. 1926. К вопросу о происхождении сероводорода в Черном море.— Труды Особ. зоол. лабор. и Севаст. биол. станции АН СССР, серия 2, № 10.
- Данильченко П. Т., Чигирин Н. И. 1929а. Материалы по химии Черного моря. Об азоте и его соединениях.— Труды Крымского научно-исслед. ин-та, т. 11, вып. 2.
- Данильченко П. Т., Чигирин Н. И. 1929б. Материалы по химии Черного моря. К вопросу об обмене веществ в Черном море.— Зап. Крымского о-ва естествоисп., т. 11.
- Дацко В. Г. 1939. Органическое вещество в воде некоторых морей.— Докл. АН СССР, т. 24, № 3.
- Добржанская М. А. 1930. Щелочность воды Черного моря.— Изв. АН СССР, Отд. физ.-мат. наук, № 4.
- Добржанская М. А. 1948а. Распределение щелочности в северо-западной части Черного моря.— Труды Севаст. биол. станции АН СССР, т. 6.
- Добржанская М. А. 1948б. О распределении кремния в Черном море.— Труды Севаст. биол. станции АН СССР, т. 6.
- Добржанская М. А. 1948в. О содержании брома в морской воде.— Труды Севаст. биол. станции АН СССР, т. 6.
- Зенкевич Л. А. 1947. Фауна и биологическая продуктивность моря. Моря СССР, т. 2. Л., «Советская наука».
- Кленова М. В. 1948. Геология моря. М., Учпедгиз.
- Книпович Н. М. 1932. Гидрологические исследования в Черном море.— Труды Азовско-Черномор. н.-и. эксп., вып. 10.

- Колотов С. 1892. О составе соляной массы Черного моря.— Ж. Русск. физ.-хим. о-ва, т. 24, отд. 1.
- Копп Ф. И. 1948. К микробиологии Черного моря.— Труды Севаст. биол. станции АН СССР, т. 6.
- Красс А. Е. 1949. Роль микроорганизмов в накоплении сероводорода, аммиака и азота в глубинах Черного моря.— Природа, № 6.
- Красс А. Е., Рукина Е. А. 1949а. Микробиология Черного моря.— Микробиология, т. 18, вып. 2.
- Красс А. Е., Рукина Е. А. 1949б. О происхождении сероводорода в Черном море.— Микробиология, т. 18, вып. 4.
- Красс А. Е., Рукина Е. А. 1949в. Восстановительные и окислительные процессы в сероводородной области Черного моря.— Микробиология, т. 18, вып. 5.
- Лебединцев А. А. 1892. Предварительный отчет о химическом исследовании Черного и Азовского морей летом 1891 г.— Зап. Новоросс. о-ва естествоисп., т. 16, вып. 2.
- Лебединцев А. А. 1894. Отчет о научной поездке по Черному морю на военном транспорте «Ингул» в 1893 г.— Зап. Новоросс. о-ва естествоисп., т. 18.
- Лукашев Ю. Ф. 1972. О содержании органического азота в воде Черного моря.— Тезисы докладов на VI Всесоюзной конференции по химии моря. М., изд. Океанограф. Ком. АН СССР.
- Любимова Е. М. 1959. Вертикальное распределение органического фосфора в воде Черного моря.— Труды Морск. гидрофизич. ин-та АН СССР, т. 16.
- Макаров С. О. 1885. О водообмене между Черным морем и Средиземным морем.— Зап. Акад. наук, т. 51, Приложение № 6.
- Маятский С. М. 1940. Материалы по экологии населения пелагиали Черного моря.— Труды Новоросс. биол. станции, т. 2, вып. 3.
- Никитин В. Н. 1926. Вертикальное распределение планктона в Черном море.— Труды Особ. зоол. лабор. и Севаст. биол. станции АН СССР, т. 2, № 9.
- Никитин В. Н. 1938. Нижняя граница донной фауны и ее распространение в Черном море.— Докл. АН СССР, т. 21, № 1.
- Никитин В. Н. 1945. Распределение биомассы планктона в Черном море.— Докл. АН СССР, т. 47, № 7.
- Никитин В. Н. 1949. Основные закономерности распределения жизни в Черном море.— Труды Ин-та океанологии АН СССР, т. 3.
- Никитин М. В. 1931. Определение солености по хлору в воде Черного моря.— Зап. по гидрогр., т. 66.
- Потеряев Е. А. 1936. Санитарно-биологические исследования на Черном море.— Труды Новоросс. биол. станции им. В. М. Арнольда, вып. 1.
- Потеряев Е. А. 1938. Окисляемость и биохимическая потребность в кислороде воды в Черном море.— Труды Новоросс. биол. станции, т. 2, вып. 2.
- Скворцов Е. Ф., Никитин В. Н. 1924. Гидрологический разрез Черного моря, произведенный в феврале 1923 г. на гидрографическом судне «Ингул».— Зап. по гидрогр., т. 48.
- Скопинцев Б. А. 1948. Органическое вещество в морских водах (сводка).— Труды Гос. океанограф. ин-та, вып. 10(22).
- Скопинцев Б. А. 1950. Органическое вещество в природных водах.— Труды Гос. океанограф. ин-та, вып. 17(29).
- Скопинцев Б. А., Карпов А. В. 1966. Органический фосфор в водах Атлантического океана, Средиземного и Черного морей.— В сб.: Химические процессы в морях и океанах. М., «Наука».
- Страхов Н. М. 1938. Историческая геология. М., Изд-во АН СССР.
- Страхов Н. М. 1947. К познанию закономерностей и механизма морской седиментации в Черном море.— Изв. АН СССР, Серия геол., № 2.

- Трофимов А. В. 1936. Фотометрическое изучение дифениламиновой реакции для определения малых количеств нитратов в воде.— *Ж. прикл. химии*, 9, № 4.
- Черкинский С. Н., Купер А. И. 1949. Санитарные условия спуска сернистых сточных вод в водоемы.— Санитарная охрана водоемов от загрязнения промышленными сточными водами. Вып. 1. М., Медгиз.
- Чигирин Н. И. 1927. Концентрация водородных ионов в Черном море.— Докл. АН СССР, т. 18.
- Чигирин Н. И. 1930а. Концентрация водородных ионов, щелочность и свободная углекислота в Черном море.— Труды 2-го Всесоюзного гидрологического съезда в 1928 г. Л., Изд-во АН СССР.
- Чигирин Н. И. 1930б. Распределение кислорода в Черном море.— Труды 2-го Всесоюзного гидрологического съезда в 1928 г. Л., Изд-во АН СССР.
- Чигирин Н. И. 1930в. Азот и его соединения.— Труды Севаст. биол. станции АН СССР, т. 2.
- Чигирин Н. И. 1930г. Фосфор в воде Черного моря.— Труды Севаст. биол. станции АН СССР, т. 2.
- Шпидлер И. Б., Врангель Ф. Ф. 1899. Материалы по гидрологии Черного и Азовского морей, собранные в экспедициях 1890—1891 гг.— *Зап. по гидрогр.*, т. 20.
- Щукарев С. А., Кареева-Тузулахова Е. М. 1930. Окисление сульфида и гидросульфида натрия.— *Ж. общ. химии*, т. 1, вып. 8-9.
- Якубова Л. Н. 1948. Особенности биологии прибосфорского участка Черного моря.— Труды Севаст. биол. станции АН СССР, т. 6.
- Buch K. 1937. Die kolorimetrische Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration im Meerwasser.— *Conseil perman. intern. explorat. mer. Rapp. et Proc. Verb.*, v. 103.
- Clarke F. M. 1924. The data of geochemistry. Washington.
- Goebel J. 1837. Reise in die Steppen des südlichen Russlands. Dorpat.
- Dittmar W. 1884. Challenger's Reports Physics and Chemistry, v. 1.
- Deuser W. G. 1971. Organic carbon budget of the Black Sea.— *Deep-sea Res.*, v. 18.
- Lebedinzeff A. 1893. Chemische Untersuchung des Schwarzen und Azowschen Meeres in den Jahren 1891—1892.— *Ann. Hydrogr.*, Bd 21.
- Magnagi G. B. 1892. Di alcuna esperienze eseguite negli stretti dei Dardanelli e del Bosforo.— *Atti primo Congr. geogr. ital.*, Genoa, v. 2, pt. 1.
- Möller L. 1928. Alfred Merz's hydrographische Beobachtungen in Bosphorus und Dardanellen.— *Veröff. Inst. Meereskunde Berlin*, N. F., H. 18.
- Neumann G. 1943. Über den Aufbau und die Frage der Tiefzirkulation des Schwarzen Meeres.— *Ann. Hydrogr.*, H. I, IV—VI.
- Redfield O. C. 1942. The processes determining the concentration of oxygen, phosphate and other organic derivatives within the depth of the Atlantic Ocean.— *Paper Phys. Oceanogr. and Meteorol.*, v. 9, N 2.
- Rose C. 1842. Reise nach dem Ural, Altai und dem Kaspischen Meere. Berlin.
- Schokalsky J., Nikitine B. 1927. L'oceanographie de la mer Noire d'après les explorations hydrographiques russes.— *Ann. geogr.*, N 203.
- Schokalsky J. 1928. L'expédition oceanographique de la mer Noire.— *C. r. Acad. sci.*, v. 186.
- Sörensen S. P. L. 1902. Bestimmung des Chlors und Salzgehaltes.— *Wiss. Meeresuntersuch.*, Abt. Kiel., Bd 5, N 7.
- Ulyoyt Ph., Ilgaz O. 1946. The hydrography of the Bosphorus. An introduction.— *Geogr. Rev.*, v. 36, N 1.

ОСНОВНЫЕ ЧЕРТЫ ХИМИИ ТИХОГО ОКЕАНА

Совместно с В. Н. Иваненковым, А. Н. Гусаровой,
В. В. Сапожниковым, А. М. Черняковой

Тихий океан, т. 3. Химия Тихого океана. М.,
«Наука», 1966, стр. 335—341

Нашему знаменитому ученому-мореvedу адмиралу Степану Осиповичу Макарову (1894) принадлежит замечательная по глубине мысль: «Обобщение никогда не преждевременно — оно может быть основано на большом числе наблюдений или на малом, иметь более прочный фундамент или менее, но оно всегда полезно для обзора и проверки уже сделанного для того, чтобы правильно наметить ход дальнейших наблюдений».

Весьма и весьма не преждевременным является такое обобщение, подведение итогов в знании химии Мирового океана, в частности и для Тихого океана. Последний составляет 49% акватории и 53% массы воды Мирового океана. По глубокководности он занимает также первое место. Не менее репрезентативен Тихий океан и по своим химическим показателям.

В отношении основного солевого состава (Na, Mg, Ca, K, Sr, Cl, SO₄, HCO₃, Br, F, H₃BO₃) Тихий океан, судя по последним данным, сколько-нибудь существенно не отличается от остальных океанов, за исключением содержания карбоната кальция. Последний, участвуя в биологических циклах, в заметных количествах уходит из трофогенного слоя и переносится с остатками организмов в глубинные воды.

Хорошо выраженное постоянство основного солевого состава вод Тихого океана и сходство его с солевым составом других океанов не нарушается резким различием в величинах речного стока и поверхности дренируемой суши на единицу акватории океана. Поверхность дренируемой суши по отношению к поверхности океана составляет, по Львовичу (1945), для Атлантического океана 68,5; для Индийского — 26,3; для Арктического — 43,9 и для Тихого — лишь 11%. Однако запас солей в Мировом океане превосходит годовой их вынос с речным стоком приблизительно в 20 миллионов раз, поэтому влияние неравномерного распределения речного стока по океанам, принимая во внимание водообмен между ними, оказывается в общем ничтожно малым. Возможны лишь небольшие узлокальные различия в районе местного стока рек.

Наиболее характерным показателем происходящих в океане химических процессов является содержание и изменчивость биогенных элементов (C, N, P, Si) и величин биогидрохимических факторов (pH, Alk). В этом отношении Мировой океан обнаруживает замечательную закономерность: содержание биогенных

элементов, начиная от наименьших концентраций в водах северной части Атлантического океана, планомерно увеличивается к антарктическим водам и далее от юга Тихого океана к его крайней северной части — дуге Алеутских островов. Такое постепенное увеличение содержания фосфатов и кремния (*мкг-ат/л*) хорошо иллюстрируется следующими средними концентрациями по трем океанам:

	Атлантический	Индийский	Тихий
Фосфатный фосфор	1,8	2,2	2,5
Кремний растворенный	30	60	90

В экваториальной части трех океанов наибольшее количество общего органического фосфора обнаружено в Атлантическом океане (*0,61 мкг-ат/л*), а в Индийском и Тихом океанах оно почти одинаково (*0,16* и *0,23 мкг-ат/л*).

В Тихом океане содержание биогенных элементов постепенно увеличивается с юга на север. Концентрация фосфатов в слое максимума достигает *3,4—3,5 мкг-ат/л*, в северо-восточной части океана — более *3,5 мкг-ат/л*. Это наибольшие концентрации в Мировом океане.

В полярных районах северного полушария концентрация фосфатов в поверхностном слое Атлантического океана равна $\sim 0,8—1,0$ *мкг-ат/л*, а в Тихом океане *2,0—2,5 мкг-ат/л*. Если же рассматривать не только поверхностный слой, а сравнить концентрацию фосфатов на средних и больших глубинах, то разница еще более разительна. В Атлантическом океане на глубинах *2000—3000 м* концентрация фосфатов составляет *1,1*, а в Тихом океане *3,0—3,4 мкг-ат/л*. Средневзвешенные величины по всей вертикали в Атлантическом океане — *1*, а в Тихом — *3 мкг-ат/л*.

Распределение кремния в Мировом океане от Атлантического к Тихому характеризуется следующими данными (средние концентрации кремния на глубинах от *0* до *3000 м*, *мкг-ат/л*):

	Атлантический	Индийский	Тихий
50—40° с. ш.	10	—	130
40—20° с. ш.	15	—	120
20—0° с. ш.	20	90	100
0—20° ю. ш.	22	70	80
20—40° ю. ш.	35	50	60
40—60° ю. ш.	45	45	60

Южнее *60° ю. ш.* средние концентрации кремния в трех океанах имеют приблизительно одну и ту же величину — около *100 мкг-ат/л*. Таким образом, в тихоокеанской половине Мирового океана заканчивается глобальный процесс интенсивного накопления питательных солей в Мировом океане.

В Тихом океане с его максимальными глубинами с наибольшей полнотой завершаются процессы регенерации биогенных элементов, ассимилируемых в первичном процессе созидания органического вещества. В тропических пелагических районах Тихого океана регенерируется до 99,99% углерода первичной продукции и только около 0,01% выходит из круга фотосинтез — регенерация и переходит в донные отложения. Здесь процессы фотосинтеза и регенерации биогенных элементов текут в почти замкнутом круге в самой водной толще.

Распределение растворенного кислорода в глубинных водах указывает на постепенное уменьшение его содержания от Атлантического океана к Тихому. Среднее содержание кислорода на экваторе на глубине 4000 м характеризуется следующими цифрами:

	O ₂ , мг-ат/л	Насыщение, %
Атлантический	0,47	72
Индийский	0,34—0,35	51—53
Тихий	0,33	50

В пределах Тихого океана глубинные воды обнаруживают ясно выраженное понижение концентрации растворенного кислорода от юга к северу. Величины дефицита кислорода в северной части Тихого океана достигают 6,0—6,5 мл/л. Области промежуточного кислородного минимума в Тихом океане также выражены наиболее отчетливо — почти до абсолютного исчезновения кислорода.

Уменьшение растворенного кислорода в промежуточном слое и глубинных водах Тихого океана хорошо коррелирует с общим увеличением в нем содержания биогенных элементов. Характер же распределения биогенных элементов в Тихом океане и, в частности, наличие максимальных концентраций их в северной части океана и в восточных районах является результатом динамического равновесия — процессы накопления биогенных элементов уравниваются действием адвекции и турбулентной диффузии.

В Тихом же океане наиболее сильно представлены процессы перехода карбонатов из верхнего слоя в глубинные воды, проявляющиеся в возрастании в них щелочно-хлорного коэффициента Alk/Cl до максимальных величин. Последний в поверхностных водах увеличивается от 0,120 (в южной части Атлантического океана) до 0,120—0,121 (в южной части Индийского океана) и до 0,121—0,123 (в южной части Тихого океана). В придонных водах нарастание щелочно-хлорного коэффициента в южной части трех океанов выражено слабее, соответственно 0,126—0,127 в Атлантике и 0,127—0,128 в Индийском и Тихом океанах. В более

северных районах Тихого океана щелочно-хлорный коэффициент придонных вод увеличивается до 0,130.

С большим количеством растворенных карбонатов в глубинных водах Тихого океана связана значительно меньшая карбонатность тихоокеанских осадков по сравнению с атлантическими на одинаковых глубинах. Это явление обусловлено увеличением содержания свободной CO_2 в глубинных водах от Атлантического океана к Тихому, как это видно из следующих данных для горизонта 4000 м на экваторе:

	Атлантический	Индийский	Тихий
P_{CO_2} (10^{-4} атм)	3,5	5	5,5
pH _B	8,10	7,95	7,95

В пределах же самого Тихого океана это повышение свободной CO_2 с юга на север (на глубине 4000 м) иллюстрируется следующими цифрами¹:

	65° ю. ш.	65° с. ш.
P_{CO_2} (10^{-4} атм)	5,5	6
pH _B	7,95	7,85

Таким образом, агрессивность вод по отношению к карбонатам возрастает от Атлантического океана к Тихому и от южной части последнего к северной. С этим и связано наибольшее распространение карбонатных осадков в Атлантическом океане и наименьшее — в Тихом. В последнем средняя карбонатность осадков в южной половине выше, чем в северной. Распространение красных глин — наименее карбонатных осадков — минимально в Атлантическом океане и максимально в Тихом, причем в последнем они представлены в северной части значительно больше, чем в южной.

По подсчетам Свердрупа, Джонсона и Флеминга (Sverdrup, Jonson, Fleming, 1942), содержание карбонатных осадков составляет в Атлантическом океане 67,5%, в Индийском 54,3% и в Тихом 36,2%, а красных глин соответственно 25,8; 26,3 и 49,1% от общего количества осадков каждого из океанов. С другой стороны, на долю Тихого океана приходится 68,7% общего количества красных глин, содержащихся в трех океанах, на долю Атлантического — только 15,6%.

Эти закономерности в распределении биогенных элементов, pH, щелочности и осадков для трех рассмотренных океанов указывают на то, что мы можем назвать постепенным «старением вод» в направлении от Атлантики к Тихому океану, а в последнем от южной его половины к северной. Под «старением вод» мы понимаем развитие процесса минерализации органического вещества с момента формирования данных вод в поверхностном слое,

¹ Без поправки на гидростатическое давление.— *Прим. ред.*

сопровождающееся соответственным увеличением в этих водах содержания биогенных элементов и свободной CO_2 и понижением содержания растворенного кислорода и органического вещества.

Конечно, такова только общая схема изменения свойств вод Мирового океана. В зависимости от изменения локальных характеристик — глубин, течений, биологической продуктивности в данном месте — наблюдаются местные отклонения от этой схемы.

Величины, характеризующие распределение растворенного органического вещества (в мг С/л) в водах открытых районов Тихого, Индийского и Атлантического океанов², весьма близки:

	0—200 м	200—2000 м	2000—4000 м
Тихий	1,87	1,44	1,26
Индийский	1,70	1,60	1,34
Атлантический	1,72	1,53	1,36

Как видим, для трех океанов близки не только абсолютные величины содержания органического вещества, но и близок характер его уменьшения ко дну.

Содержание органического вещества в грунтовых растворах в верхнем горизонте осадков с низким содержанием органического углерода (красные глины, фораминиферовые осадки и др.) приблизительно в 10 раз превышает содержание его в глубинных водах океана, а в восстановленных осадках — примерно в 15 раз. Вертикальное распределение органического вещества характеризуется в первом случае постепенным уменьшением и дальнейшей стабилизацией его, во втором — постепенным увеличением книзу в пределах нескольких верхних метров. По характеру вертикального распределения растворенного органического вещества осадки Тихого океана не отличаются от осадков Индийского океана.

Исследования грунтовых растворов, пропитывающих тихоокеанские донные отложения, бедные органическим веществом, показали очень слабую метаморфизацию солевого состава океанской воды в течение сотен тысяч лет. В районах же увеличенного содержания органического вещества в осадках происходит заметная перестройка солевого состава грунтовых растворов в направлении приближения их к хлоридно-щелочным водам. В грунтовых растворах открытой части Тихого океана во многих случаях ярко выражено явление понижения щелочного резерва, который иногда даже полностью исчезает.

² В Тихом океане станции располагаются в районе 20° с. ш.— 20° ю. ш., в Индийском океане — в районе от 40° с. ш. до 25° ю. ш. и в Атлантическом океане — в районе 18 — 62° с. ш.

Тихоокеанские и индоокеанские пробы воды анализировались фильтрованными (Н. Д. Старикова); атлантические — нефилтрованными (Б. А. Скопинцев).

Уменьшение щелочного резерва в грунтовых растворах пелагических осадков с очень малым содержанием органического вещества, притом очень стойкого, в красных глинах и переходных коричнево-карбонатных осадках объясняется прежде всего кислотной природой гидратированной двуокиси марганца, которая может рассматриваться как *m*-(H_2MnO_3) и *o*-(H_4MnO_4) марганцеватистая кислота. Эти кислоты могут разлагать растворимые и нерастворимые карбонаты и переводить нейтральные соли щелочных и щелочноземельных металлов в кислые, что объясняет резкое понижение щелочности иногда вплоть до полного ее исчезновения и понижение рН до <7 , а иногда до <6 . В других глубоководных океанских осадках с незначительным содержанием стойкого органического вещества понижение щелочного резерва может быть объяснено адсорбцией карбонатных и бикарбонатных ионов и ионов кальция на гидроокислах железа, марганца и алюминия (Бруевич и Кулик, 1967).

В осадках с большим содержанием органического вещества эффект уменьшения щелочности грунтовых растворов с избытком перекрывается другими процессами — восстановлением сульфатов, что при наличии свободной CO_2 приводит к образованию бикарбонатов, гидросульфидов и свободного сероводорода и, таким образом, ведет к сильному увеличению щелочного резерва. Эффект уменьшения щелочного резерва проявляется на громадных площадях пелагических районов Тихого океана.

Противоположный эффект процессу восстановления сульфатов наблюдается в осадках прибрежных районов с повышенной продукцией органического вещества и в глубоководных желобах и впадинах.

Второй особенностью процесса взаимодействия твердой и жидкой фаз осадков является изменение состава катионов в поглощающем комплексе осадков. Наиболее подробно исследовались в этом отношении осадки Тихого океана. По другим океанам мы не имеем аналогичных данных, поэтому сравнение оказалось возможным только с осадками Черного моря. Осадки Тихого океана (северо-западной и северо-восточной частей) по емкости обмена несколько уступают осадкам Черного моря благодаря большому содержанию в последних органических веществ. В поглощающем комплексе осадков Тихого океана катионы располагаются в убывающем порядке от натрия к магнию, кальцию и калию, так же как и в верхнем слое осадков Черного моря, вследствие очень большой близости соотношений ионов в водах обоих водоемов. Константы обмена поглощенных катионов осадков Тихого океана и Черного моря чрезвычайно близки, что объясняется сходством как основного солевого состава вод, так и минералогического состава пелитовой фракции, несмотря на резко различный характер осадков обоих этих водоемов.

В гидрохимических работах несколько своеобразными являются исследования искусственной радиоактивности в океане, возникшие (в связи с деятельностью человека) практически с 1954 г. Особенно интересно было изучить этот вопрос на примере Тихого океана, подвергшегося наибольшему загрязнению. Несмотря на весьма интенсивное проникновение выпавших на поверхность радиоактивных продуктов в глубь океана, уровень загрязненности поверхностного слоя Тихого океана в 1961 г. был в несколько раз выше, чем в Атлантическом и Индийском.

Усилия исследователей за истекший период были сосредоточены главным образом на накоплении фактического материала. Можно предполагать, что при выявлении основных закономерностей распределения и миграции осколочных элементов будут получены дополнительные ценные сведения о циркуляции и перемешивании вод Тихого океана.

Подведение итогов позволяет наметить и наиболее важные цели в дальнейших работах по изучению химии Тихого океана. Обычно в таких случаях принято сначала формулировать задачи исследования, а потом уже рассматривать методические работы — средство для достижения намеченных целей. В данном случае приходится идти обратным путем. Анализ обширных материалов по химии Тихого океана показал неудовлетворительность методики взятия пробы, которая не обеспечивает неизменность состава воды. Как показали специальные исследования, состав воды за время ее нахождения в батометрах Нансена претерпевает весьма заметные изменения прежде всего в отношении таких лабильных показателей, как рН, содержание кислорода, щелочность, содержание биогенных элементов. Очевидно, чем глубже вода находится в батометре, тем больше эти изменения. Последние, к сожалению, превышают, и иногда весьма значительно, методически допустимые ошибки определений. Это влечет за собой не только затруднения, но иногда и невозможность сопоставления данных различных экспедиций в одном и том же районе работ и трудность в изучении распределения тех или иных элементов на разрезе в одной и той же экспедиции. Создание и внедрение в практику дальнейших химических работ хорошо промываемых, легко обтекаемых, доступных чистке, некорродируемых батометров, гарантирующих неизменный состав воды за время ее нахождения в батометре, в настоящее время представляет главную задачу.

Во избежание сомнений в правильности результатов анализов при дальнейшей камеральной обработке материала желательно (там, где это только физически возможно) проведение двойных определений. При обработке отечественных и иностранных аналитических данных по Тихому океану такие сомнения, к сожалению, возникали весьма нередко.

Наряду с этим необходимо дальнейшее улучшение методики лабораторных работ — ее уточнение и облегчение.

Основной задачей изучения химии Тихого океана является дальнейшее углубление теоретических геохимических исследований и распространение их на новые группы родственных элементов и их изотопы. Важной задачей является переход к количественному изучению химических равновесий и разработка основ химического баланса, внешнего и внутреннего (в пределах водной толщи океана).

Для этого необходимы работы по изучению химического обмена между океаном и его ложем, между поверхностью океана и атмосферой, по изучению химического состава речного стока с суши в океан, роли эолового и вулканического приноса. К настоящему времени больше всего исследованы химические процессы в водной толще и грунтовых растворах. Рассмотрение обмена между этими двумя сферами еще едва намечено и требует специальных работ. Для выявления закономерностей химического обмена океан—атмосфера может быть использован ряд литературных работ, особенно в отношении обмена CO_2 . Необходимо увеличить объем этих исследований, особенно в направлении расширения числа изучаемых элементов обмена.

Вопрос комплексного изучения континентального стока в океан уже неоднократно рассматривался международными океанографическими организациями. Было намечено исследование химического стока 65 крупнейших рек мира.

Изучение химических процессов в гидросфере должно быть продолжено, усилено и ему должен быть придан количественный характер. Прежде всего это относится к биогенным элементам, наиболее лабильным компонентам солевого состава и органическому веществу. В связи с этим необходимо усилить работы по увязке биохимического потребления кислорода глубинных вод с их возрастом и скоростями течения.

Влияние вулканического приноса (подводного и надводного) в последнее время уже было предметом внимания геологов. Известный скептицизм в отношении ценности исследований влияния вулканизма на химию океанских вод обычно основывается на незначительности изменения их химического состава в районах проявления вулканизма и его пространственной ограниченности. При этом, однако, не учитывается геологическая длительность этих воздействий. Широкое развитие вулканизма в Тихом океане делает постановку этих работ в этом районе особенно актуальной.

Что касается частных направлений в изучении химии океана, то они уже были освещены в печати. По мере развития химико-океанографических работ на Тихом океане, естественно, должен повышаться и практический выход прежде всего в направлении

потребностей рыбного хозяйства, добычи полезных ископаемых, транспорта (последнее преимущественно путем постановки гидрологических и гидролого-гидрохимических работ). Основа повышения рыбного промысла — изучение наиболее продуктивных районов океана — является в одинаковой степени предметом биологических и гидрохимических исследований, которые успешно развиваются и должны быть продолжены и расширены.

ЛИТЕРАТУРА

- Бруевич С. В., Кулик Е. З.* 1967. О причинах понижения щелочного резерва грунтовых растворов глубоководных океанских осадков.— *Геохимия*, № 6.
- Львович М. И.* 1945. Элементы водного режима рек Земного шара.— *Труды научно-исследовательских учреждений ГУГМС СССР*, сер. 4(10).
- Макаров С. О.* 1894. «Витязь» и Тихий океан, т. 1. СПб., стр. 6.
- Sverdrup H. U., Johnson M. W., Fleming R. H.* 1942. *The oceans, their physics, chemistry and general biology.* New York.

III. БИОГИДРОХИМИЯ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОДУКЦИИ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В МОРЕ

Сб. «Академику В. И. Вернадскому к пятидесятилетию научной и педагогической деятельности».
М., Изд-во АН СССР, 1936, стр. 281—300

Основной первичной формой накопления органического вещества в море является фитопланктон, определение продукции которого представляет поэтому исключительное значение как для биологии, так для геохимии и гидрохимии моря.

Вследствие мешкотности прямого определения продукции и биомассы фитопланктона путем непосредственного подсчета числа организмов большое значение приобретают косвенные — химические методы определения, основанные на изменении химического состава воды при размножении фитопланктона¹.

Следует указать, что еще до настоящего времени в вопросе химического определения «продуктивности» моря нет той ясности, которая уже установилась в этом отношении в гидробиологии в учении о производительности водоемов. В химических работах, посвященных подсчету биологической производительности моря, обычно смешиваются два разных понятия — биомасса фитопланктона и продукция его за определенный промежуток времени. Условимся согласно принятой Зенкевичем (1931) терминологии понимать под биомассой количество органического вещества в живых организмах в данный определенный момент и под продукцией — количество живого вещества, воспроизводимое в течение определенного отрезка времени.

При этом под продукцией фитопланктона за определенный промежуток времени мы в настоящей работе подразумеваем не простой прирост биомассы, но сумму генераций, образовавшихся и отмиравших в течение данного периода времени.

Величина эта количественно будет, очевидно, совершенно другого порядка, чем разность величин биомассы в конце и начале рассматриваемого периода.

¹ С 50-х годов чрезвычайно широкое распространение получил высокочувствительный радиоуглеродный метод определения первичной продукции. Однако благодаря некоторым методическим недостаткам определенная этим методом величина первичной продукции занижена примерно в 1,5—2 раза. Поэтому прямые химические методы оценки первичной продукции должны получить дальнейшее развитие. — *Прим. ред.*

Таким образом, понятие «биомасса» имеет статический характер, понятие «продукция» — динамический. Биомасса фитопланктона в море определялась рядом авторов — Аткинсом (Atkins, 1926), Муром (Moore, 1915) в Ирландском море, Крепсом и Вержбинской (Kreps, Verjbinskja, 1932) в Баренцевом море, Купером (Cooper, 1933) в Ла-Манше и Зейвелем (Seiwel, 1935) в тропической Атлантике. Все указанные авторы именуют определяемую ими величину или «урожаем» (crop), или продукцией.

Методы перечисленных авторов основаны на определении разности содержания каких-либо биогенных элементов до начала вегетативного периода (зимы) и в конце его — обычно в конце лета. Для вычисления служили определения углерода (через рН — Аткинс, Мур, Купер), фосфора (Аткинс, отчасти Зейвель, Крепс и Вержбинская, Купер), кремния (Купер) и азота нитратов (Купер).

Купер вычислил «урожай» фитопланктона в воде Ла-Манша рядом методов и получил весьма удовлетворительные совпадения. Однако все определения указанных авторов относились в действительности не к «продукции» фитопланктона за вегетативный период, которая по величине во много раз больше, но к условному приросту биомассы фитопланктона, который может образоваться из данных биогенных элементов, если бы одновременно с созданием этой биомассы она не потреблялась зоопланктоном и не отмирала, становясь добычей бактериальной микрофлоры.

Условный прирост биомассы фитопланктона близок к приросту массы органического вещества моря за период вегетации — поправка должна быть сделана лишь на распад органического вещества вне трофогенного слоя. В тех случаях, когда содержание биогенных элементов в течение года почти постоянно (тропики), условный прирост биомассы фитопланктона равен нулю, и масса органического вещества моря является величиной постоянной. Это показывает, что и условный прирост биомассы фитопланктона (у.п.б.ф.) не является непосредственным мерилем абсолютной величины биомассы фитопланктона, за исключением тех случаев, когда прирост биомассы становится близким к самой биомассе фитопланктона.

Несколько особняком стоят определения «урожая» фитопланктона по величине кислорода. Последнее было произведено совершенно различным путем Купером и Зейвелем. Купер при сезонных определениях суммы общей углекислоты и растворенного кислорода и количества кислорода, теряющегося в атмосферу при летнем нагревании воды, обогащенной зимой растворенным кислородом, вычислял количество кислорода, отдаваемого летом в атмосферу и происходящего за счет фотосинтеза.

Зейвель, работавший в западной, тропической части Северной Атлантики, определял общее потребление кислорода в слое, обед-

ненным кислородом, приблизительно от 200 до 1400 м выше поверхности. Подача кислорода в этот обедненный слой из верхнего и нижнего богатых кислородом слоев составляла, по его данным, $\sim 52 \text{ см}^3$ кислорода на 1 см^2 поверхности в год. Относя это поступление кислорода на окисление ежегодно образующегося в фотосинтетическом слое органического вещества, Зейвель (Seiwell, 1934 и 1935) вычислял отсюда годовую продукцию органического вещества.

Помимо определения у.п.б.ф., большой интерес представляет определение истинной продукции фитопланктона в море, т. е. веса суммы поколений фитопланктона, образовавшихся в последовательные промежутки времени в значительной степени из одних и тех же атомов биогенных элементов. Делением продукции на биомассу мы получаем величину, характеризующую интенсивность прохождения химических элементов через стадию живого вещества. Из этих соображений эта величина была нами названа «оборачиваемостью» фитопланктона. Зенкевичем (1931) эта величина названа «Р/В-коэффициентом». Последний термин нашел уже значительное распространение.

Первым исследователем, разработавшим химический метод определения *продукции* фитопланктона, был Пюттер (Pütter, 1924), давший в своей замечательной работе методику химического определения фитопланктона и наметивший дальнейшие пути исследования. Методика Пюттера заключалась в выдерживании на свету и в темноте проб морской воды и определении в первом случае прироста растворенного кислорода, являющегося избытком биологической продукции кислорода над его потреблением, и во втором случае потребления кислорода фитопланктоном и бактериями. Сумма этих определений дает полную истинную величину фотосинтетической продукции кислорода и, следовательно, меру синтеза органического вещества. Методикой Пюттера с некоторыми изменениями пользовался Гран (Gran, 1927, 1929), определивший продукцию фитопланктона Норвежского моря и его фиордов, и у нас Ширшов (1934), произведший наблюдения в экспедиции «Челюскина» в Карском, Восточно-Сибирском и Чукотском морях.

Нами в океанографических работах в Каспийском море был применен метод определения продукции фитопланктона по наблюдениям над суточным ходом растворенного кислорода и рН *в самом море*. Разница между послеполуденным максимумом и предрассветным ночным минимумом кислорода и рН является мерой продукции фитопланктона. Согласно Пюттеру и Верещагину (1927), детально занимавшемуся суточным ходом кислорода в пресных водоемах, дневное возрастание кислорода представляет избыток фотосинтетической продукции кислорода над его биохимическим потреблением. В первом грубом приближении ве-

Таблица 1

Колебания растворенного кислорода $\Delta O_2(\max)$ в морской, озерной и речной воде на поверхности

Водоем	$\Delta O_2(\max)$, см ³ /л	Литература
Южный Каспий	0,32–0,34	Бруевич (1936, 1937)
Северный Каспий	0,11–0,52	Бруевич, Иванов (1937)
Залив Мертвый Култук	1,54	Бруевич, Федосов (1937)
Атлантический океан	0,39	Бруевич, Городецкая (1937)
Гибралтар	0,09	Jacobsen (1912)
Западная часть Средиземного моря	0,17	Jacobsen (1912) Jacobsen (1912)
Байкал (открытая часть)	0,07–0,85	Верещагин (1927)
р. Ока	0,71–1,78	} Бруевич, Варфоломеева, } Скопинцев (1933)
Устье р. Москвы	1,19	
р. Клязьма	0,73–1,29	Бруевич

личина максимум минус минимум кислорода [$\Delta O_2(\max)$] может быть непосредственно пересчитана на продукцию фитопланктона.

В табл. 1 мы приводим для ориентировки эти величины $\Delta O_2(\max)$ для некоторых морей, озер и рек.

Однако одна величина превышения дневного максимума кислорода над утренним минимумом еще не определяет истинной суточной продукции кислорода, так как дневной максимум является результатом двух противоположных процессов — фотосинтеза и потребления кислорода. Точный расчет величины продукции кислорода может быть сделан только при наличии надежных данных по потреблению кислорода за день.

Но при отсутствии специальных определений потребления кислорода последнее может быть определено из величин суточного хода кислорода в водоеме. Разница между содержанием кислорода после заката солнца и перед восходом, деленная на продолжительность ночи в часах, дает с некоторым приближением среднечасовое потребление кислорода.

Если обозначим убыль кислорода за ночь через $\Delta O_2(n)$ и продолжительность дня в часах через n , то потребление кислорода за сутки выразится величиной

$$C_{O_2} = \Delta O_2(n) \frac{24}{24 - n}.$$

В условиях равновесия между дневной продукцией кислорода и суточным потреблением его величина суточного потребления

кислорода S_{O_2} равна дневной продукции кислорода P_{O_2} . Таков метод определения суточной продукции кислорода, предложенный Пюттером². Этот способ расчета является в условиях равенства продукции и потребления кислорода логически вполне безупречным. Однако вследствие некоторого перемещения водных масс, суточный ход кислорода в море обнаруживает иногда известные неравномерности. Поскольку $\Delta O_2(n)$ является малой величиной, влияние отступления от нормального суточного хода кислорода на эту величину является значительным. В ряде случаев вычисленная таким образом полная дневная продукция кислорода оказывается ниже разницы между послеполуденным максимумом³ содержания растворенного кислорода в воде и ночным (около восхода солнца) минимумом. Разница двух последних величин $\Delta O_2(\max)$, представляющая избыток продукции кислорода над его потреблением за время от восхода солнца до послеполуденного максимума, несомненно, должна быть ниже полной дневной продукции кислорода.

Погрешности, связанные с применением абсолютной величины $\Delta O_2(n)$, заставляют связать вычисление продукции кислорода с большей и более точно определяемой величиной $\Delta O_2(\max)$. Полная продукция кислорода от восхода солнца до послеполуденного максимума, очевидно, равна сумме $\Delta O_2(\max)$ и потребления кислорода от восхода солнца до послеполуденного максимума. Последнее слагаемое может быть представлено в виде

$$k \cdot \Delta O_2(n) \frac{n}{24 - n},$$

где k равно отношению продолжительности времени от восхода до послеполуденного максимума к продолжительности дня в часах n . В среднем $k=0,7$. Если бы продукция кислорода от послеполуденного максимума до захода солнца оставалась постоянной, то k было бы равно единице.

Однако уменьшение содержания кислорода в воде после послеполуденного максимума ясно указывает на то, что часовая продукция кислорода становится меньше часового потребления кислорода.

Считая, что часовая скорость истинной продукции кислорода за время от послеполуденного максимума до захода солнца равна половине средней часовой продукции кислорода до послеполуденного максимума, коэффициент k принимаем равным 0,85. Таким

² Пюттер основывал расчеты на приросте кислорода за день. Но в условиях равенства продукции и потребления кислорода дневной прирост содержания растворенного кислорода в воде равен его убыли за ночь.

³ Следует оговориться об условности этого термина. «Послеполуденный максимум» содержания растворенного кислорода падает на время от 12 до 18 час., в среднем на 15 час. (Бруевич и др., 1933; Верецагин, 1927).

Продукция фитопланктона (мг глюкозы/л), рассчитанная по суточным колебаниям кислорода

Номер станции	Дата	Координаты		Глубина, м	Горизонт, м	Продолжительность дня, часы	$\Delta O_2(24h)^*$, мг/л	ΔO_2 (max), мг/л	ΔO_2 (н), мг/л	Продукция фитопланктона за день	
		с.ш.	в.д.							O_2 , мг/л	глюкоза, мг/л
Северный Каспий											
К 14	30-31/VIII 1934 г.	45°20'	48°13'	2,5	0	13,4	+0,29	0,38	0,16	0,55	0,74
Оп. 4	11-12/IX 1934 г.	45°20'	48°13'	2,5	2,3	13,4	+0,47	(0,48?)	-	(0,77?)	(1,03?)
		44°52'	47°48'	6,0	0	12,7	+0,36	0,27	0,16	0,42	0,56
Оп. 10	23-24/IX 1934 г.	44°52'	47°48'	6,0	5,5	12,7	+0,25	0,47	0,21	0,67	0,90
		45°53'	49°43'	5,5	0	12,0	-0,14	0,21	0,11	0,30	0,40
Оп. 26	4-5/X 1934 г.	45°53'	49°43'	5,5	5	12,0	+0,26	0,25	-	(0,40)	(0,54)
		44°56'	49°35'	9,5	0	11,6	-	0,11	0,04	0,14	0,19
Кх 49	6-7/IX 1934 г.	44°56'	49°35'	9,5	9,5	11,6	-	0,27	0,20	0,43	0,58
		45°35'	50°40'	9	0	13,1	-	0,52	0,52	1,05	1,42
35	28-29/VIII 1934 г.	45°35'	50°40'	9	8	13,1	-	0,49	-	(0,79)	(1,06)
		45°17'	53°37'8	1,6	0	13,5	-	1,54	1,07	2,71	3,65
		45°17'	53°37'8	1,6	1,4	13,5	-	1,49	0,87	2,42	3,25
Южный Каспий											
1С 56	15-16/VIII 1933 г.	38°59'	52°01'5	86	0	13,7	-	0,34	0,20	0,56	0,75
		38°59'	52°01'5	86	10	13,7	-	0,20	0,09	0,30	0,40
		38°59'	52°01'5	86	25	13,7	-	1,12	(0,67?)	(1,88?)	(2,50?)
		38°59'	52°01'5	86	50	13,7	-	0,22	-	(0,35)	(0,47)
2С 12	12-21/II 1934 г.	38°56'	51°25'6	48	0	11,0	+0,14	0,32	(0,25?)	(0,57?)	(0,76?)
		38°56'	51°25'6	48	10	11,0	+0,13	0,10	(0,20?)	(0,24?)	(0,32?)
		38°56'	51°25'6	48	25	11,0	-	0,14	-	(0,22)	(0,30)
П 23	9-10/IX 1934 г.	39°00'	52°06'6	85	25	12,7	-	0,85	-	(1,36)	(1,82)

* $\Delta O_2(24h)$ обозначает приращение кислорода на данной станции за 24 часа, отвечающее избытку фотосинтетической продукции кислорода над потреблением кислорода в течение суток.

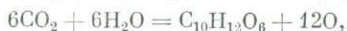
образом, полная дневная продукция кислорода P_{O_2} приближенно выразится следующим образом:

$$P_{O_2} = \Delta O_2(\max) + 0,85 \cdot \Delta O_2(\text{н.}) \frac{n}{24 - n}.$$

Вычисление дневной продукции кислорода требует знания величины $\Delta O_2(\text{н.})$. Если последняя величина вследствие незакономерно колеблющихся величин содержания кислорода в ночное время не может быть определена, то P_{O_2} может быть определено при использовании средних соотношений между P_{O_2} и $\Delta O_2(\max)$. Соотношение это в среднем для 14 определений суточного хода кислорода на различных станциях и горизонтах Каспийского моря равно 1,6.

Ниже мы приводим расчет продукции фотопланктона в Каспийском море, основанный на наших определениях суточного хода кислорода в экспедициях 1933 и 1934 гг. (табл. 2).

Величины P_{O_2} на горизонтах и станциях, где $\Delta O_2(\text{н.})$ не могло быть определено, вычислены из соотношения $P_{O_2} = \Delta O_2(\max) \cdot 1,6$. Эти величины в табл. 2 в графе продуктивности даны в скобках. В скобках с вопросительным знаком даны продуктивности, при определении которых величина $\Delta O_2(\text{н.})$ была сомнительна. При переводе продукции кислорода в глюкозу принималось, согласно реакции фотосинтеза,



что 1 мг O_2 отвечает 0,938, или округленно, 0,94 мг глюкозы и 1 см³ O_2 отвечает 0,34 мг глюкозы.

Как видим из табл. 2, наибольшая продукция на Каспийском море найдена на ст. 35 в Мертвом Култуке: 3,65—3,25 мг глюкозы на литр. Однако эта высокая продукция кислорода в значительной части может относиться помимо фитопланктона также к продукции кислорода донными водорослями, обильно покрывающими дно Мертвого Култука. На Северном Каспии, в его западной части на ст. К14, Оп.4, Оп.10 и Оп.26 ясно видно сильное снижение продукции кислорода от конца августа к началу октября. На поверхности продукции глюкозы представлены величинами 0,74; 0,56; 0,40 и 0,19 мг/л. Продукция в октябре уменьшена по сравнению с августом в 4 раза. Довольно высокая продукция (1,42—1,06 мг глюкозы на литр) найдена в начале сентября в южной части Уральской бороздины на ст. Кх 49. Судя по относительно повышенным величинам рН и O_2 , эта повышенная продукция, вероятно, может быть связана с влиянием волжского стока от района Синего Морца.

Продукция в Южном Каспии на ст. 56 к западу от о-ва Огурчинского в середине августа 1933 г. в слое 0—10 м была невелика — приблизительно того же порядка, что и продукция в Север-

ном Каспии в сентябре — октябре 1934 г. Весьма высокие величины продукции на Южном Каспии к западу от о-ва Огурчинского были найдены на горизонте 25 м: в августе 1933 г. — 2,50 мг/л и в сентябре 1934 г. — 1,82 мг/л. Зимняя продукция на той же станции (2С 12) на 0 м была найдена приблизительно того же порядка, что и летняя — 0,76 мг/л. Продукция же на 10 и 25 м оказалась значительно ниже летней: 0,32—0,30 мг глюкозы на литр.

Таблица 3

Определение однодневной продукции фитопланктона в море методом Пюттера

Исследователь	Время	Море	Глубина, м	Продукция	
				О ₂ , мг/л	глюкоза, мг/л
Пюттер (Pütter, 1924)	Зима 1922/23 г.	Балтийское море, Кильская гавань	0	0,85 *	1,14
	Лето 1923 г.	То же	0	1,70	2,28
	Февраль 1907 г.	Средиземное море, Неаполь	0	0,53	0,71
	Август 1908 г.	То же	0	0,70	0,94
	Зима 1906/07 г.	Атлантический океан, тропики	25	0,98—1,89	1,32—2,54
Гран (Gran, 1929)	Март 1922 г.	Береговые воды Норвежского моря			0,3
	3—28/III 1922 г.	Береговые воды близ Бергена	0—20	—	0,37 *2
Ширшов (1934)	Лето 1933 г.	Полярные моря азиатского сектора	0,5—5—10	0,4—0,5	0,54—0,67

* Данные Пюттера выражены в мг О₂/л и нами перечислены на мл О₂/л и глюкозу в мг/л.

*2 Слянки погружались в воду на 3 дня.

Большой интерес представляет сравнение этих величин с данными по другим морям (табл. 3). Продукция фитопланктона, определенная Пюттером в Неаполитанском заливе его методом экспозиции воды в склянках на свету и в темноте, оказалась того же порядка, что и продукция фитопланктона в поверхностных водах Каспийского моря. Продукция в поверхностных водах Кильской гавани была летом значительно выше, чем продукция в поверхностном слое в Каспийском море, и приблизительно того же порядка, как продукция фитопланктона на 25 м в Каспийском море.

«Продукция» в Осло-фиорде, по данным Грана, ниже продукции Каспийского моря⁴.

Определение условного прироста биомассы фитопланктона из данных гидрохимических наблюдений может быть произведено лишь для морей с достаточным сезонным ходом биогенных элементов. Применительно к имеющемуся в нашем распоряжении материалу по Каспийскому морю это может быть сделано только для Среднего Каспия, где в центральной части и особенно в северо-западной части моря сезонные изменения содержания фосфора, азота, нитратов и кремния выражены достаточно ясно.

В Южном Каспии очень малые сезонные колебания концентрации фосфора и нитратного азота, сближающие Южный Каспий с тропическими морями, делают метод определения прироста биомассы фитопланктона по сезонным разностям биогенных элементов неприменимым. Порядок прироста биомассы фитопланктона, образующегося в течение вегетационного периода, с наибольшей надежностью может быть определен там, где разность зимнего и летнего содержания биогенных элементов наибольшая. Максимальные сезонные разности содержания биогенных элементов падают на Средний Каспий в районе от 42 до 43° с. ш. по 49-му меридиану. Зимняя и летняя характеристики этого района даны в табл. 4.

Сравнение с приростом биомассы по другим морям вследствие различных условий вычисления биомассы надежнее производить по сезонным разностям в содержании биогенных элементов в единице объема.

Для Ла-Манша в слое 0—72 м за 1923—1925 гг. Аткинс оценивает потребление фосфора $\sim 13 \text{ мг/м}^3$ ($30 \text{ мг P}_2\text{O}_5/\text{м}^3$), а Купер за 1931 г. — в среднем $\sim 10 \text{ мг/м}^3$ ($19,9\text{—}26 \text{ мг P}_2\text{O}_5/\text{м}^3$). Крепс и Вержбинская (Kreps, Verjbinskaja, 1932) в своих вычислениях «урожайности» Баренцева моря в слое 0—200 м дают уменьшение концентрации фосфора за период вегетации по Кольскому меридиану от 9 до 13 мг/м^3 ($20\text{—}30 \text{ мг P}_2\text{O}_5/\text{м}^3$, без учета регенерации и без солевой поправки).

Среднее уменьшение содержания фосфора от зимы к лету в поверхностном слое как в Ла-Манше, так и в Баренцевом море по Кольскому меридиану близко к $17,5 \text{ мг/м}^3$ ($\sim 40 \text{ мг P}_2\text{O}_5/\text{м}^3$

⁴ Следует указать, что Граном продукция обычно определялась путем наблюдения прироста кислорода в склянке с водой, погруженной в море на 3 дня. Так как за это время накопление кислорода за день чередовалось с значительным уменьшением этого избытка ночью, то определение кислорода через 3 дня указывает лишь на *избыток* продукции кислорода над его потреблением. Определенная таким образом величина прироста кислорода, перечисленная на глюкозу, будет, очевидно, значительно ниже истинной продукции фитопланктона. Этим объясняется значительная разница между данными Грана, с одной стороны, и Пюттера и нашими, с другой.

Таблица 4

Наибольшие сезонные колебания содержания биогенных элементов в поверхностных водах средней части Каспийского моря

	Февраль 1934 г.	Сентябрь 1934 г.	Δ (разница)
Температура, °C	5,6	23,5	—
S, ‰	12,62	12,68	—
P, мг/м ³	9	0	9
Si, мг/м ³	525	255	270
N _{NO₃} , мг/м ³	14	0	14
CO ₂ , атм	4,86·10 ⁻⁴	4,33·10 ⁻⁴	—
ΣCO ₂ мг/м ³	149 470	142 120	7350
C, мг/м ³	—	—	2000

без солевой поправки), при уменьшении в Каспийском море в районе максимальных зимне-летних разниц ~9 мг/м³. Это показывает, что средний прирост биомассы фитопланктона в Ла-Манше и Баренцевом море приблизительно в 2 раза выше максимального прироста биомассы Среднего Каспия.

Незначительность или отсутствие колебаний биогенных элементов в Южном Каспии не позволяют провести такого подсчета для этой части моря. Сезонные колебания биогенных элементов в части Среднего Каспия, где эти колебания сильнее всего выражены, представленные в табл. 4, дают возможность вычислить максимальную величину прироста биомассы для Среднего Каспия, а также соотношение между количеством фосфора, азота, кремния и углерода, потребляемого всей массой образующегося в этом районе фитопланктона с зимы до лета. По табл. 4 соотношение потребления фосфора, азота, кремния и углерода фитопланктоном равно 9 : 14 : 270 : 2000, или 1 : 1,55 : 30 : 222. Соотношение это, представляя непосредственно состав пищевого рациона суммарного фитопланктона за большой промежуток времени, вместе с тем должно близко подходить к среднему химическому составу фитопланктона данного района. Это дает возможность по количественному соотношению потребляемых биогенных элементов судить о характере господствующего фитопланктона.

Из данных Купера (Cooper, 1933) для Ла-Манша можно определить следующую убыль биогенных элементов от зимы к лету⁵: 10 мг P/м³, 100 мг N/м³ (нитратный азот), 94 мг Si/м³ (200 мг SiO₂/м³) и 1240 мг C/м³. Это дает соотношение фосфора,

⁵ Данные Купера выражены в P₂O₅ и в SiO₂. Пересчет на элементы сделан нами.

азота, кремния и углерода 1 : 10 : 9,4 : 123. Для истинных соотношений фосфора и кремния следует ввести солевые поправки (Бруевич, Блинов, 1933; Бруевич, Краснова, 1933). Соответственные коэффициенты составляют для Каспийского моря и Ла-Манша для фосфора 1,23 и 1,35 и для кремния 1,25 и 1,66.

С учетом солевых поправок соотношения P : N : Si : C составляют для Каспийского моря 1 : 1,26 : 30 : 180 и для Ла-Манша 1 : 7,4 : 11,6 : 92.

Убыль биогенных элементов в Каспийском море по сравнению с Ла-Маншем (принимается за единицу убыль фосфора) указывает на большее потребление в Каспийском море углерода и особенно кремния и меньшее потребление азота. В отношении состава фитопланктона это может указывать на большую роль в центральной и западной части Среднего Каспия диатомового планктона по сравнению с Ла-Маншем.

Лебединцев (1913, стр. 205) дает весьма высокое содержание кремнекислоты в сухом веществе каспийского фитопланктона. Для двух наиболее свободных от зоопланктона проб (№ 11 и 12), собранных в северо-западной части Среднего Каспия, он дает цифры, средние из которых составляют следующие данные (в процентах от сухого вещества):

Органическое вещество	41,2
Зола	58,8
в том числе SiO ₂	31,5

Обе пробы состояли из диатомового планктона: одна представляла чистую культуру *Chaetoceras* с примесью ракообразных, другая — «очень обильный планктон из водорослей (*Chaetoceras*, *Actinocyclus*, *Coscinodiscus*, *Copepoda* и *Rotatoria*)». Как видим, несмотря на резкое преобладание в двух пробах фитопланктона, в основном диатомового, пробы содержали и зоопланктон.

Сводку данных химического состава диатомового планктона дает Виноградов (1935, стр. 216). Согласно этой сводке, диатомовые в среднем содержат 18,68% углерода и 3,40% азота в расчете на сухое вещество и 2,38% P₂O₅ в расчете на золу. Отсюда примерное соотношение в диатомовом планктоне фосфора, азота, кремния и углерода равно 1 : 5,6 : 24,2 : 30,6.

Для перидиней по сводке Виноградова (1935) и данным Брандта и Рабена (Brandt, Raben, 1919—1922) можно подсчитать соотношение P : N : Si : C = 1 : 8,2 : 5,4 : 4,60. Содержание кремния для перидиней, вероятно, преувеличено.

Сравнение убыли углерода в море с относительным содержанием его в морском планктоне указывает на слишком большую убыль углерода в море. Последнее, по-видимому, находится в связи с отдачей углекислоты в атмосферу в течение большей части года (распад гидрокарбонатов речного стока на CO₂, отда-

ваемую в атмосферу, и карбонаты, переходящие в донные отложения).

Данные табл. 4 дают возможность примерного расчета величины условной биомассы фитопланктона в северо-западной части Среднего Каспия. Принимая, согласно Виноградову (1953), среднее содержание сухого остатка в диатомовом планктоне 10%, содержание фосфора в диатомовых 2,38% P_2O_5 от золы и содержание кремния 31,5% SiO_2 от сухого вещества, по Лебединцеву (1913), получаем следующие величины⁶ условной биомассы:

	г сухого вещ./м ³	г сырого вещ./м ³
По фосфору	4,81	18,1
По кремнию	2,15	21,5
Среднее	2,0	20,0

Вычисление условной биомассы фитопланктона по фосфору и кремнию дает таким образом весьма близкие результаты — в среднем 2 г сухого вещества на 1 м³ воды.

Непосредственное сравнение условного прироста биомассы, вычисленного разными авторами для разных морей, не дает понятия об истинном соотношении биомасс вследствие совершенно различных допущений, делаемых каждым автором. Иногда это относится и к одному и тому же автору. Так, Купер (Cooper 1933, стр. 742 и 743), вычисляя сырой вес фитопланктона по фосфору в Ла-Манше, принимает содержание сухого вещества в планктоне равным 15% (по Аткинсу), в расчете по нитратному азоту 25%. Независимо от различных исходных допущений, данные Купера для расчета биомассы по разным элементам оказываются довольно близкими. Весьма мало для сравнения дают также величины биомассы для разных морей в расчете на единицу площади моря вследствие различной глубины продуцирующего слоя. Свободное от допущений сравнение условной биомассы Каспия с данными по другим морям дано нами выше, при разборе величин зимне-летнего снижения фосфатов в различных морях.

Для ориентировки в приводимых цифрах укажем, что Купер для Ла-Манша оценивает условную биомассу в пределах от 13,2 до 23,2 г/м³, считая на сырой вес фитопланктона. Из данных Аткинса⁷ (1400 т сырого веса на 1 км² при глубине 70 м) можно вывести цифру 20 г/м³.

Зейвель, рассчитывая для тропической части Атлантики условный прирост биомассы, называемый им продукцией, по поглощению кислорода, дает величину 695 г глюкозы на 1 м³ в год.

⁶ С учетом солевых поправок.

⁷ Содержание сухого вещества в сыром весе принято равным 15%. Солевые поправки на фосфор не введены.

При мощности фотосинтетического слоя в 50 м это отвечает приблизительно 14 г глюкозы на 1 м³. Это слишком много для биомассы и слишком мало для истинной продукции (за год).

Из данных Крепса и Вержбинской для Баренцева моря (500—800 т глюкозы на 1 км² в год при слое в 200 м) можно вывести условный прирост биомассы в 2,5—4,0 г глюкозы на 1 м³.

Величину прироста биомассы по Каспийскому морю можно сравнить с прямым весовым определением количества планктона (высушенного при 110°С), определенного Лебединцевым (1913), который дает величины планктона до 202,6 мг/м³ в сухом весе. Яшнов (1937) приводит следующие предварительные данные по сырому весу суммарного фитопланктона (в мг/м³) на различной глубине:

	0—25 м	25—50 м	50—100 м
Каспий			
Северный	288	—	—
Средний	182	122	103
Южный	145	93	49

Как видим, эти величины во много раз меньше вычисленных из химических данных величин «условного прироста биомассы». Следует указать, что определения биомассы по сетному лову, не обнимающему всего микропланктона и совершенно не включающему наннопланктон, должны быть, по-видимому, в несколько раз меньше полного истинного количества планктона. С другой стороны, и условный прирост биомассы должен быть значительно выше истинной биомассы планктона вследствие потребления фитопланктона животными организмами, отмирания, уноса в нижние слои и пр.

Значительный интерес представляет определение темпов продуцирования фитопланктона в море, его «оборачиваемости», представляющей отношение продукции к биомассе. Принимая весьма приближенно, что продукция на Среднем и Южном Каспии одинакова, беря вычисленную нами величину продукции для Южного Каспия в глюкозе 0,75 мг/л и принимая биомассу равной по Лебединцеву 0,2 г/м³, получаем «оборачиваемость» (или «Р/В-коэффициент» Зенкевича) равной 3,7 для одного дня.

Если приравнять среднюю величину биомассы условному приросту биомассы фитопланктона, определенному нами химическим путем и равному 2 г/м³ в сухом весе, то получим суточную оборачиваемость 0,37, что дает нижний предел значения оборачиваемости. Истинная величина ее, вероятно, не очень далека от величины, определенной выше (3,7)⁸.

⁸ Для Мертвого Култука в августе 1934 г. нами получена величина суточной «оборачиваемости», равная 2,8. Продукция фитопланктона определена по суточному ходу кислорода, биомасса — по данным Бенинга. Вели-

Точное определение истинной биомассы фитопланктона с учетом наннопланктона даст возможность подойти ближе к разрешению вопроса об определении «оборачиваемости» планктонного вещества в море, одного из наиболее актуальных вопросов при изучении динамики органического вещества в море.

ЛИТЕРАТУРА

- Бруевич С. В.* 1936. Гидрохимические работы на Южном Каспии в 1933 г.— В кн.: Сборник в честь 50-летия научной деятельности профессора Н. М. Книповича. М., Изд-во АН СССР.
- Бруевич С. В.* 1937. Гидрохимия Среднего и Южного Каспия.— Труды по комплексному изучению Каспийского моря, вып. 4. М.—Л., Изд-во АН СССР.
- Бруевич С. В., Блинов Л. К.* 1933. Определение кремниевой кислоты в морской воде.— Бюлл. Гос. океанограф. ин-та, № 14.
- Бруевич С. В., Варфоломеева Ф. Я., Скопинцев Б. А.* 1933. Суточные колебания гидрохимических факторов в речных водах.— Зап. Гидрол. ин-та, № 10.
- Бруевич С. В., Городецкая А. В.* 1937. Гидрохимические работы в Мертвом Култукке и Кайдаке в августе 1934 г.— Труды Каспийской комиссии АН СССР, вып. 1, ч. 1.
- Бруевич С. В., Иванов К. И.* 1937. Гидрохимия западной части Северного Каспия по работам 1934 г.— Труды I Всекасп. рыбохоз. научн. конф., т. 2. М., изд. ВНИРО.
- Бруевич С. В., Краснова В. С.* 1933. Солевые и температурные поправки при определении фосфатов в морской воде.— Бюлл. Гос. океанограф. ин-та, № 14.
- Бруевич С. В., Федосов М. В.* 1937. Гидрохимия восточной части Северного Каспия по работам 1934 г.— Труды I Всекасп. рыбохоз. научн. конф., т. 2. М., изд. ВНИРО.
- Верещагин Г. Ю.* 1927. Суточный ход некоторых гидрологических элементов на Байкале и его лимнологическое значение.— Труды Байкальской лимнологич. станции, т. 2.
- Виноградов А. П.* 1935. Химический элементарный состав организмов моря.— Труды Биогеохим. лаборатории АН СССР, т. 3.
- Зенкевич Л. А.* 1932. Материалы по питанию рыб Баренцева моря. Докл. I сессии Гос. океанограф. ин-та, № 4.
- Зернов С. А.* 1934. Общая гидробиология. М., Биомедгиз.
- Лебединцев А. А.* 1913. Журнал гидрологических и гидрометеорологических наблюдений Каспийской экспедиции 1904 г., т. 3. СПб.
- Ширшов П. П.* 1934. Жизнь полярного моря. Поход «Челюскина», ч. 1. Л., Изд-во Главсевморпути.
- Яшинов В. А.* 1936. Планктон Каспийского моря (по материалам 1934—1935 гг.).— Труды I Всекасп. научн. рыбохоз. конф., вып. 2. М., изд. ВНИРО.
- Atkins W. R. G.* 1926. A quantitative consideration of some factors concerned in plant growth in water. Pt II. Some chemical factors.— J. Conseil perman. inter. explorat. mer., v. 1, N 3.

чина продукции в Мертвом Култукке может быть преувеличена за счет продукции кислорода макрофитами.

- Brandt K., Raben E. 1919—1922. Zur Kenntnis d. chemischen Zusammens. d. Planktons.—Wissenschaft. Meeruntersuch., v. 19.
- Cooper L. N. 1933. Chemical constituents of biological importance in the English Channel Nov. 1930 to Jan. 1932. Pt. II.—J. Marine Biol. Assoc., U. K., v. 18, N 2.
- Gran H. H. 1927. The production of plankton in the coastal waters off Bergen, March—April 1922.—Rept Norw. Fish. and Marit. Invest., v. 3, N 8.
- Gran H. H. 1929. Investigation of the production of plankton outside the Romsdalfjord 1926—1927.—Rapp. et Proc. Verb. Renn., v. 56, N 1.
- Jakobsen J. P. 1912. The Ammount of Oxygen in the Water of the Meditheranean.—Rept Dan. Oceanogr. Exp. 1908—1910, v. 1.
- Kreps E., Verjbinskaja N. 1932. The consumption of nutrient salts in the Barents Sea.—J. Conseil perman. intern. explorat. mer, v. 7.
- Moore B., Prideaux E., Herdman V. 1915. Studies of certain photosynthetic phenomens in the sea water.—Proc. and Trans. Liverpol. Biol., v. 29, N 2.
- Pütter A. 1924. Der Umfang der Kohlensäurereduction durch die Planktonalgen.—Pflügers Arch. ges. Phys., Bd 205, N 3.
- Seiwell H. R. 1934. The distribution of oxygen in the Western basin of the North Atlantic.—Pap. Phys. Oceanogr. and Meteorol., v. 3, N 1.
- Seiwell H. R. 1935. The annal organic production and nutrient phosphorus requirements in the tropical western North Atlantic.—J. Conseil perman. intern. explorat. mer, v. 10, N 1.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ВЕЩЕСТВА СРЕДИ ОТДЕЛЬНЫХ ГРУПП ОРГАНИЗМОВ КАСПИЙСКОГО МОРЯ

Сб. «Элементы химического баланса Каспийского моря».
Труды по комплексному изучению Каспийского моря, вып. 14.
М., Изд-во АН СССР, 1941, стр. 76—86

Основным фактором, определяющим динамику биогенных элементов моря, является «живое вещество» моря. Под этим термином, введенным академиком В. И. Вернадским, понимается вся сумма материи, находящаяся во всех видах живых организмов моря. Для понимания основных черт круговорота вещества в море необходимо знание распределения вещества между отдельными группами организмов моря (биомассы) и интенсивности обмена вещества в организмах каждой группы. Интенсивность обмена, или «оборачиваемость» вещества, определяемая коэффициентом P/V , т. е. отношением продукции к биомассе (Зенкевич, 1931), известна значительно хуже, чем биомасса отдельных групп гидробионтов моря.

Затруднения в определении продукции данной экологической группы заключаются не только в трудности количественного определения продукции в тех или иных случаях, что уже отмечалось Бродской и Зенкевичем (1936), но во многих случаях и в самом формулировании понятия продуктивности. Между тем точная формулировка этого понятия чрезвычайно важна не только для чисто биологических целей, но также и для изучения динамики биогенных элементов, поскольку «оборачиваемость» вещества той или иной группы организмов (P/V -коэффициент) является показателем напряженности биохимических процессов, развертывающихся в море. Определяемая с этой точки зрения продукция должна быть определена как полная сумма живого вещества, продуцированного данной группой растительных или животных организмов в определенное время *независимо от дальнейшей судьбы произведенных организмов*. Сумма эта складывается из прямого прироста биомассы за данное время плюс сумма всех произведенных генераций.

Это определение в основном совпадает с понятием «валовой продукции» Стрема, Зенкевича, Тинемана.

С другой стороны, для практических целей весьма важен непосредственный, реальный прирост биомассы за данный период. Этот прирост отвечает продукции в понимании Демолля, Зернова (1934), «реальной продукции» Яшнова, «остаточной продукции» Воробьева, «чистой продукции» Стрема.

«Чистая продукция» лишена элементов динамики, и в дальнейшем мы, говоря о продукции, имеем в виду лишь валовую продукцию. К сожалению, количественное выражение «валовой

продукции» для нас лишь тем доступнее, чем меньше скорость размножения данной формы. Это выражение предельно просто для многолетних животных и растительных организмов, для однолетних растений. В этом случае «валовая продукция» идентична с «чистой», «реальной» продукцией.

Сложнее обстоит дело с животными бентическими формами, имеющими несколько генераций за год. Фитопланктонные организмы являются уже последней группой организмов, для которых валовая продукция может быть определена как до некоторой степени надежная величина (продукция за день).

Для определения валовой продукции морских бактерий у нас в настоящее время нет вполне надежных путей¹.

Наконец, необходимо отметить и ту неопределенность, которая вносится в понятие Р/В-коэффициента возможностью отнесения определенной продукции к начальной, средней или конечной биомассе. Отнесение продукции однолетнего растения к весу семени или к «средней биомассе» может изменить величину Р/В-коэффициента в сотни и тысячи раз. Р/В-коэффициенты, приводимые ниже, по большей части относятся к «средней биомассе».

В табл. 1 приведены величины биомассы и продукции отдельных групп гидробионтов всего Каспийского моря и содержания в них азота и фосфора. Цифры весьма ориентировочны и имеют целью скорее дать порядок той или иной величины, чем точный размер ее.

Бактерии. Наше знание общего количества бактериальной микрофлоры Каспия целиком основывается на данных Ворошиловой и Диановой. Определения производились прямым подсчетом под микроскопом бактерий, задержанных на мембранном ультрафильтре при фильтровании 50—100 мл морской воды (Ворошилова, Дианова, 1937, 1938). Средний размер бактерий, по их данным, равен 1 мк^3 .

В различных частях моря бактерии были найдены в следующих количествах: в Мертвом Культуке и Кайдаке в июне 1935 г. от 100 до 500 тыс. бактерий в 1 мл; в Северном Каспии летом 1935 г. у Мангышлака 40—70 тыс., у Прорвы 60—200 тыс., на разрезе Форт Шевченко — устье Волги у Форта Шевченко 70 тыс., в районе стыка морских и опресненных вод до 2 млн. в 1 мл.

Данные по Южному Каспию, полученные в декабре 1936 г. Ворошиловой, опубликованы в статье Трофимова (1938). Содержание бактерий в 1 мл колебалось на глубинах от 400 м до поверхно-

¹ В последние годы для определения продукции бактерий успешно применяется радиоуглеродный метод — по интенсивности потребления водной микрофлорой углекислоты, меченной радиоизотопом ^{14}C , или по определению скорости размножения бактерий в изолированных пробах воды.—
Прим. ред.

сти на различных станциях от 55 до 240 тыс. Среднее содержание бактерий в 1 мл для всего Каспия нами принято равным 100 тыс. Для глубинных вод среднее содержание ниже — вероятно, около 60—70 тыс. в среднем. Верхний слой воды в 25 м в Южном Каспии содержит 100—240 тыс. в 1 мл. Воды заливов и опресненных районов содержат значительно большее количество. Цифра в 100 тыс. бактерий в 1 мл, вероятно, близка к средней величине для всего Каспия в целом или несколько выше ее.

При работах по изучению распределения прозрачности на различных глубинах Каспия электрофотометрическим методом Трофимов (1938) пришел к выводу, что бактерии в замутнении воды являются существенным фактором. Из приводимых им таблиц можно сделать вывод, что роль бактерий в замутнении воды выше, чем роль фитопланктона.

Общая биомасса бактерий, если принять среднее содержание 100 тыс. на 1 мл и средний объем бактерий, по Ворошиловой и Даниловой (1937), для всего моря равна 8 млн. г сырого веса. Сухое вещество в бактериях составляет, по сводке Фурмана (Федоров, 1936, стр. 81), 20—25%. Средняя влажность принята нами равной 80%. Среднее содержание азота в сухом веществе бактерий принято нами равным 12,3% [по сводке Федорова (1936, стр. 83)]. Среднее содержание фосфора 1,3% Р (что равно 3% P_2O_5 на сухое вещество).

Сложнее с определением величины продукции бактерий. Определение темпов размножения бактерий на искусственных питательных средах, бывшее предметом работ многочисленных исследований, не может быть использовано для определения продукции в водоеме вследствие совершенно различных условий размножения. Исходный пункт для нужных нам подсчетов дает работа Ворошиловой и Диановой (1937), показавшая, что усиленное накопление бактерий в предварительно прокипяченной или ультрафильтрованной воде объясняется прежде всего элиминированием влияния зоопланктона — потребителя бактерий. Таким образом, темпы накопления бактерий в предварительно профильтрованной или прокипяченной морской воде могут служить для приближенной оценки темпов их размножения в естественных условиях, если бы бактерии при этом никем не пожирались.

Наблюдения Кейса, Кристенсена и Крога (Keys, Christensen, Krogh, 1935), Ваксмана и Кэри (Waksman, Carey, 1935) показали, что в изолированных пробах морской воды число бактерий, учитываемых чашечным методом (сапрофитов), увеличивается в первые сутки инкубации в сотни и тысячи раз. Работы Ворошиловой и Диановой (1937) подтвердили эти данные, но вместе с тем показали, что общее число бактерий, учитываемых на ультрафильтрах, возрастает в этих условиях гораздо меньше — всего в 1,6—4,5 раза (в прокипяченной воде). Нижний предел,

Таблица 1

**Биомасса и продукция отдельных групп организмов Каспийского моря
и содержание в них азота и фосфора ***

Группа организмов	Биомасса					Годовой коэффициент Р/В	Годовая продукция		
	сырой вес, тыс. т	сухой вес, тыс. т	% от сухого веса	азот, тыс. т	фосфор, тыс. т		сырой вес, тыс. т	сухой вес, тыс. т	% от сухого веса
Бактерии (1935 г.)	8 000	1600	18	200	20	250	2 000 000	400 000	75,0
Фитопланктон (1934 г.)	3 500	350	3,8	13,2	2,24	300	1 000 000	100 000	18,7
Зоопланктон (1934 г.)	5 000	500	5	50	5	30	150 000	15 000	2,8
Зообентос (1935 г.)	30 000	4500	49	450	45	4	1 200 000	18 000	3,3
Фитобентос (1935 г.)	3 000	375	4	6	0,7	1	3 000	375	0,07
Рыба (1934–1936 гг.)	6 000	1800	20	170	21	0,5	3 000	900	0,16
Морской зверь	70	21	0,2	2,1	0,24	0,35	25	7	0,001
Всего	55 570	9146	100	891,3	94,18	—	—	—	100,31
Ежегодный улов рыбы (1934–1937 гг.)	450	130	—	13	1,6	—	—	—	—
Фитопланктон (1936 г.), тыс. т	11 000	1100	—	—	—	—	—	—	—

* Современные сведения о трофической системе Каспийского моря и роли отдельных групп организмов в формировании его биологической продукции приводятся в сборнике «Биологическая продуктивность Каспийского моря». М., «Наука», 1976. — *Прим. ред.*

по-видимому, обладает меньшей вероятностью, и по этим данным суточный коэффициент Р/В для бактерий в морской воде при температуре 20°С может быть принят крайне ориентировочно равным около 3.

Мы не располагаем данными по температурному коэффициенту размножения бактерий в морской воде в естественных условиях, а не на питательных средах. По вопросу о размножении бактерий при различных температурах на питательных средах имеется работа Буткевич и Буткевича (1936). Опыты этих авторов показывают, что при температуре 2°С число бактерий в первые сутки или практически не дает увеличения, или дает даже уменьшение, в то время как при температуре в пределах 18—25°С имело место возрастание в сотни и тысячи раз. В то же время и при низких температурах в течение 6—12 дней накопление бактерий достигло почти тех же величин, как и при высокой температуре.

Эти данные, однако, не являются материалом для суждения об истинных темпах развития бактерий в морской воде *in situ*.

В этом отношении в большей степени могут быть использованы неопубликованные и любезно сообщенные нам данные Кастальской по темпам развития бактерий в естественных условиях в бочагах р. Малой Истры близ оз. Глубокого. Число делений бактерий в сутки, по данным Кастальской, составляло при 18°С — 2,4; при 12° — 0,8; при 5,2°С — 0,2.

Вычисляя на основании этих цифр увеличение биомассы в одни сутки, получаем суточный Р/В-коэффициент равным для 18°С 3,3 для 12° 0,7 и для 5,2°С 0,15. Для 18°С данные эти, как видим, очень близки к цифрам Ворошиловой и Диановой.

За отсутствием прямых наблюдений над размножением бактерий в море эти данные являются единственными², на которых мы можем базировать наши расчеты. Принимая во внимание средние температурные условия всего Каспийского моря в целом, среднюю суточную величину Р/В-коэффициента для бактерий можно считать крайне ориентировочно равной около 0,7 для всего моря от поверхности до дна. Следует отметить, что данные Кастальской относятся к малопродуктивному водоему с водой с значительным содержанием гуминовых веществ. Однако и всю гипоталассу Каспия также следует признать весьма малопродуктивной зоной, где круговорот вещества течет крайне замедленно. Приведенные выше темпы размножения бактерий, по данным Кастальской, относятся к истинным величинам деления бактерий, безотносительно к последующему поеданию бактерий зоопланктоном.

² О размножении бактерий в естественных морских условиях см.: Крисс А. Е. Микробиологическая океанография. М., «Наука», 1976.— *Прим. ред.*

Дальнейшее изучение темпов размножения морских бактерий *in situ* и в условиях, исключающих их поедание, может дать уже значительно более надежный материал для вычисления реальной и валовой продукции бактерий в море.

Фитопланктон. По данным Усачева и подсчетам, частично сделанным им, частично нами по его материалам, общая биомасса фитопланктона для всего Каспийского моря за август—октябрь 1934 г. равна ориентировочно 3 500 000 т сырого веса³. Биомасса определялась осадочным методом для каждого вида в отдельности. Следует указать, что данные за 1934 г. относятся к периоду, когда развившаяся впоследствии (в 1935 г.) в громадных количествах *Rhizosolenia calcar-avis* (по определению Усачева) была впервые замечена, правда, уже в весьма больших количествах, в очень небольшом районе Каспия — вблизи Астрабадского залива. Для августа — октября 1934 г. состав фитопланктона по классам определяется следующим образом:

Диатомовые	<i>Euxiella cordata</i>	Синезеленые	Прочие	
47%	33%	6%	14%	(всего 100%)

Таким образом, и до бурного развития *Rhizosolenia calcar-avis* преобладающим был диатомовый фитопланктон.

Содержание азота и фосфора в планктоне определялось по данным сводки химического состава планктона Виноградова (1939). Сводка составлена путем использования не только прежних анализов и литературного материала, но в значительной степени также на основании новых анализов проб каспийского фитопланктона, произведенных Виноградовым и его сотрудниками. Приводим здесь извлечение из общей результирующей сводки Виноградова (табл. 2).

Содержание сухого вещества в фитопланктоне принято нами, по Виноградову, в среднем равным 10% от сырого веса (Виноградов, 1939). Количество азота и фосфора во всем фитопланктоне Каспийского моря вычислено согласно данным табл. 2. Для *Euxiella cordata* принято среднее содержание для перидиниевого планктона.

Общая биомасса фитопланктона в июне — августе 1936 г., по нашим подсчетам с использованием данных Усачева, составила уже около 11 млн. т сырого веса. В очень значительной степени это громадное увеличение произошло за счет сильного развития *Rhizosolenia calcar-avis*. По данным Усачева, биомасса фитопланктона Каспия в 1936 г. была в 3—4 раза выше, чем в 1934 г. Таковы громадные колебания запасов живого вещества в такой основной группе организмов моря, как фитопланктон.

³ См.: Усачев П. И. 1947. Общая характеристика фитопланктона морей СССР. — Успехи соврем. биологии, т. 23, вып. 2. — Прим. ред.

Таблица 2

Средний химический состав планктона (в %) от сухого вещества

Планктон	Число анализов	Зола	С	Н	N	Si	P	Fe
Diatomeae	18	57,81	18,68	3,65	2,49	17,38	0,60	0,38
Peridineae	15	—	33,49	5,58	4,61	2,19	0,57	1,11
Суанophiceae	20	15,9	—	—	7,13	0,89	0,83	0,34
Copepoda	18	10,10	45,52	7,22	9,96	0,14	1,03	0,30
Branchiopoda	8	17,03	40,48	6,31	9,05	0,96	2,03	1,09
Amphipoda	6	25,20	37,59	5,63	8,07	0,26	0,86	0,37

Суточная «оборачиваемость» (P/V-коэффициент) для фитопланктона, согласно с нашими прежними определениями продукции фитопланктона по суточным колебаниям кислорода, может быть принята ориентировочно равной 1—2. При 200 днях вегетации в году это дает годовой коэффициент P/V в среднем около 300.

Принимая среднюю величину 300, получаем годовую продукцию фитопланктона порядка 1 млрд. т сырого веса ($1 \cdot 10^9$), или около 100 млн. т сухого веса.

Зоопланктон. Длинные по биомассе зоопланктона приводятся нами согласно Яшнову (1936). Общее количество зоопланктона, согласно этому автору, составило в августе — октябре 1934 г. около 5 млн. т сырого веса, распределявшееся по отдельным частям моря следующим образом (в тыс. т):

	Каспий			
Северный	Средний	Южный		
120	2600	2100	(всего 4820, или ~5 млн. т)	

Содержание сухого вещества в зоопланктоне нами принято равным 10% от сырого веса, среднее содержание азота — 10%, фосфора 1% от сухого веса, согласно сводке Виноградова.

Для вычисления P/V-коэффициента для зоопланктона у нас нет достаточно надежных данных. Окул (1940) для Азовского моря определил годовую продукцию на основании ежемесячных наблюдений над изменением биомассы, учитывая при этом потребление планктоноядными рыбами. P/V-коэффициент для Copepoda в этих условиях был определен Окулом равным 30. Так как при этом не было учтено естественное отмирание, то, несомненно, истинный P/V-коэффициент будет значительно выше. Вследствие отсутствия данных по Каспийскому морю и учиты-

вая высокий удельный вес *Soropoda* в общем зоопланктоне, мы приняли этот коэффициент и для зоопланктона Каспийского моря.

Зообентос. Общее количество бентоса дается нами по неопубликованным данным Я. А. Бирштейна, основанным на его собственных наблюдениях и наблюдениях М. М. Брискиной и Д. З. Демина¹. Ориентировочно биомасса бентоса для 1925 г. составляет ~30 млн. *т* и складывается из следующих величин (млн. *т*):

Северный Каспий	6,0
Восточное побережье	11,5
Дагестанское побережье	5,4
Азербайджанское побережье	5,4
Южный Каспий	0,5

Среднее содержание сухого вещества в зообентосе принято нами равным 15% от сырого веса, среднее содержание азота 10%, фосфора 1% от сухого веса (по данным А. П. Виноградова). Как показали дальнейшие наблюдения, биомасса бентоса может, по крайней мере для отдельных районов, давать по годам громадные колебания.

По данным А. А. Шорыгина, средние годовые величины Р/В-коэффициента для главнейших компонентов зообентоса Северного Каспия равны: для ракообразных 17, для моллюсков 3, для червей 3,2.

Средняя величина для зообентоса в целом, согласно Шорыгину, может быть принята равной 4. Эта цифра и принята нами для зообентоса всего Каспия в целом.

Фитобентос. Данные по водорослям побережий Каспия крайне ориентировочны. По данным Киреевой и Щаповой (1933), разведанные запасы «морской травы» *Zostera nana* в Северном Каспии составляют около 40 тыс. *т* в сухом весе. Основные количества водорослей в Каспийском море составляют *Zostera nana* и харовые водоросли. Крайне ориентировочно, по оценке Киреевой и Щаповой, количество их составляет во всем Каспии величину порядка 3 млн. *т* в сыром весе. Сухой вес приблизительно в 8 раз меньше.

Количество азота, по сводке Виноградова, принято по Мюллеру (Виноградов, 1939) равным 1,64% от сухого веса, содержание фосфора 2,30% P_2O_5 от веса золы; количество золы около 20% от сухого вещества. Таким образом, содержание фосфора принято равным 0,2% от сухого вещества.

¹ См.: Бирштейн Я. А. Годовые изменения бентоса Северного Каспия.— Зоологич. ж., 1945, т. 24, вып. 3.— Прим. ред.

Годовой Р/В-коэффициент для всего фитобентоса Каспия в целом, согласно Киреевой и Щаповой, может быть принят равным 1. Коэффициент отнесен к средней годовой биомассе.

Рыба. В отношении рыбы мы имеем надежные статистические данные по ежегодным уловам (валовой улов и данные по видам), но цифры по валовым рыбным запасам Каспия отсутствуют.

Валовые уловы рыбы во всем Каспии в сыром весе (в тыс. т в год) в округленных цифрах характеризуются следующим образом:

1910— 1913 гг. (сред- нее)	1925 г.	1929 г.	1930 г.	1931 г.	1932 г.	1933 г.	1934 г.	1935 г.	1936 г.	1937 г.	1938 г.
560	453	512	604	610	410	394	459	439	466	354	367

Все эти годы уловы сельдевых были весьма низки. Однако с резким увеличением фитопланктона с 1935 г. и следующим за ним увеличением зоопланктона улов сельдевых, в основном планктоноядных, после 1936 г. также обнаруживает явное и очень сильное повышение (в тыс. т.):

1936 г.	29,3
1937 г.	56,3
1938 г.	112,0

Для нас, в связи с учетом живого вещества по отдельным группам, представляет большой интерес распределение рыбы по характеру ее питания. Рыбы могут быть в этом отношении разбиты на три группы: бентофаги, планктофаги и хищники. Планктофагами в Каспийском море в основном являются только сельдевые², из них главнейшее значение имеют каспийский пузанок (*Caspialosa caspia* Eichw.) и килька. Волжская сельдь (*Caspialosa volgensis*) занимает промежуточное положение, являясь и планктофагом, и хищником, в зависимости от условий среды и возраста.

Все сельдевые составляли приблизительно следующий улов:

	1934 г.	1935 г.	1936 г.	1937 г.	1938 г.
Улов, тыс. т	58,9	52,3	29,3	56,3	112
% от общего улова	12,8	11,9	6,3	15,9	30,5

² Сверх того — атерина (*Atherina mochon pontica caspia* Eichw.), колюшка (*Pygostens platygaster*) и игла-рыба (*Syngnatus nigrolineatus caspius*).

Из общего улова рыбы в 1938 г., при громадном по сравнению с предыдущими годами увеличении улова сельдевых, планктофаги (пузанок, волжская сельдь, килька) составили 42,3% от всех сельдевых и 13,8% от всего улова рыбы. В предшествующие годы малых уловов сельди планктофаги составляли ~4—5% улова.

Из общего улова рыбы по всему Каспию около $\frac{3}{4}$ приходится на Северный Каспий, из них на Волго-Каспийский район приходилось в 1934 г. 35,7%, в 1935 г. 45,2%, в 1936 г. 40,7% всего каспийского улова рыбы.

Приближенная оценка всего количества рыбы в Каспии была нами произведена следующим образом.

Средний улов рыбы за 1934—1937 гг. составлял ~450 тыс. т. Принимая ежегодный вылов приблизительно равным $\frac{1}{3}$ всего количества взрослой промысловой рыбы (цифра, принимаемая большинством ихтиологов), получаем 1,5 млн. т запаса взрослой промысловой рыбы. Вес молоди промысловых рыб принимаем ориентировочно равным весу взрослой промысловой рыбы. Таким образом, общее количество промысловой рыбы в Каспии составит ~3 млн. т для 1934—1936 гг.

Громадное количество кильки, распространенной по всему Каспию, не может быть сколько-нибудь точно учтено, так как улов кильки ни в какой степени не отражает истинных запасов ее в море. Принимая количество кильки вместе с бычками, также почти не отражающимися в уловах рыбы, равным количеству промысловой рыбы, получаем грубо ориентировочно общую биомассу рыбы в Каспии равной 6 млн. т. Так как килька является рыбой исключительно планктоноядной, то общее количество планктофагов в Каспии больше половины всего запаса рыбы в море. К этому следует добавить, что на ранней стадии развития и все бентофаги, и хищники также являются планктофагами. Таким образом, планктон является пищей для большей части рыбы в Каспии.

Данные по химическому составу промысловых рыб Каспия принимаем согласно Осипову (1931).

Содержание воды в каспийской рыбе колеблется в пределах 57—80% сырого веса и в среднем равно ~70%.

Среднее содержание белков 18% от сырого веса, т. е. 2,9% азота. Содержание P_2O_5 в каспийской рыбе колеблется от 0,5 до 1,0% сырого веса в расчете на всю рыбу целиком. Принимая среднее содержание 0,8% P_2O_5 , получаем среднее содержание фосфора 0,35% от сырого веса.

Годовая продукция рыбы при ориентировочном годовом P/V -коэффициенте для всей рыбы Каспийского моря (с килькой), равном 0,5, составляет ~3 млн. т сырого, или 0,9 млн. т сухого веса.

Морской зверь (нерпа, *Phoca caspis Gm.*). По данным Дорoffеева и Фреймана (1928), каспийское стадо нерпы оценивается

приблизительно в 1—3 млн. голов. В среднем принимаем 2 млн. голов при среднем весеннем весе 35 кг, что составляет 70 тыс. т в сыром весе. Анализы на азот и фосфор имеются лишь для отдельных частей туши, но не для всей туши в целом. Ориентировочно принимаем, что туша в целом, как и рыба, содержит около 3% азота и 0,35% фосфора. Годовой Р/В-коэффициент для нерпы, согласно Дорощеву и Фрейману, равен около 0,35.

Сводка по биомассе и продукции отдельных групп организмов в сыром и сухом весе и данные по содержанию в ней азота и фосфора приведены в табл. 1.

Цифры, приводимые в этой таблице, крайне ориентировочны, весьма различны по степени достоверности и представляют по существу лишь порядок величин. Более достоверными являются данные по биомассе фито- и зоопланктона и зообентоса. Данные по биомассе бактерий и рыбы крайне ориентировочны. Тем не менее некоторое общее представление о соотношении биомасс основных групп населения моря таблица все же дает. На первом месте по биомассе в сухом веществе стоит зообентос, составляющий около половины всего живого вещества моря. Следующие места занимают рыба (20%) и бактерии (18%), далее зоопланктон (5%), фитобентос (~4%) и фитопланктон (3,8%). Соотношение биомасс зообентоса, рыбы, зоопланктона и фитопланктона (в сухом весе) равно 2,5:1:0,25:0,2. Принимая же очень грубо, что планктоноядные рыбы (килька) составляют половину всей биомассы рыбы, получаем отношение биомасс планктоноядных рыб к зоопланктону и фитопланктону равным 1:0,5:0,4. Отношение зообентоса к рыбам — бентофагам и хищникам — очень грубо равно 5:1. Принимая во внимание, что в биомассе рыб бентофагов по расчету половина падает на молодь, часть которой питается планктоном, можем считать, что отношение бентоса к рыбе должно быть выше, чем 5:1.

Отношение биомасс рыбы, зоопланктона и фитопланктона, убывающее в этом ряду от рыб к фитопланктону, становится понятным при рассмотрении годовых продукций, которые располагаются в обратном порядке. Сопоставление величин продукции с учетом бактерий (последняя графа табл. 1) маловыразительно, так как на долю бактерий падает ~75% всей продукции живого вещества в море и на все остальное животное и растительное население моря — всего лишь ~25%. Более выпуклым является соотношение величин продукции для всех групп организмов моря без бактерий (табл. 3).

Таким образом, фитопланктон, являющийся первичной формой накопления живого вещества в море, дает около $\frac{3}{4}$ продукции. Так как для зоопланктона нами принят слишком низкий Р/В-коэффициент, то истинная величина продукции зоопланктона, вероятно, выше, чем для зообентоса. Продукция рыбы равна

Таблица 3

Годовая продукция в сухом весе (без бактерий)

Группа организмов	тыс. т	%
Фитопланктон	100 000	75
Зообентос	18 000	13
Зоопланктон	15 000	11
Рыбы	900	0,7
Фитобентос	375	0,3
Морские звери	7	0,005
Всего	134 282	100,0

приблизительно $\frac{1}{35}$ суммы продукции зообентоса и зоопланктона.

Улов рыбы в 450 тыс. т сырого веса (130 тыс. т сухого вещества) составляет $\sim 1,4\%$ от всего живого вещества в море (в сухом весе). С этим количеством рыбы уходит из моря 13 тыс. т азота и 1,6 тыс. т фосфора. Это количество составляет $2,6\%$ всего минерального азота и $3,6\%$ всего минерального фосфора верхней 50-метровой зоны всего Каспийского моря.

Если принять грубо, что на Северный Каспий падает $\frac{3}{4}$ всей добычи рыбы, то азот годового улова рыбы в Северном Каспии составляет $\sim 28\%$ всего минерального азота и фосфор $\sim 18\%$ всего минерального фосфора Северного Каспия.

Эти цифры показывают, что если изъятие биогенных элементов с рыбой по отношению ко всем легкоусвояемым ресурсам верхней 50-метровой продуктивной зоны Каспия составляет очень незначительную величину, то по отношению к Северному Каспию это изъятие уже существенно.

ВЫВОДЫ

По биомассе в сухом весе отдельные группы организмов Каспия располагаются в следующем порядке: зообентос (49%), рыба ($\sim 20\%$), бактерии ($\sim 18\%$), зоопланктон ($\sim 5\%$), фитобентос ($\sim 4\%$) и фитопланктон ($\sim 4\%$). Очень близок к этому ряду и порядок содержания азота и фосфора. Что касается продукции живого вещества в море, то подавляющая часть ее ($\sim 75\%$) падает на бактерии. Остальные группы животных и растительных организмов в море, без бактерий, дают следующие относительные величины годовой продукции: фитопланктон 75% , зообентос

13%, зоопланктон 11%, рыба 0,7%, фитобентос 0,3%. Эти величины продукции и характеризуют долю каждой из этих групп организмов Каспия в круговороте вещества Каспийского моря. Ежегодный улов рыбы составляет около 1,4% всего живого вещества в море (в сухом весе). С этим количеством море теряет 2,6% всего минерального азота и 3,6% всего минерального фосфора верхней 50-метровой зоны всего Каспия.

С рыбой, вылавливаемой в пределах Северного Каспия (около $\frac{3}{4}$ всей добычи), теряется ~28% всего минерального азота и ~18% всего минерального фосфора Северного Каспия, т. е. весьма существенная для этой части моря величина.

ЛИТЕРАТУРА

- Бродская В. А., Зенкевич Л. А. 1936. Биологическая продуктивность морских водоемов.— Зоолог. ж., т. 14, вып. 1.
- Буткевич Н. В., Буткевич В. С. 1936. Размножение морских бактерий в зависимости от состава среды и от температуры.— Микробиология, т. 5, вып. 3.
- Виноградов А. П. 1939. Химический элементарный состав организмов в море.— Труды Биогеохим. лаборатории АН СССР, т. 5.
- Ворошилова А. А., Дианова Е. В. 1937. Роль планктона в размножении бактерий в изолированных пробах морской воды.— Микробиология, т. 6, вып. 6.
- Ворошилова А. А., Дианова Е. В. 1938. О бактериальном населении Каспийского и Азовского морей.— Микробиология, т. 7.
- Дорофеев С. В., Фрейман С. Ю. 1928. Каспийский тюлень и его промысел во льдах.— Труды Научного ин-та рыбного хоз-ва, т. 3, вып. 3.
- Зенкевич Л. А. 1931. Материалы по питанию рыб Баренцева моря.— Доклады I сессии Гос. океанограф. ин-та, № 4.
- Зернов С. А. 1934. Общая гидробиология. М., Биомедгиз.
- Киреева М. С., Шапова Т. Ф. 1933. Отчет о стационарных работах по изучению иодных водорослей.— Труды Гос. океанограф. ин-та, т. 3, вып. 3.
- Окула А. В. 1940. Питание и пища планктоноядных рыб Азовского моря.— Труды АзЧерНИРО, вып. 12, № 2.
- Осипов М. П. 1931. Химический состав и питательная ценность свежих рыб Волго-Каспийского района. Изд. Астраханской рыбохоз. станции.
- Трофимов А. В. 1938. О вертикальном распределении прозрачности в море.— Метеорология и гидрология, № 6.
- Федоров М. В. 1936. Микробиология. М., Сельхозгиз.
- Яшнов В. А. 1936. Планктон Каспийского моря (по материалам 1934—1935 гг.).— Труды I Всекасп. научн. рыбохоз. конф. вып. 2.
- Keyes A., Christensen E., Krogh A. 1935. The Cirile of organic matter in the sea water.— J. Marine Biol. Assoc., U. K., v. 20, N 5.
- Waksman S., Carey C. 1935. Decomposition of organic matter in sea water by bacteria.— J. Bacteriol., v. 29, N 5.

ЭЛЕМЕНТАРНЫЙ СОСТАВ ВОДЫ МИРОВОГО ОКЕАНА

Труды Института океанологии АН СССР,
1948, т. 11, стр. 21—34

Состав воды Мирового океана, составляющего $\sim 7\%$ массы и $\sim 17\%$ объема земной коры в пределах ее 10-мильной мощности, представляет вместе с тем практически и состав всей гидросферы Земли. Это положение вместе с специфическими чертами водной оболочки Земли определяет и особое значение изучения среднего химического состава вод Мирового океана.

После работ Форшгаммера (Forchhammer, 1865) и Диттмара (Dittmar, 1884), установивших основной состав солей морской воды, накопился большой материал по химии рассеянных элементов в воде океана. После первой сводки среднего состава морской воды, принадлежащей академику В. И. Вернадскому (1923), по мере накопления материала появились дальнейшие сводки по этому вопросу: Томпсона и Робинсона (Thompson, Robinson, 1932), Гольдшмидта (Goldschmidt, 1937), Виноградова (1938, 1944), Ваттенберга (Wattenberg, 1938), Вернадского (1940), Свердрупа, Джонсона и Флеминга (Sverdrup, Johnson, Fleming, 1942). Сводки эти относились обычно к морской воде, лишенной газов, и весьма значительно отражали состав окраинных морей и приконтинентальных районов океана¹.

Мы сделали попытку подойти ближе к среднему химическому составу воды всего Мирового океана в целом, не исключая и растворенных атмосферных газов. При этом среднюю температуру воды океана мы принимаем условно равной 5°C , хлорность равной 19% . Хлорность 19% , принимаемая со времени сводки Томпсона и Робинсона (Thompson, Robinson, 1932) в качестве стандартной, дает величины приблизительно на 2% ниже истинных концентраций растворенных веществ в океанской воде. Учитывая распределение массы воды между океанами и батиметрию последних, наиболее репрезентативным в отношении химического состава вод Мирового океана в целом будут данные, относящиеся к Тихому океану, масса вод которого составляет $\sim 53\%$ от вод всего Мирового океана, и притом воды глубинные. Средняя глубина всего Мирового океана² равна $3,795\text{ км}$, Тихого океана с окраинными морями — $4,03\text{ км}$, без них — $4,28\text{ км}$.

¹ Наиболее полная сводка данных по среднему элементарному составу вод океанов составлена А. П. Виноградовым («Введение в геохимию океана». М., «Наука», 1967). — *Прим. ред.*

² Последние данные по морфометрии океана приводятся Ю. С. Фроловым. — «Новые фундаментальные данные по морфометрии Мирового океана». Вестник ЛГУ, серия геол. и геогр., 1971, № 6, вып. 1. — *Прим. ред.*

Таблица 1
Средний химический состав воды (5° С, Cl 19^{0/00})

Элемент	Атомная масса * (1940 г.)	Содержание (1945 г.)	
		процентное	весовое
Кислород	16,00	85,94	859,37 г/кг
Водород	1,0078	10,80	108,02 »
Хлор	35,457	1,898	18,98 »
Натрий	22,997	1,056	10,56 »
Магний	24,32	$1,272 \cdot 10^{-1}$	1,272 »
Сера	32,06	$8,84 \cdot 10^{-2}$	884 мг/кг
Кальций	40,08	$4,00 \cdot 10^{-2}$	400 »
Калий	39,096	$3,80 \cdot 10^{-2}$	380 »
Бром	79,916	$6,5 \cdot 10^{-3}$	65 »
Углерод	12,01	$3 \cdot 10^{-3}$	30 »
Азот	14,008	$1,7 \cdot 10^{-3}$	17 »
Стронций	87,63	$1,33 \cdot 10^{-3}$	13,3 »
Бор	10,82	$4,6 \cdot 10^{-4}$	4,6 »
Кремний	28,06	$> 2 \cdot 10^{-4}$	> 2 »
Фтор	19,00	$1,3 \cdot 10^{-4}$	1,3 »
Аргон	39,94	$6,1 \cdot 10^{-5}$	610 мг/т
Рубидий	85,48	$2 \cdot 10^{-5}$	200 »
Литий	6,940	$1 \cdot 10^{-5}$	100 »
Фосфор	30,98	$1 \cdot 10^{-5}$	100 »
Иод	126,92	$5 \cdot 10^{-6}$	50 »
Барий	137,36	$5 \cdot 10^{-6}$	50 »
Мышьяк	74,91	$1,5 \cdot 10^{-6}$	15 »
Цинк	65,38	$1 \cdot 10^{-6}$	10 »
Алюминий	26,97	$< 1 \cdot 10^{-6}$	< 10 »
Железо	55,85	$< 1 \cdot 10^{-6}$	< 10 »
Медь	63,57	$6 \cdot 10^{-7}$	6 »
Свинец	207,21	$4 \cdot 10^{-7}$	4 »
Марганец	54,93	$4 \cdot 10^{-7}$	4 »
Селен	78,96	$4 \cdot 10^{-7}$	4 »
Цезий	132,91	$2 \cdot 10^{-7}$	2 »
Уран	238,07	$1,5 \cdot 10^{-7}$	1,5 »
Молибден	95,95	$5 \cdot 10^{-8}$	500 мг/т
Галлий	69,72	$5 \cdot 10^{-8}$	500 »
Торий	232,12	$< 5 \cdot 10^{-8}$	< 500 »
Никель	58,69	$3 \cdot 10^{-8}$	300 »
Ванадий	50,95	$3 \cdot 10^{-8}$	300 »
Церий	140,13	$3 \cdot 10^{-8}$	300 »

Таблица 1 (окончание)

Элемент	Атомная масса * (1940 г.)	Содержание (1945 г.)	
		процентное	весовое
Иттрий	38,92	$3 \cdot 10^{-8}$	300 <i>мкг/т</i>
Лантан	138,92	$3 \cdot 10^{-8}$	300 »
Криптон	83,7	$2,8 \cdot 10^{-8}$	280 »
Висмут	209,00	$2 \cdot 10^{-8}$	200 »
Неон	20,18	$1,1 \cdot 10^{-8}$	110 »
Кобальт	58,94	$1 \cdot 10^{-8}$	100 »
Серебро	107,88	$1 \cdot 10^{-8}$	100 »
Ксенон	131,3	$9,4 \cdot 10^{-9}$	94 »
Скандий	45,10	$4 \cdot 10^{-9}$	40 »
Ртуть	200,61	$3 \cdot 10^{-9}$	30 »
Гелий	4,00	$5,2 \cdot 10^{-10}$	5 »
Золото	197,2	$5 \cdot 10^{-10}$	5 »
Радий	226,05	$(0,2-3) \cdot 10^{-14}$	20-300 <i>мг/км³</i>

* Атомные массы элементов даны в кислородных единицах; с 1961 г. принята углеродная единица. — Прим. ред.

Основная часть солевого состава океанской воды — хлор, натрий, магний, сера, кальций, калий, бром, углерод карбонатов, стронций, бор и фтор, сохраняющие пропорциональность по отношению к солености морской воды, — изучена наиболее точно. Элементы эти в своих соединениях составляют свыше 99,98% всех растворенных веществ океанской воды. Мы приводим их согласно сводке Лаймена и Флеминга (Luman, Fleming, 1940), которые учли и критически проверили все наиболее достоверные анализы (табл. 1).

Следующую группу элементов составляют хорошо изученные в океанской воде биогенные элементы — кремний, азот (в соединениях), фосфор и углерод органических соединений.

Для азота в среднем, для океана в целом, можно принять следующие содержания (*мг/кг* воды):

Газообразный	Нитратный	Аммонийный	Органический	
16,5	0,40	0,03	0,24	(всего 17,2)

Общее количество углерода складывается из 28 *мг* гидрокарбонатного и ~2 *мг* органического³ (Krogh, Kevs, 1934); всего ~30 *мг/кг*. Основное содержание фосфора падает на фосфат-

³ По современным отечественным данным, среднее содержание органического углерода в океанской воде 1,5—1,7 *мг/л*. — Прим. ред.

ный фосфор: ~ 70 мг/т; органического фосфора ~ 10 мг/т. С учетом солевой поправки содержание общего фосфора близко к 100 мг/т.

Содержание кремния весьма различно во всех трех океанах: минимально в Атлантике (300—2000 мг/т), больше в Индийском океане (300—3000 мг/т) и максимально в Тихом океане (до 4500—5000 мг/т). Среднее содержание⁴ во всем Мировом океане выше 2000 мг/м³. Из рассеянных элементов большие расхождения в сводках имеются в отношении алюминия. Для алюминия американская сводка (Sverdrup, Johnson, Fleming, 1942) дает необычайно высокую величину, 500 мг/т, отражающую влияние терригенной взвеси. Истинное содержание в глубинных океанских водах можно оценить приблизительно на два порядка ниже.

Содержание железа в сводке Виноградова (1944) — 50 мг/т также дается сильно завышенным. Истинное содержание в наиболее чистых океанских водах, по нашим данным и Гарвея (Harvey, 1925), не превышает нескольких миллиграммов на тонну. Мы даем в сводке 10 мг/т. Также, согласно данным Маркса, Ваттенберга, Поддаков и Малюги (Marx, 1938; Wattenberg, 1938; J. и W. Noddack, 1940; Малюга, 1946), должно быть снижено содержание меди в среднем до 6 мг/т.

Концентрация рассеянных элементов, содержащихся в океанской воде в количестве $10^{-7}\%$ и ниже, за исключением инертных газов, серебра, золота и радия, известна весьма приближенно, главным образом по спектрометрическим измерениям, и критика данных по этим элементам весьма затруднительна.

Содержание инертных газов с надежностью, значительно превышающей надежность данных по содержанию в океанской воде большей части рассеянных элементов, может быть вычислено по содержанию инертных газов в атмосфере и растворимости их в морской воде. Данные по содержанию в атмосфере аргона, неона и гелия мы приводим ниже, согласно Рамсею, для криптона и ксенона — по Муре (Moureu, цит. по: Rabinowitsch, 1926). Как показывают наблюдения по растворимости кислорода, азота и аргона, отношение растворимостей этих газов при данной температуре в дистиллированной воде и морской воде данной солености представляет величину постоянную. Так, для кислорода и азота отношение растворимости в морской воде при 5°С и С1 19‰ к растворимости в дистиллированной воде равно 0,792. Это позволяет вычислить растворимость инертных газов в морской воде любой солености. Отметим попутно, что температурные коэффициенты растворимости для тяжелых инертных газов — аргона, криптона и ксенона, образующих при повышенном давлении

⁴ Среднее содержание кремния в океанских водах см. стр. 330.— Прим. ред.

Таблица 2
Содержание инертных газов в атмосфере

Газ	Объемн. %	Вес 1 л газа (в г) при 0° С и давлении 760 мм рт. ст.	Растворимость в 1 объеме дистиллированной воды при 5° С и давлении 760 мм рт. ст.
Аргон	0,932	1,7833	0,0475
Неон	$1,8 \cdot 10^{-3}$	0,899	0,0116
Гелий	$5 \cdot 10^{-4}$	0,17847	0,0095
Криптон	$1 \cdot 10^{-4}$	3,708	0,095
Ксенон	$1 \cdot 10^{-5}$	5,851	0,208

Таблица 3

Содержание инертных газов и кислорода в океанской воде с хлорностью 19 ‰ при температуре 5° С и насыщении 100%

Элемент	мг/кг	%	мл/л
Азот	16,5	$1,6 \cdot 10^{-3}$	13,19
Аргон	0,61	$6,1 \cdot 10^{-5}$	0,35
Криптон	$2,8 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-8}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$
Неон	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-8}$	$7,5 \cdot 10^{-5}$
Ксенон	$9,4 \cdot 10^{-5}$	$9,4 \cdot 10^{-9}$	$3 \cdot 10^{-5}$
Гелий	$5,2 \cdot 10^{-6}$	$5,2 \cdot 10^{-10}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$
Кислород	9,3	$9,3 \cdot 10^{-4}$	7,16

гидраты с водой, — нормальные, т. е. отрицательные; температурные же коэффициенты растворимости легких инертных газов — гелия и неона, не образующих гидратов, — практически равны нулю в довольно широком диапазоне температур. Нами приняты исходные данные, приведенные в табл. 2.

Вычисленные таким методом величины дали для аргона полное совпадение с экспериментальными данными Ракестроу и Эмеля (Rakestraw, Emmel, 1938) — 0,61 мг/кг, сумма гелия и неона по расчетам $2,0 \cdot 10^{-4}$ мл/л, то же — по экспериментальным данным Ракестроу, Херрика и Арри (Rakestraw, Herrick, Urry, 1939) — $1,6 \cdot 10^{-4}$ мл/л. Введя соответственные поправки для гелия и неона, получаем для океанской воды данные, приведенные в табл. 3.

Качественные и ненадежные количественные определения имеются для кадмия, хрома, олова, титана и германия. Эти элементы мы оставляем вне сводки.

ЛИТЕРАТУРА

- Вернадский В. И.* 1923. Живое вещество в химии моря. Пг., Научн. хим.-техн. изд. НТО ВСНХ.
- Вернадский В. И.* 1940. Биогеохимические очерки. 1922—1933 гг. М.—Л., Изд-во АН СССР.
- Виноградов А. П.* 1938. Геохимия и биохимия.— Успехи химии, т. 7, вып. 5.
- Виноградов А. П.* 1944. Геохимия рассеянных элементов морской воды.— Успехи химии, т. 13, вып. 1.
- Малюга Д. П.* 1946. К геохимии рассеянного никеля и кобальта в биосфере.— Труды Биогеохим. лаборатории АН СССР, № 8.
- Dittmar W.* 1884. Report on researches into the composition of ocean water collected by H. M. S. Challenger.— In: «Challenger» reports of physics and chemistry, v. 1.
- Forchhammer G.* 1865. On the composition of sea water.— Roy. Soc. London, v. 155.
- Goldschmidt V. M.* 1937. The principles of distribution of chemical elements in mineral and rocks.— J. Chem. Soc.
- Harvey H. W.* 1925. Oxidation in sea water.— J. Marine Biol. Assoc., U. K., v. 13.
- Krogh A., Keys A.* 1934. Methodes for the determination of dissolved organic carbon and nitrogen in sea water.— Biol. Bull., v. 67, N 1.
- Lyman I., Fleming R.* 1940. Composition of sea water.— J. Marine Res., v. 111, N 2.
- Marx G.* 1938. The copper content and species of mollusks of the Southern California coast.— Biol. Bull., v. 75, N 2.
- Noddack J., Noddack W.* 1940. Die Naufigkeiten der Schwermetalle in Meerestieren.— Ark. Zool., Bd 32A(4).
- Rabinowitsch E.* 1926. Über den Gehalt an Krypton und Xenon.— Z. angew. Chem., 39 Jahrg.
- Rakestraw N. W., Emmel V.* 1938. The solubility of nitrogen and argon in sea water.— J. Phys. Chem., v. 42, N 7.
- Rakestraw N. W., Herrick Cl., Jr., Urry W.* 1939. The heliumneon content of sea water and its relation to the content.— J. Amer. Chem. Soc., v. 61.
- Sverdrup H. U., Johnson M. W., Fleming R.* 1942. The oceans, their physics, chemistry and general biology. New York.
- Thompson T. G., Robinson R. J.* 1932. Chemistry of the sea.— Bull. Nat. Res. Council, N 85.
- Wattenberg H.* 1938. Zur Chemie des Meerwassers. Über die Inspuren vorkommenden Elemente.— Z. anorgan. und allgem. Chem., Bd 236.

К ГЕОХИМИИ КРЕМНИЯ В МОРЕ

Изв. АН СССР, серия геолог., 1953, № 4, стр. 67—79

Несмотря на большое количество работ, затрагивающих поведение кремния в море, произведенных в течение последних 30 лет, геохимия кремния в море все еще освещена недостаточно. Помимо вопросов баланса кремния в море, три вопроса геохимии кремния требуют уточнения; в первую очередь, это: 1) формы кремнекислоты в морской воде, 2) концентрация кремнекислоты и 3) степень насыщенности морской воды кремнекислотой, что связано с возможностью широкой хемотронной садки кремнекислоты в море. С конца прошлого века, после работы Каленберга и Линкольна (Kahlenberg, Lincoln, 1898) в геологической литературе утвердилось преобладающее мнение о коллоидной природе кремнекислоты в природных водах.

Среди последующих работ наиболее обстоятельные исследования принадлежат Харману, опубликовавшему в 1925—1927 гг. семь статей по этому вопросу (Harman, 1925). На основании детальных физико-химических исследований Харман пришел к выводу, что вплоть до весьма сильных разведений ($\sim 3 \text{ мг SiO}_2/\text{л}$) кремнекислота находится в кристаллоидном состоянии, а не в коллоидной форме, подвергаясь гидролитической и ионной диссоциации. К этому выводу присоединяются теперь многие исследователи, хотя часть из них и сейчас придерживается противоположной точки зрения, выдвигая иногда довольно сильные аргументы, относящиеся, впрочем, вероятно, лишь к условиям экспериментов [см. работу Виндиша (Windisch, 1952), указавшего на отсутствие изменения концентрации кремнекислоты при диализе]. Обстоятельная сводка материалов по этой проблеме дана Роем (Roy, 1945).

Рассматривая упомянутые выше работы, следует признать, что кремнекислота в морской воде находится в подавляющей части в состоянии истинного раствора. В процессах разрушения кремневых скелетов планктонных организмов и минеральной пыли эолового или флювиогенного происхождения, несомненно, образуются и гидрозолы коллоидной кремнекислоты. Ниже показано соотношение между истинно-растворенной и коллоидной кремнекислотой в морской воде.

В работе Бруевича и Блинова (1933) по кремнекислоте в морской воде были приведены соображения в пользу того, что ионная форма кремнекислоты в море по ряду данных — это метасиликатный ион HSiO_3^- . При практической работе по опреде-

лению кремнекислоты в морской воде весьма существенным является вопрос о том, какая форма кремнекислоты определяется принятой колориметрической методикой.

Общепринятая в химической океанографии методика колориметрического определения кремния (Рабинович, Ласкин, 1928; Бруевич, 1933), согласно указанию авторов методики Динерта и Ванденбульке и других исследователей, дает только растворенную кремнекислоту (Бруевич, Блинов, 1933; Kahlenberg, Lincoln, 1898; Dienert, Wandenbulcke, 1923; Roy, 1945).

К этому же мнению на основании своих опытов присоединяется и Харман (Harman, 1925). Для определения суммы истинно-растворенной и коллоидной кремнекислоты авторы рекомендуют предварительную щелочную обработку воды. Единственной, по-видимому, обстоятельной попыткой определения коллоидной кремнекислоты в морской воде являются исследования Гололобова (1938).

Автор, применив несколько отличную, но близкую колориметрическую методику, рекомендованную Изааксом (по голубому окрашиванию восстановленной сульфитом кремнемолибденовой кислоты), получил для нескольких морей данные по растворенной, коллоидной и планктонно-детритной кремнекислоте. Сумма растворенной и коллоидной кремнекислоты получалась после часового нагревания профильтрованных через мембранный фильтр 100 мл морской воды с 2 мл 2%-ного раствора едкого натра. В найденные результаты вводились солевые поправки, выведенные Гололобовым специально для данного метода. В табл. 1 мы приводим эти данные в осредненном виде.

Таблица 1

Формы кремнекислоты в морской воде (в %), по Гололобову

Море	Истинно-растворенная	Коллоидная	Планктонно-детритная
Азовское	60-80	15-20	10-15
Черное	70-75	20-23	4-5
Каспийское	60-70	15-20	10-20
Среднее	70	18	12

Таким образом, в водах, исследованных Гололобовым, коллоидная кремнекислота составляет около одной четверти от истинно-растворенной кремнекислоты. Для глубинных вод океанов это количество коллоидной кремнекислоты будет, по-видимому, меньше.

Динерт и Ванденбульке (Dienert, Wandenbulcke, 1923) приводят следующие данные по скорости перехода коллоидной кремнекислоты в кристаллоидную. В морской воде с соленостью 20‰, содержащей 120 мг коллоидной кремнекислоты на литр, в течение 7 дней при температуре 37° С образуется 88 мг кристаллоидной кремнекислоты. Полное превращение происходит в 6 дней при 41° С или через 2 часа при 90° С. По их наблюдениям все нейтральные или щелочные растворы действуют подобным образом, в то время как кислые растворы препятствуют переходу в кристаллоидную форму. Эти показатели хорошо согласуются с известными физико-химическими данными по условиям перехода коллоидной кремнекислоты в кристаллоидную (Эфраим, 1933). Динерт и Ванденбульке заключают, что в природных водах должна находиться почти исключительно неколлоидная кремнекислота. Выводы Гололобова не вполне подтверждают это мнение в отношении морских вод, но, разумеется, не могут быть распространены на все природные воды.

Противоположную точку зрения высказали Тауркей и Бэнгэм (Tourkey, Bangham, 1936). Они определяли кремнекислоту в воде р. Нил и его источников колориметрически, по Динерту и Ванденбульке, а также весовым методом и провели эксперименты по фильтрованию через ультрафильтр Жигмонди—Бахмана природных вод, диализованного золя кремнекислоты и растворов кремнемолибденового желтого комплекса. Из данных этих авторов можно сделать следующие выводы.

1. Понижение содержания кремнекислоты, определяемой колориметрически, после фильтрации через ультрафильтр было больше, чем прирост содержания кремнекислоты после щелочной обработки (при 170-минутном фильтровании понижение было до 60%).

2. В исследованных водах содержалась не только кристаллоидная, но и коллоидная кремнекислота, составлявшая большую часть кремнекислоты.

3. Тонкие ультрафильтры пропускают ту часть кремнекислоты, которая колориметрически определяется без обработки щелочью.

4. 63-минутное ультрафильтрование, практически целиком задерживающее кремнемолибденовый желтый комплекс, все же пропускает около половины диализованного золя кремнекислоты.

5. Определение кремнекислоты в морской воде по Динерту и Ванденбульке не должно, по мнению авторов, давать существенной ошибки, так как кремнекислота находится там уже в течение долгого времени (подразумевается, что в условиях морской воды коллоидная кремнекислота должна успеть перейти в форму, определяемую колориметрическим методом).

Тауркей и Бэнгэм на основании наблюдения над непроницаемостью кремнемолибденового комплекса даже через сравнительно грубые ультрафильтры высказали сомнение в том, что кремнемолибденовый комплекс представляет настоящую гетерополикислоту типа фосфорномолибденовой и мышьякомолибденовой голубой. Авторы считают этот комплекс настоящим коллоидом. Наше мнение сводится к тому, что различные представления о характере кремнекислоты природных вод — кристаллоидном или коллоидном — в значительной степени основаны на том, что различные авторы экспериментировали с различными водами. Разумеется, нельзя отрицать, что в природе могут существовать воды с явным преобладанием коллоидной кремнекислоты (с низкой соленостью и низкой величиной рН). На основании данных ряда авторов можно полагать, что в морских водах подавляющая часть кремнекислоты находится в истинно-растворенном состоянии. Что же касается вопроса о том, дает ли метод Динерта и Ванденбульке только кристаллоидную кремнекислоту, мы полагаем, что по существу ставить его в такой категорической форме не следует. Как в процессах полимеризации кремнекислоты существует непрерывный переход от монокремневой кислоты, через продукты первоначальной полимеризации, к типично высокомолекулярной коллоидной кремнекислоте, так и в обратном процессе повышения степени дисперсности коллоидной кремнекислоты имеется непрерывный переход от коллоидной кремнекислоты низкой степени дисперсности к истинно-растворенной метакремневой или двукремневой кислоте. Колориметрический метод дает всю истинно-растворенную кремнекислоту и, по-видимому, какую-то часть полимеризованных форм кремнекислоты. Этим и могут быть объяснены противоречивые, на первый взгляд, мнения различных авторов по этому вопросу.

Механизм накопления высоких количеств кремнекислоты в морской воде — тема, несомненно, заслуживающая дальнейшего экспериментального изучения. Это накопление идет, вероятно, двумя основными путями — растворением органогенной кремнекислоты скелетов фито- и зооорганизмов и растворением силикатного материала флювиогенного и эолового происхождения с дальнейшим гидролизом растворяющихся силикатов. Все имеющиеся экспериментальные данные убеждают нас в том, что свойства морской воды (сравнительно высокое значение рН и наличие сильных электролитов) не только не способствуют полимеризации монокремневой кислоты, но и содействуют обратному процессу деполимеризации высокомолекулярных мицелл (молекулярный вес кремнекислоты в ее золях ~50 000 (Эфраим, 1933)). Известно, что в условиях нейтрализации продуктов гидролиза тетрахлорида кремния в растворе получается до 80% метакремневой кислоты, а если хлористый водород удален целиком,

то получается раствор двукремневой кислоты $H_6Si_2O_7$. Последняя целиком и быстро переходит через перепонку диализатора и, следовательно, должна полностью определяться колориметрическим методом. Сходными являются и условия гидролиза в щелочных морских водах. Неблагоприятное для полимеризации кремнекислоты действие сильных электролитов морской воды, в частности, сводится к повышению константы ионизации кремнекислоты.

Для разрешения вопроса о соотношении между ионной и молекулярной кремнекислотами в морской воде в литературе имеются только данные Хэгга (Hägg, 1928). Для разбавленных растворов Хэгг из степени гидролиза силиката натрия при разбавлении нашел, что первая константа ионизации равна $\sim 1 \cdot 10^{-9}$, вторая $\sim 1 \cdot 10^{-13}$ (концентрационные, а не термодинамические константы). Очевидно, для морской воды константы ионизации кремнекислоты вследствие влияния сильных электролитов будут выше. Экспериментальных данных по этому вопросу в литературе мы не нашли, но некоторое представление о константе ионизации в морской воде мы можем составить по аналогии с первой константой ионизации для угольной кислоты.

Первая концентрационная константа ионизации углекислоты при $25^\circ C$ для хлорности $19,4\%$ K_1' , согласно данным Буха, Харвея, Гриппенберга и Ваттенберга (Buch, Harvey, Wattenberg, Grippenberg, 1932), в 2,3 раза больше, чем для хлорности $0,5\%$ (Бруевич, 1933, 1938).

Принимая такое же отношение и для первой константы кремнекислоты, получаем ориентировочно для морской воды 35% -ной солености $K_1' = 2,3 \cdot 10^{-9}$, или $pK_1 = 8,64$.

Это значит, что при различных рН степень диссоциации кремнекислоты (α) имеет следующие значения (в %)

рН	8,64	8,2	8,0	7,7
α	50	27	19	10

Таким образом, в ионной форме в летних поверхностных водах находится около четверти всей растворенной кремнекислоты, в глубинных водах с минимальными величинами рН — около одной десятой. Большая часть кремнекислоты в море находится в истинно-растворенном состоянии.

Интересные данные приводят Рабинович и Ласкин (1928) для первой константы ионизации коллоидной кремнекислоты, определенной из кривых потенциометрического титрования. Эта константа порядка $2 \cdot 10^{-4}$, т. е. приблизительно в 200 тыс. раз выше константы для истинно-растворенной кремнекислоты. Наиболее интересным является при этом вывод, что константа ионизации коллоидной кремнекислоты выше, чем угольной кислоты. Это подтверждает замечание Греема, сделанное еще в 1862 г.,

что коллоидная кремневая кислота при равных эквивалентных концентрациях дает растворы, несколько более кислые, чем угольная. С другой стороны, общеизвестным фактом является вытеснение истинно-растворенной кремнекислоты угольной кислотой в термодинамических условиях поверхности Земли — в гипергенных процессах — и, наоборот, вытеснение свободной углекислоты кремнекислотой при высоких температурах глубинных слоев земной коры. Интересно отметить также близость первой константы ионизации коллоидной кремнекислоты и истинной первой константы ионизации угольной кислоты, по Тиллю и Штрохеккеру, — $5 \cdot 10^{-4}$. Впрочем, это совпадение имеет скорее формальный характер, так как поведение угольной кислоты в природных процессах определяется ее кажущейся константой, а не истинной.

Перейдем теперь к рассмотрению вопроса об истинном содержании кремнекислоты в Мировом океане. Согласно Кларку (Clarke, 1924), среднее содержание растворенной кремнекислоты в речном стоке в Мировой океан равно 11,67% от суммы растворенных минеральных веществ. Принимая среднее содержание растворенных минеральных веществ в материковом стоке в океан 75 мг/л (Бруевич, 1949), общее количество материкового стока в океан 37 000 км³ и общую поверхность дна Мирового океана в 361 млн. км², получаем, что на каждый квадратный метр дна океана в течение года осаждается ~0,9 г SiO₂ за счет растворенной в речном стоке SiO₂. Принимая, что общее количество материала, осаждающееся в год в Мировом океане, равно около 7,7 г/м² (Бруевич, 1949), получим, что растворенная кремнекислота речного стока доставляет ~12% всего осадочного материала в Мировом океане. Общее количество кремнекислоты, доставляемой в Мировой океан в растворенном состоянии, равно ~324 млн. т в год, или ~0,23 мг SiO₂/м³ океанской воды. Таким образом, для образования всего запаса растворенной кремнекислоты в Мировом океане потребовалось бы время порядка 10 тыс. лет — срок, в сравнении с возрастом океана, ничтожный. Это убедительно показывает, что современное содержание кремнекислоты в море является результатом динамического геохимического равновесия и что в среднем годовое количество кремнекислоты, поступающей в Мировой океан с речным стоком, равно среднему количеству талассогенной кремнекислоты, осаждающейся в течение года на дно океана. Характеристика фактического содержания кремнекислоты в различных частях Мирового океана требует некоторого отступления в область методики определения кремнекислоты в морской воде.

Обычно в результаты определения кремнекислоты по Динерту и Ванденбульке не вводится солевых поправок. Между тем уже около 20 лет назад Бруевичем и Блиновым было показано,

что при обычной методике определения кремнекислоты в морской воде по интенсивности окраски кремнемолибденовой кислоты получаются сильно заниженные результаты (Бруевич, Блинов, 1933). Для солености морской воды в 35‰ поправочный коэффициент, по указанным авторам, равен 1,66, т. е. истинное содержание кремнекислоты равно найденному при визуальном колориметрировании с искусственным стандартом из пикриновой кислоты, умноженному на 1,66. Несколькими годами позднее Ваттенбергом (Wattenberg, 1937) был снова рассмотрен этот вопрос: он привел поправочные коэффициенты, определенные им совместно с Мейером: коэффициент для той же модификации метода (прибавление 2 мг 10%-ного раствора молибдата аммония на 100 мл морской воды) был найден равным 1,35. Такое противоречие заставило нас в свое время воздержаться от пересчета найденного при колориметрировании содержания кремнекислоты на истинное.

В 1950 г. М. М. Сенявиным, по нашему предложению, были заново выведены поправочные коэффициенты для определения кремнекислоты в морской воде по Динерту и Ванденбульке. Цифры, полученные Сенявиным, в точности подтвердили коэффициенты Бруевича и Блинова, хотя они и были получены через 20 лет иным исследователем на ином океане. Различие между нашими величинами поправочных коэффициентов¹ и данными Ваттенберга и Мейера объясняются, по-видимому, не ошибками самого определения, а различными методами этого определения: у нас визуальное определение в полном спектре в цилиндрах Генера, у Ваттенберга и Мейера — определение в спектрофотометре Пульфриха с применением светофильтра. Таким образом, мы получили полное основание считать, что истинное содержание кремнекислоты в морской воде 35‰-ной солености равно найденному при визуальном колориметрировании и умноженному на коэффициент 1,66.

Рассматриваемые ниже данные по кремнекислоте, полученные Барнесом и Томпсоном (Barnes, Thompson, 1938) для северо-восточной части Тихого океана, получены авторами с использованием модификации Томпсона и Хаультона (Thompson, Houlton, 1933), при которой вместо 2 мл 10%-ного молибдата аммония берется 4 мл этого реактива. Согласно же данным Ваттенберга (Wattenberg, 1937), при изменении количества прибавляемого молибдата аммония от 0,5 до 4 мл окраска остается неизменной.

Следовательно, и для определения кремния в Тихом океане Барнесом и Томпсоном (Barnes, Thompson, 1938) коэффициент

¹ Для морской воды 35‰-ной солености 1,66, для 20‰ — 1,39, для 10‰ — 1,20, для 5‰ — 1,11 (при визуальном колориметрировании). — *Прим. ред.*

1.66 для морской воды солености 35‰ также полностью применим. Дадим теперь очень короткий обзор содержания кремния ($мг/м^3$) в водах различных морей и океанов без солевых поправок, поскольку во всех опубликованных работах величины кремния даются без них.

В западной части Баренцева моря содержание кремния летом в поверхностных водах равно 56—84 $мг/м^3$, у дна — 170—225, и в отдельных случаях до 280, а зимой в поверхностных водах в среднем 140—170, в придонном слое 170—220 $мг Si/м^3$. Летом в южной части Баренцева моря на границе с Белым морем у Канинского берега содержание кремния $\sim 240 мг Si/м^3$ (Бруевич, 1948). В открытых частях Белого моря, по нашим данным, содержание кремния того же порядка, и лишь в глубинных водах Кандалакшского залива, по Воронкову, содержание кремния поднимается до 900 $мг/м^3$ (Воронков, 1941).

В западной части Черного моря в поверхностном горизонте содержание кремния в апреле 1949 г. было $\sim 850 мг/м^3$ и на глубине 2000 м $\sim 5200 мг/м^3$, по определению Я. К. Гололобова (Бруевич, 1953).

В Каспийском море летом 1934 г. в поверхностном слое содержание кремния в южной и средней частях моря колебалось преимущественно от 200 до 400 мг. В сгонных районах восточной части Среднего Каспия оно повышалось приблизительно до 800 $мг/м^3$ и в придонной воде в котловинах Среднего и Южного Каспия поднималось до 3000, а в одном случае — до 3875 $мг/м^3$ на глубине свыше 700 м. Зимой содержание кремния в поверхностном слое колебалось от 100 до 300 мг по восточному берегу, до 500 мг в западной части моря, а в придонных слоях глубоких котловин оно было того же порядка, как и летом (Бруевич, 1937).

В Ла-Манше на станции Е1 Плимутской биологической станции содержание кремния зимой составляло 140—170 $мг/м^3$, весной, в апреле, $\sim 36 мг$ и в июне — аналитический нуль. (Цифры даны по Аткинсу с пересчетом на современную стандартную методику. Бруевич, Блинов, 1933; Инструкция для гидрохимических определений в море, 1938; Харвей, 1948.)

В Северной Атлантике, вблизи Канарских островов ($\sim 30^\circ$ с. ш. и 15° з. д.), на глубине 3000 м содержание кремния было рассчитано Ваттенбергом по данным Аткинса (840 мг) [с пересчетом на современное соотношение между кремнием и пикриновой кислотой (Харвей, 1948)]. По Ваттенбергу, содержание кремния в области подъема глубинных вод у берегов Северной Африки в 1937 г. в поверхностных водах было близко к аналитическому нулю, на глубине $\sim 200 м$ — скачкообразно возрастало до 190 $мг/м^3$; на глубине 900 м, т. е. ниже слоя кислородного минимума, приходящегося здесь на слой $\sim 400 м$, был найден промежуточный максимум кремния с содержанием $\sim 300 мг/м^3$.

Абсолютный максимум на глубине 4000 м составлял 660 мг/м³ (Wattenberg, 1937).

В антарктических водах, согласно данным экспедиции «Дисковери», наибольшее содержание кремния в придонных водах равно 4000 мг/м³ (как и всюду, без солевых поправок); в поверхностных водах Антарктического района, по данным этой же экспедиции, вблизи кромки льда в Атлантическом секторе оно составляет зимой 1400—1600 мг, летом 230—470 мг, то же для восточной части Тихого океана: зимой ~940 мг/м³ (Sverdrup, Johnson, Fleming, 1942).

Большой интерес представляет сравнение содержания кремния в водах Атлантического, Индийского и Тихого океанов по сводке Свердрупа (Sverdrup, Johnson, Fleming, 1942). В южной части Атлантического океана, за исключением области высоких южных широт, содержание кремния от 1000-метрового горизонта до дна заключено в пределах приблизительно 550—1600 мг, в Индийском океане 1100—2200 мг и в северной и северо-восточной частях Тихого океана ~4800 мг/м³. Как видим, содержание кремния в глубинных водах обнаруживает ясное увеличение в направлении от Атлантики до Тихого океана, такое же, как и других биогенных элементов (нитраты и фосфаты), что, в соответствии с общим направлением циркуляции внутри Мирового океана, связано с постепенным «старением» вод при движении от Атлантики, где наблюдается наибольший материковый сток, к Тихому океану, где материковый сток на единицу поверхности океана минимален.

Наибольшие концентрации кремния в морской воде обнаружены в водах восточной части Берингова моря и прилегающей части Тихого океана (Barnes, Thompson, 1938). Здесь в придонных водах содержание кремния достигает 180—200 мкг-ат/л, иногда 220 (станция G8 на глубине 2900 м) и в одном случае 270 мкг-ат/л (станция G32 на глубине 2500 м). Это равно соответственно 5,60; 6,16 и 7,56 мг/л без солевых поправок. Цифры эти близки к максимальным, определенным нами в Охотском море и прилегающей части Тихого океана, и не являются невероятными, несмотря на свою абсолютно очень большую величину. С учетом солевых поправок ($k = 1,66$) получаем истинное содержание растворенного кремния равным соответственно 9,3; 10,3 и 12,6 мг/л или в виде кремнекислоты 20,0; 22,1 и 27,0 мг SiO₂/л. Последнюю величину можно считать максимальным количеством кремния (или кремнекислоты), когда-либо найденным в Мировом океане над поверхностью донных отложений².

² Приводимые максимальные концентрации в северной части Тихого океана сильно завышены (см. «Методы гидрохимических исследований». 1978. М., «Наука», стр. 57—60). — Прим. ред.

Рассмотрим вкратце, каково содержание кремния в грунтовых растворах осадков Мирового океана, т. е. в метаморфизированных морских водах, пропитывающих донные отложения³.

Так, для грунтовых растворов Каспийского моря, по Бруевичу и Виноградовой (1947), имеются следующие средние цифры без солевых поправок для верхнего слоя грунта (колориметрический метод Динера и Ванденбульке) (в мг Si/л):

	Каспий	
Северный	Средний	Южный
23,9	17,4	13,0

В монолитах грунта с углублением книзу содержание кремния несколько повышается, но не дает такого планомерного роста, как аммиачный азот или щелочность. Обычные пределы колебания в содержании кремния в морских грунтовых растворах ~10—25 мг/л (без солевых поправок).

Среднее максимальное значение для содержания кремния в грунтовых растворах Каспийского моря и дальневосточных морей ~20 мг/л без солевых поправок или 33 мг/л с солевой поправкой. Отдельные максимальные величины содержания кремния в грунтовых растворах превосходят 30 мг/л или свыше 50 мг/л с солевой поправкой.

Как мы видели выше, максимальное когда-либо найденное содержание кремния в воде Мирового океана — 12,6 мг/л с солевой поправкой. Этой величине противостоит среднее максимальное содержание кремния в грунтовых растворах морей и океанов ~33 мг/л, а иногда и значительно выше. Таким образом, наивысшее содержание кремния в океанских водах составляет всего лишь около трети среднемаксимальных концентраций кремния в грунтовых растворах.

Различия в химическом составе грунтовых растворов минимальны в отношении основного солевого состава и максимальны в отношении так называемых биогенных элементов и биогидрохимических факторов — щелочности, содержания аммиака, кремния, отчасти фосфатов, железа и т. д. Величина активной реакции рН в верхних горизонтах грунта значительно ниже, чем в морской воде, в среднем ~7,5, иногда несколько ниже, нередко значительно выше. В глубоких горизонтах морских и океанских осадков, по нашим данным, рН повышается и достигает иногда 8,3—8,4, т. е. в общем весьма близок к рН верхних горизонтов морских вод, а иногда и выше их. Гидростатическое давление в грунтовых растворах практически такое же, как и в придонных водах. Мы не видим никаких ясно выраженных факторов, кото-

³ Подробнее о содержании кремния в грунтовых растворах осадков см. стр. 199—218.— Прим. ред.

рые создавали бы непреходимые границы между растворимостью кремнекислоты в морских и океанских придонных водах, с одной стороны, и в грунтовых растворах — с другой. Разница в содержании кремния в придонных водах и в грунтовых растворах обуславливается только различным соотношением между массой воды и силикатного материала в обоих случаях.

Вследствие этого мы считаем грунтовые растворы насыщенными, а придонные морские и океанские воды — не насыщенными кремнекислотой. Степень насыщенности в придонных водах очень грубо и приближенно может быть определена соотношением содержания кремния в придонной воде и в грунтовых растворах (в среднем 33 мг/л с солевой поправкой).

Таким образом, мы видим, что в природных условиях не только не наблюдается выделения кремнекислоты из морских вод («коагуляции» SiO_2), но, наоборот, имеется ясная тенденция к растворению силикатного материала в морской воде. В пределах водной толщи это растворение ограничивается только временем контакта между силикатным материалом и морской водой и огромным преобладанием массы воды над массой кремневого материала.

В грунтах эти соотношения резко изменяются; между массой воды и твердого силикатного материала соотношение смещается в сторону последнего, а время контакта неограниченно возрастает. В результате получается резкое повышение концентрации кремния в жидкой фазе осадков.

Вопросам о коагулирующем действии электролитов морской воды на кремнекислоту и о степени растворимости силикатов в значительной части посвящена работа Мура и Мейнарда (Moore, Maynard, 1929). Авторы испытывали коагулирующее действие отдельных компонентов морской воды и самой морской воды на растворы кремнекислоты трех типов: 1) разбавленный раствор силиката натрия, 2) диализованный раствор силиката натрия и 3) диализованная смесь силиката натрия и соляной кислоты. В последних двух случаях, несомненно, имела место коллоидная кремнекислота, свободная практически от других ионов. Опыты велись с растворами, содержащими 30 мг $\text{SiO}_2/\text{л}$, что отвечает 14 мг $\text{Si}/\text{л}$; сроки наблюдения составляли 25 и 75 дней.

В большинстве случаев уже опыты с растворами кремнекислоты без добавок солей показали заметную, а иногда и очень значительную коагуляцию кремнекислоты: 20—40% от исходной величины. Как оказалось, все три типа растворов кремнекислоты вели себя совершенно различно по отношению к отдельным солям и к морской воде. Так, раствор хлористого натрия концентрации 34,4 г/кг вызывал осаждение двух третей всей кремнекислоты из диализованного силиката натрия и был малоэффективен в остальных случаях. Бикарбонат кальция вызывал осажде-

ние более трети из недиссоциированного раствора силиката натрия. Сернистый магний вообще, как отмечают авторы, не вызывает коагуляции кремнекислоты. Это находится в соответствии с неприменимостью правила Шульце—Харди для гидрофильных коллоидов, к которым относится и коллоидная кремнекислота.

Морская вода оказалась наиболее эффективным осадителем кремнекислоты для всех трех типов растворов кремнекислоты, исследованных Муром и Мейнардом: осаждалось от половины до двух третей всего количества SiO_2 .

В этих опытах выяснилась с полной очевидностью роль природы растворов кремнекислоты, методы их приготовления. Результаты лабораторных опытов Мура и Мейнарда оказались в противоречии с природными процессами, где, как мы видим, морская вода обладает ясно выраженной способностью к дальнейшему растворению силикатного материала и к непрерывному повышению, а не понижению содержания кремнекислоты. Для того чтобы опыты по условиям осаждения кремнекислоты могли быть перенесены на море, объектом исследования должна быть натуральная морская или океанская вода с высоким содержанием кремнекислоты, чего как раз и не было в опытах Мура и Мейнарда. В глубинных морских и океанских водах, где главным образом и наблюдаются высокие концентрации кремнекислоты, подавляющая часть ее находится в истинно-растворенном, а не в коллоидном состоянии. Следовательно, здесь может идти речь не о коагуляции золя кремнекислоты, а о большей или меньшей растворимости свободной кремнекислоты и простых и сложных силикатов в морской воде. В отношении последних, как видно из резкого повышения содержания SiO_2 в грунтовых растворах, в придонных океанских водах предел растворимости еще далеко не достигнут.

Мур и Мейнард в своей работе приводят также данные по растворимости кремнекислоты из некоторых силикатных пород — порита и диабаз. Для порита через сито были отсеяны две фракции — 10 и 48 меш, для диабаз — 48 и 50 меш. Время наблюдения было 75 и 287 дней. На 100 г порошка бралось 2000 мл воды. К сожалению, состав жидкой фазы был выбран не совсем удачно. Применялись четыре жидкости: 1) дистиллированная вода, 2) дистиллированная вода с торфом, 3) дистиллированная вода, насыщавшаяся в течение 24 час. кислородом, 4) дистиллированная вода, насыщавшаяся в течение 24 час. током углекислоты. Так как ни один из этих растворов не отвечает реальным условиям в природе, то результат получился условный. Приведем в сокращенном виде их данные (табл. 2).

Как видим, растворимость в дистиллированной воде без аэрации и насыщения кислородом весьма незначительна. Прибавка торфа, вследствие наличия органических кислот, и продувка

Т а б л и ц а 2

Растворимость кремнекислоты через 75 и 287 дней (в мг SiO₂/л)

Экспериментальный материал	Дисперсность, меш	Дистиллированная вода		Дистиллированная вода + торф		Дистиллированная вода + кислород		Дистиллированная вода + CO ₂	
		75 дней	287 дней	75 дней	287 дней	75 дней	287 дней	75 дней	287 дней
		Глухой опыт	—	1,6	1,9	6,1	1,9	1,6	1,9
Норит	10	7,0	14,4	54,4	51,0	5,6	10,0	65,6	78,4
	48	9,4	20,4	66,0	52,0	6,2	13,6	73,8	89,2
Диабаз	48	6,0	16,0	40,8	45,2	5,4	9,8	46,8	54,2
	150	10,2	15,2	47,4	47,2	6,2	14,2	51,4	50,0

углекислотой резко повышали растворимость силикатов. Здесь достигаются величины растворимости, весьма сходные с теми, что мы имеем в морских грунтовых растворах. Однако, конечно, не на этих опытах мы можем основывать наше представление о растворимости силикатного материала в морской воде. Единственным надежным материалом для суждения о фактической растворимости силикатного материала в морской воде являются пока данные по содержанию кремнекислоты в морских и океанских грунтовых растворах.

Характерные черты распределения кремнекислоты в грунтовых растворах по вертикали — отсутствие закономерного вертикального хода, достижение максимальных величин иногда уже в верхних горизонтах и сравнительно узкий предел колебания растворенной кремнекислоты в осадках различных морей — могут быть поняты как результат различной растворимости различного силикатного материала в грунтовых растворах. Но на различия растворимости, вызванные изменением природы твердой фазы, накладываются также и изменения физико-химических черт самого раствора — прежде всего изменение величины рН при меняющемся содержании и характере органического вещества в грунте. Из приведенных выше данных по содержанию кремнекислоты в морских грунтовых растворах видно, что морские и океанские придонные воды, несмотря на относительно высокую концентрацию в них SiO₂, в значительной степени недонасыщены кремнекислотой. Вследствие этого химическая садка по причине недонасыщенности морской воды SiO₂ в Мировом океане невозможна.

Садка кремнекислоты, доставляемой материковым стоком, происходит биогенным путем. Из растительных форм, как известно, наибольшую роль в качестве концентраторов кремния играет

диатомовый планктон, из животных — простейшие (силикофлагелляты, радиолярии, кремневые фораминиферы, инфузории) и кремневые губки. Невозможность непосредственной садки кремнекислоты по причине недонасыщенности, конечно, не исключает химического связывания с коллоидными формами железа и алюминия. Однако эти последние процессы могут связывать лишь ничтожное количество растворенной кремнекислоты и ни в какой степени не изменяют общего характера ее садки в море.

Из факта ненасыщенности морской воды кремнекислотой вытекает еще одно следствие: возможность повышения содержания кремнекислоты в придонных слоях не только за счет растворения скелетов планктонных организмов, но и за счет непосредственного растворения силикатного материала верхнего слоя грунта⁴.

ЛИТЕРАТУРА

- Бруевич С. В.* 1933. Методика химической океанографии. М., Изд-во Центр. Упр. единой Гидрометслужбы СССР.
- Бруевич С. В.* 1937. Гидрохимия Среднего и Южного Каспия. М., Изд-во АН СССР.
- Бруевич С. В.* 1938. Инструкция для гидрохимических определений в море. М., Пищепромиздат.
- Бруевич С. В.* 1948. Очерк гидрохимии Баренцева моря.— Труды Гос. океанограф. ин-та, вып. 10(22).
- Бруевич С. В.* 1949. Скорость осадкообразования в Мировом океане.— Труды Ин-та океанологии АН СССР, т. 3.
- Бруевич С. В.* 1953. Химия и биологическая продуктивность Черного моря.— Труды Ин-та океанологии АН СССР, т. 7.
- Бруевич С. В., Блинов Л. К.* 1933. Определение кремнекислоты в морской воде.— Бюлл. Гос. океанограф. ин-та, № 14.
- Бруевич С. В., Виноградова Е. Г.,* 1947. Химический состав грунтовых растворов Каспийского моря. Сообщ. 2.— Гидрохимические материалы, т. 12.
- Воронков П. П.* 1941. Основные черты гидрохимического режима северо-восточной части Кандалякшского залива Белого моря.— Сб. Вопросы химии моря. Труды н.-и. учреждений гидрометеослужбы СССР, сер. V, вып. 2. Л.— М., Гидрометеиздат.
- Гололобов Я. К.* 1938. Формы кремнекислоты в морской воде.— Канд. дисс. М., ВНИРО.
- Рабинович А. И., Ласкин И. Е.* 1928. Исследования по электрохимии коллоидов I. Некоторые электрохимические свойства коллоидальной кремнекислоты.— Труды Физико-химического ин-та им. Л. Я. Карпова, вып. 8.
- Харвей Х. В.* 1948. Современные успехи химии и биологии моря. М., ИЛ.
- Эфраим Ф.* 1933. Неорганическая химия, ч. II. Л., Госхимтехиздат.
- Barnes C. A., Thompson T. G.* 1938. Physical and chemical investigations in Bering Sea and portions of the North Pacific Ocean.— Univ. Wash. Publ. Oceanogr., v. 3, N 2.
- Buch K., Harvey H. W., Wattenberg H., Grippenbergs S.* 1932. Über Kohlensäuresystem im Meerwasser.— Rapp. Conc. Explor. Mer., v. 79.
- Clarke F. W.* 1924. The data of geochemistry. Washington.

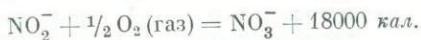
⁴ Выводы опущены.— *Прим. ред.*

- Dienert F., Wandenbulcke F. 1923. Sur le dosage de la silica dans les eaux.— C. r. Acad. sci., v. 176.
- Harman R. W. 1925. Aqueous solutions of sodium silicates.— J. Phys. Chem., v. 29.
- Kahlenberg L., Lincoln A. T. 1898. Solution of silicates and of the alkalies.— J. Phys. Chem., v. 2.
- Moore E. S., Maynard J. E. 1929. Solution, transportation and precipitation of iron and silica.— Econ. Geol., v. 24.
- Roy Ch. J. 1945. Silica in natural waters.— Amer. J. Sci., v. 243, N 7.
- Sverdrup H. U., Johnson M. W., Fleming R. H. 1942. The oceans. New York.
- Thompson T. G., Houlton H. G. 1933. Determination of silicon in sea water.— Ind. Eng. Chem. Analyt. Ed., v. 5.
- Tourkey A. R., Bangham D. H. 1936. Colloidal silica in natural waters.— Nature, v. 138, N 3492.
- Wattenberg H. 1937. Critical review of the methods used for determining nutrient salts and related constituents in salt water.— Rapp. Proc. Verl. Internat. Council Explor. Sea, v. 103, N 4.
- Windisch W. 1925. In welchem chemischen Form befindet sich Kieselsäure im Wasser? Bd 42. Wien, Brauer.

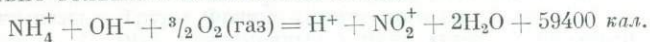
НИТРИТЫ И НИТРИФИКАЦИЯ В МОРЕ

Труды Института океанологии АН СССР, 1954, т. 8, стр. 3—17

Круговорот азота в море осуществляется в многочисленных сложных процессах созидания и распада органического вещества и дальнейших окислительно-восстановительных реакциях. Среди этих последних особое место занимают образование и исчезновение нитритов. Так как нитриты присутствуют в море обычно в очень малых количествах, измеряемых десятими долями и единицами миллиграммов на тонну воды, то они, как правило, мало привлекают внимание исследователей. Между тем нитриты в морской воде принадлежат к числу наиболее интересных и презентативных биогидрохимических индексов процессов круговорота азота в море. Ряд исследователей указывает на чрезвычайную изменчивость содержания нитритов в море — анализы на двух очень близких станциях или на одной и той же станции в различные близкие сроки нередко дают совершенно различные результаты; горизонтальное распределение нитритов также очень сильно зависит от местных условий. Эта лабильность нитритов обусловлена тем, что их образование может быть результатом двух различных процессов: окисления аммиака или восстановления нитратов. Задачей исследователей является выяснение вопроса, какой же из возможных факторов является в каждом данном случае ведущим. Термодинамически реакция окисления нитритов до нитратов является экзотермической и сопровождается понижением свободной энергии, $\Delta F_{298} = -18\,000$ кал. Уравнение реакции имеет вид



Реакция образования нитритов при окислении аммиака также является экзотермической и сопровождается выделением значительно большего количества тепла:



Таким образом, для осуществления обеих этих реакций требуется только активация — биохимическая, химическая или световая.

Бактериальный механизм окисления аммиака до нитритов и нитритов до нитратов был вскрыт еще в прошлом веке работами знаменитого русского микробиолога С. Н. Виноградского (Winogradski, 1890, 1891), который открыл две группы аутотрофных бактерий, осуществляющих этот процесс. Представители рода *Nitrosomonas* окисляют аммиак до нитритов, а виды *Nitrobacter* окис-

ляют нитриты до нитратов. В море нитрифицирующие микроорганизмы были обнаружены Исаченко, выделившим их из морских илов. Многочисленные исследования Исаченко (1914, 1926)¹ показали наличие нитрифицирующей микрофлоры в грунтах и в придонных водах Баренцева, Азовского и Черного морей. *Nitrosomonas* был обнаружен в море многими исследователями, однако, как правило, это были воды заливов или воды, находящиеся под явным влиянием материкового стока. В водах открытого океана нитрифицирующая микрофлора обычно не обнаруживалась, так же как и в прибрежных районах не были найдены специфически морские виды *Nitrosomonas*.

Интересные обобщения по вопросу о нахождении нитрифицирующей микрофлоры в море сделала Карей (Carey, 1938). Она приводит обстоятельную сводку данных прежних исследователей, искавших в море бактериальные возбудители процессов нитрификации. Ее исследования имели целью осветить два основных вопроса: может ли морская вода сама по себе продуцировать нитриты или нитраты и существуют ли в океане какие-либо области, кроме океанского дна, где бы имелись нитрифицирующие бактерии и протекали бы процессы нитрификации.

Исследованию подвергались пробы морской воды с различных глубин и станций; пробы инкубировались в стерильных склянках в темноте при комнатной температуре. В другой серии наблюдений инкубировалась морская вода, предварительно выдержанная в течение 30 мин. при 80° С, к которой после реаэрации добавлялся морской грунт или планктон. Третью серию составляли опыты со «стандартной средой», заведомо благоприятной для процесса нитрификации. Эта среда состояла из 10 г песка, 1 г карбоната кальция, 40 мл морской воды, 5 мг кислого фосфата калия и 5 мг сернистого аммония на склянку. При изучении окисления нитритов до нитратов сернистый аммоний заменялся 5 мг нитрита калия. К сожалению, в опытах Карей не производилось количественных определений аммиака, нитритов и нитратов, а даны лишь качественные характеристики. Результаты ее опытов сводятся к следующему.

Морская (океанская) вода без добавок грунта или планктона

I. Вода, взятая непосредственно над грунтом, продуцирует нитриты, но гораздо слабее, чем сам ил; через два месяца образуются только следы нитритов. Нитраты не образуются и после трех месяцев инкубации.

II. Вода, взятая далеко от суши с глубин 10—200 м, не продуцирует нитритов в течение 44 дней ни сама по себе, ни на стандартных средах, ни будучи обогащенной аммиачными солями.

¹ См. также Исаченко Б. Л. 1951. Избранные труды, т. 1. М.—Л., Изд-во АН СССР.—Прим. ред.

Влияние добавок донных отложений (грунт)

I. Грунты, взятые вблизи суши.

1. На стандартных средах продуцируются значительные количества нитритов, позднее окисляющихся до нитратов. Нитраты во всех случаях продуцируются слабее, чем нитриты.

2. Грунты, продуцирующие нитриты и нитраты на стандартных средах, не продуцируют их на стерильной морской воде без добавок аммиачных солей или нитритов при сроках опыта до 52 дней.

II. Грунты с больших глубин продуцируют нитриты очень слабо и в небольших количествах. Нитраты вовсе не образуются (сроки опытов до 86 дней).

Влияние добавок планктона

I. Вблизи суши.

1. Концентрированный диатомовый планктон из прибрежных районов (заливы), введенный в морскую воду, содержащую фосфаты и стерильный морской песок, продуцирует аммиак, окисляющийся далее до нитритов, но не до нитратов (срок опыта 20 дней).

2. Тот же планктон в стерильной стандартной среде с добавкой аммиачных солей или без добавки продуцирует нитриты, но не нитраты (срок опыта 43 дня).

3. Концентрированный копеподовый планктон из залива, введенный в различных количествах в стерильную морскую воду, дает резко выраженную продукцию нитратов.

4. Динофлагеллятовый планктон, введенный в стерильную стандартную среду без сернокислого аммония, дает аммиак и нитриты. Нитраты не образуются.

II. Вдали от суши. Копеподовый планктон, собранный с континентального шельфа с глубины 100 м и введенный в стерильную морскую воду и стандартную среду без сернокислого аммония, продуцирует значительное количество аммиака и только очень слабые следы нитритов после долгой инкубации.

Разбирая вопрос о бактериальной нитрификации в море, следует отметить точку зрения Калиненко (1948), вовсе отрицающего существование аутоτροφной бактериальной нитрификации, как ее понимал Виноградский. Калиненко утверждает, что нитрификации в лабораторных опытах не происходит, если вместе с солями в среду не вносится органическое вещество, без которого, по его мнению, невозможен процесс нитрификации. Во всех опытах, где в аммиачной среде Виноградского была обнаружена нитрификация, контрольный посев на мясо-пептонный агар давал массовое развитие бактерий, прекрасно развивающихся на органической среде, которым Калиненко и приписывает нитрифицирующую

функцию. Это присвоение основной роли в процессах нитрификации широкому числу видов гетеротрофных бактерий и отрицание роли автотрофных бактерий большинством микробиологов не разделяется.

Крисс и Рукина (1949) обнаружили бактерии, окисляющие аммиак до нитритов даже в сероводородных глубоководных плах Черного моря. Авторы пишут: «Нитрификаторы встречаются на дне моря и в большом количестве (стр. 413—414). Разумеется, данные этих авторов требуют подтверждения. Если это действительно окажется так, вряд ли может быть сомнение, что в данном случае встречены бактерии в латентном состоянии, а не активно функционирующие. Указание авторов, что в анаэробных условиях кислород для процессов нитрификации (с последующим, якобы мгновенным, восстановлением нитритов под действием денитрификаторов) получается путем использования кислорода углекислоты, не выдерживает критики вследствие противоречия с термодинамикой процессов:



Таким образом, для разложения углекислоты требуется затратить гораздо больше энергии, чем может быть получено даже при полной нитрификации аммиака до нитратов, не говоря уже об окислении только до нитритов.

Еще труднее, чем с вопросом об окислении аммиака до нитритов, обстоит дело с нахождением в море микроорганизмов, окисляющих нитриты в нитраты. По приведенным выше данным Каррей, образование нитратов на специальных средах с различным морским материалом (планктон, бентические организмы) протекало еще слабее, чем образование нитритов.

В большинстве глубоководных илов и в планктоне нитратообразователей не было обнаружено. Как замечает ЗоБелл (ZoBell, 1946), большинство исследователей молчаливо принимает гипотезу образования нитратов бактериями морского дна с последующим постулением нитратов в зону фотосинтеза, но для такой точки зрения нет достаточно убедительных фактических данных.

Тем не менее прямые наблюдения в открытых районах морей и океанов, не связанных ни с поверхностным стоком с суши, ни с непосредственным влиянием вертикальной циркуляции, достигающей дна, совершенно неопровержимо показывают продукцию нитритов, притом иногда в концентрации, достигающей десятков миллиграммов 1 м^3 , и в менее яркой форме — продукцию нитратов. Таким образом, вопрос о бактериальном механизме процессов нитрификации для открытых морей и океанов является пока неясным.

Иначе обстоит дело с вопросом о восстановлении нитритов и нитратов в море. Оба эти процесса представляют реакции эндо-

термические и могут идти только при условии затраты энергии извне.

Количество энергии, потребное для этих реакций, очевидно, равно количеству энергии, выделенному в реакциях образования нитритов из аммиака и нитратов — из нитритов. В море энергия для восстановления нитратов и нитритов может быть получена при окислении растворенных и взвешенных органических веществ. Некоторые исследователи показали наличие в море денитрификаторов, восстанавливающих нитраты до нитритов и до аммиака. Как известно, первоначально этому процессу придавали очень широкое значение, а Брандт (Brandt, 1899) развил даже гипотезу, согласно которой в низких широтах именно бактериальное восстановление нитратов до свободного азота является причиной низкой биологической продуктивности тропических морей. В настоящее время установлено, что функция денитрификации широко распространена среди гетеротрофных морских бактерий. По ЗоБеллу (ZoBell, 1946), около половины видов бактерий, найденных в море, способны восстанавливать нитраты до нитритов в пробах морской воды, обогащенной нитратами и органическим веществом. Однако незначительные концентрации органического вещества в морской воде, особенно же усвояемого органического вещества, чрезвычайно ограничивают фактическую деятельность денитрификаторов, которые полностью проявляют свои потенциальные возможности только в морских осадках ниже окисленной пленки.

Весьма интересный материал для понимания течения процессов окисления—восстановления азотистых соединений в море дают лабораторные опыты по инкубации проб морской воды в различных условиях. Отметим работы в этом направлении Крепса с сотрудниками (Бокова, Борсук, Вержбинская, Крепс, Лукьянова, 1936), многочисленные исследования Скопинцева (1938, 1940, 1947, 1950 и др.), а также ряда иностранных авторов, как, например, Харвея (1948), Брааруда и Клема (Braarud, Klem, 1931) и Рейкстроу (Rakestraw, 1936). Последний особенно много занимался изучением образования и исчезновения нитритов. Его опыты вкратце сводились к следующему. Пробы поверхностной воды фильтровались и разливались в склянки из стекла пирекс. К части проб прибавлялись аммиачные соли или нитраты. Половина проб стерилизовалась. Половина склянок хранилась на свету и половина в темноте. Анализы на нитриты делались в течение 19 дней. Приведем некоторые результаты этих наблюдений.

1. При инкубации в темноте проб морской воды, независимо от того, простерилизована она или нет, не происходило существенного изменения в содержании нитритов, даже в случае прибавления нитратов или аммиака.

2. Пробы на свету обнаруживали изменения в содержании нитритов. Если содержание нитритов в начале опытов было высоким,

оно понижалось, но не так быстро, как в присутствии нитратов. Если содержание нитритов вначале было мало, оно несколько повышалось, причем в присутствии нитратов быстрее. Через 19 дней содержание нитритов возвращалось к первоначальному.

3. Скорость исчезновения нитритов не зависела от наличия избытка аммиачных солей, и слабое повышение нитритов было отмечено только в пробах с низким первоначальным содержанием нитритов.

4. Попытки разобраться в причинах изменения содержания нитритов не дали удовлетворительных результатов. В одной серии опытов сумма нитритного и нитратного азота оставалась постоянной, в то время как содержание нитритов сильно падало, в другой серии — рост нитратов не компенсировался падением нитритов.

Данные Скопинцева, полученные в опытах с малым содержанием азотистых веществ в воде, показали, что концентрация нитратов начинает возрастать только после очень долгих сроков инкубации, превышающих сроки, применявшиеся другими исследователями.

Все кажущиеся «неувязки» при рассмотрении хода изменений содержания нитритов в инкубируемых пробах воды объясняются сложностью процессов окисления—восстановления азотистых веществ. Нитриты могут появляться в результате как окислительных, так и восстановительных процессов и, будучи промежуточными продуктами, представляют на каждый данный момент лишь химическое или биохимическое «сальдо» всех процессов превращения азотистых веществ.

При рассмотрении возможности нитрификации в тех или иных условиях следует иметь в виду, что стадия окисления аммиака до нитритов может быть в достаточной степени развита лишь тогда, когда концентрация неразложившегося органического вещества уже достаточно снижена, а окисление нитритов в нитраты развивается лишь тогда, когда концентрация аммиака уже достаточно снижена вследствие окисления его до нитритов. Эта закономерность установлена на основании лабораторных наблюдений над пробами морской воды, обогащенной планктоном. В водах открытого моря, за исключением самого придонного слоя, концентрации аммиака так малы, что не могут задерживать процесс бактериального окисления нитритов до нитратов, если бы такой процесс имел место в водах открытых морей.

Существенным фактором изменения (уменьшения) содержания нитритов и аммиака в морях оказывается потребление этих азотистых соединений наряду с нитратами фитопланктоном. Наличие потребления фитопланктоном нитратов не требует доказательств, поскольку нитраты в море являются господствующей формой связанного азота, дающей резко выраженные сезонные колебания, совпадающие с соответственными периодами разви-

тия и отмирания фитопланктона. Потребление же фитопланктоном нитритного и аммиачного азота не столь очевидно вследствие их малого содержания в море. Произведенные физиологами растений эксперименты с почвами показывают даже преимущественное потребление растениями аммиачного азота перед нитратным, поскольку нитратный азот до его ассимиляции растением должен быть сначала восстановлен до аммиака. Несомненные доказательства столь же быстрого потребления морским фитопланктоном нитритов, как нитратов и аммиачных солей, были даны Шрейбером (см. Харвей, 1948) в его опытах со свободными от бактерий культурами одноклеточной водоросли *Carteria*. Потребление аммиака культурой *Nitzschia* в лабораторных условиях было доказано Харвеем (1948). В дальнейшем лабораторными опытами было показано, что диатомовые *Biddulphia mobilis* и *Melosira* дают обильный рост на нитритном и аммиачном азоте (Cooper, 1933). Это же было установлено Браарудом и Фойном (Braarud., Фун, 1931) для бактериально-стерильных культур *Chlamidomonas*, которые потребляют аммиачный азот даже предпочтительно перед нитратным. Косвенным доказательством потребления нитритов и аммиака в море растительным планктоном может служить наблюдаемое в период размножения фитопланктона уменьшение содержания аммиачного и нитритного азота (Cooper, 1933). Лабораторные опыты Харвея (1948) показали преимущественное потребление диатомовым планктоном аммиака перед нитритами. Эти опыты проводились в условиях высокого содержания аммиачного азота в среде (400 мг/л), чего не наблюдается в водах открытого океана.

Все наши наблюдения над режимом нитритов и нитратов в морях (в Баренцевом, Каспийском) показали почти полное отсутствие этих соединений в трофогенном слое в период развития фитопланктона. Такое отсутствие нитритов и нитратов следует рассматривать как доказательство физиологического потребления нитритов в процессе питания фитопланктона.

Небактериальные процессы восстановления и окисления в морской воде могут быть обусловлены перешедшими в морскую воду ферментами, происходящими из бактерий или из тканей отмерших и распадающихся морских растительных и животных организмов. Возможность такого внеклеточного действия ферментов в пробах морской воды была показана Крепсом с сотрудниками (Бокова, Борсук, Вержбинская, Крепс, Лукьянова, 1936) для Мурманского залива. Однако эти данные, вполне убедительные при объяснении течения процессов денитрификации под влиянием внеклеточных ферментов, мало что дают для суждения о ходе процессов нитрификации.

Чисто химические каталитические реакции окисления аммиака до нитритов и далее до нитратов в условиях морской воды неизвестны. Во всяком случае такие реакции теоретически вполне

возможны, так как эти процессы не требуют затраты энергии. Нужна лишь соответственная активация процесса. Фотохимическая активация окисления аммиака до нитритов была отмечена ЗоБеллом (ZoBell, 1946) и Рейкстроу и Холлендером (Rakestraw, Hollaender, 1936). Аткинс (Atkins, 1930) указывает, что стандартные растворы нитрита натрия теряют в своей концентрации при хранении вследствие образования нитратов, «так что этот же процесс может иметь место и в морской воде при хранении». Поскольку при хранении разбавленных растворов нитрита натрия в них обычно прибавляется консервант, то, по-видимому, Аткинс имел в виду образование нитратов абиогенным путем.

Обратный процесс — восстановление нитратов до нитритов и нитритов до аммиака, как указывалось выше, возможен лишь при условии затраты энергии. Таким источником энергии может быть свет, прежде всего ультрафиолетовый свет как несущий наибольший квант энергии.

Как указывает Огг (Ogg, 1927), Тиле было показано, что раствор нитратов при экспозиции в ультрафиолетовом свете дает возрастающе сильную реакцию на нитриты. Мур и Вебстер (см. Огг, 1927) в 1919 г. показали, что аналогичное образование нитритов в растворах нитратов имеет место и под влиянием солнечного света. Усиление этого эффекта света в кварцевых сосудах по сравнению со стеклянными свидетельствует о том, что восстановление нитратов обусловлено в основном именно коротковолновой радиацией. В морской воде коэффициенты поглощения света (избирательное поглощение плюс рассеяние), как известно, максимальны для длинноволновой радиации и сильно уменьшаются с уменьшением длины волны в области видимого спектра, но вновь увеличиваются в области ультрафиолетовой радиации. Таким образом, ультрафиолетовое излучение может играть роль лишь для самых верхних слоев моря.

Как видно из приведенных выше наблюдений, в различных условиях могут идти фотохимические процессы окисления аммиака до нитритов (Rakestraw, Hollaender, 1936, ZoBell, 1946 и др.), процессы окисления нитритов до нитратов (Atkins, 1930) и восстановления нитратов до нитритов (Ogg, 1927). В первых двух случаях имеет место лишь световая активация экзотермического процесса, в последнем — ультрафиолетовая радиация доставляет необходимую энергию для эндотермической реакции. Все эти процессы могут иметь место только в верхнем слое моря и не имеют значения для всей основной толщи морской воды вследствие поглощения света. Рассматривая в целом вопрос о механизме процесса образования нитритов при окислении аммиака и окислении нитритов далее до нитратов, следует признать, что хотя отдельные возможные факторы, обуславливающие эти процессы, известны, все же далеко не всегда ясно, какие из возможных факторов являются

ведущими и действительно определяющими. По-видимому, в случаях зимней вертикальной циркуляции, достигающей дна на шельфе, процесс нитрификации может быть в основном связан с деятельностью нитрифицирующей микрофлоры поверхностного слоя грунта и придонного слоя. В случае же изоляции верхних слоев от грунта в открытом море вполне возможна ведущая роль абиотических факторов: света и, может быть, биохимических и химических катализаторов.

Следует все же сделать оговорку, что отрицательный результат поисков бактериальной нитрификации в открытом море, возможно, связан с методическими трудностями, так что и этот путь нельзя считать окончательно закрытым.

Общие же соображения по поводу несомненно идущей в море нитрификации могут быть сведены к следующему.

Основные глубинные массы воды океанов содержат грубо осредненно: аммиачного азота 5—10 мг/м³, нитритного азота меньше 1 мг/м³, нитратного азота 400—500 мг/м³, органического азота 100—200 мг/м³. Таким образом, нитраты являются основной формой связанного азота в океане, количественно резко превышающей все остальные формы азота, вместе взятые. Основным фоном существования форм азота в океане является бедность океанской воды органическим веществом, которое к тому же является весьма стойким, и высокое содержание растворенного кислорода. Оба эти обстоятельства делают весьма затруднительным течение денитрификационных процессов, которые оказываются приуроченными к областям с высокими концентрациями фитопланктона и продуктов его распада, т. е. к прибрежным районам и донным осадкам, где имеется достаточно связанной с органическим веществом энергии для осуществления процесса денитрификации.

В основной же массе вод океана действует ясно выраженная термодинамическая тенденция — окисление аммиака, образующегося в процессах распада органического вещества, до нитратов с соответственным уменьшением свободной энергии. При этих условиях даже очень медленно текущие биохимические и химические процессы должны сдвигать все равновесие форм азота в сторону накопления нитратов. Точное выяснение механизма этого процесса и роли в нем абиотических факторов должно быть предметом дальнейших работ.

Обратимся теперь к тому, что известно о фактическом распределении нитритов в море и о причинах и особенностях этого распределения. Изучение содержания нитритов в море у нас производилось Государственным океанографическим институтом и Мурманской биологической станцией в 1928—1933 гг. в Баренцевом, Белом и Карском морях (Бруевич, Крепс и Вержбинская), лабораторией химии моря ВНИРО на Каспийском море (Бруевич,

Трофимов, Скопинцев и др.), Государственным гидрологическим институтом в Японском море (Воронков). Из иностранных авторов наиболее обстоятельные работы по режиму нитритов в море принадлежат Orrу, Аткинсу и Райкстроу, (Orr, 1927; Atkins, 1930; Rakestraw, 1936).

Наши данные по нитратам в водах полярных морей указывают на существование очень четких особенностей вертикального распределения и сезонного хода нитритов (Бруевич, 1931, 1948). Зимой при отсутствии развития фитопланктона и при наличии вертикального перемешивания водной толщи нитриты во всем столбе воды или полностью отсутствуют, или присутствуют в ничтожных концентрациях (порядка $0,1-0,2 \text{ мг N/м}^3$). Весной и в начале лета, с появлением термической стратификации начинается повышение содержания нитритов во всем столбе (десятые доли мг N/м^3) и возникает максимум нитритов в слое $50-100 \text{ м}$, реже в слое $50-150 \text{ м}$ и преимущественно на горизонте 50 м . В июне содержание нитритов по всей вертикали значительно возрастает (до $1,0-1,7 \text{ мг N/м}^3$) с максимумом на $50-100 \text{ м}$ (до $2-3 \text{ мг N/м}^3$). Наиболее резко такое распределение бывает выражено в августе, когда максимальные концентрации в среднем составляют $2-6 \text{ мг N/м}^3$. Максимальное содержание нитритного азота для Баренцева моря (в августе) составляет $14,7 \text{ мг N/м}^3$. В сентябре с уменьшением продукции фитопланктона содержание нитритов падает. В ноябре с прекращением развития фитопланктона и возникновением вертикальной циркуляции содержание нитритов падает до нуля или немногих десятых долей мг N/м^3 .

В мелководных районах летом повышение концентрации нитритов распространяется до дна. Особенности вертикального распределения нитритов выражены особенно четко в области высоких широт.

В Черном море, по нашим данным, распределение нитритов по вертикали носит несколько отличный от других морей характер в связи с аномальным химическим обликом этого моря. В апреле 1949 г. нитриты в количестве десятых долей миллиграмма находились во всей верхней толще воды до глубины 750 м с максимумом ($1-1,5 \text{ мг N/м}^3$) на горизонтах $100-200 \text{ м}$.

В Каспийском море в верхних горизонтах вертикальное распределение и сезонный ход нитритов принципиально таковы же, как и в морях более высоких широт. Однако абсолютные величины нитритов в зоне максимума в этом море невелики и в среднем по разрезам обычно не превышают 1 мг N/м^3 (Бруевич, 1937, 1939).

В основных чертах распределение нитритов в области средних широт в районе Ла-Манша сходно с распределением, наблюдаемым в Баренцевом море (Atkins, 1930; Соорег, 1933). Интересные данные для характеристики вертикального распределения нитритов в зависимости от широты дают исследования Рейкстроу (Rakestraw,

1936) для Северной Атлантики от мыса Код (42° с. ш. — восточный берег Северной Америки) до Карибского моря. В области континентальной ступени против гавани Нью-Йорка наибольшие концентрации нитритов у дна ($2-6 \text{ мг N/m}^3$) были на глубинах 30—75 м. Выше содержание нитритов было близко к нулю. В глубоководном районе от мыса Код (42° с. ш.) до Бермудских островов максимум нитритов (до $3-4 \text{ мг N/m}^3$) в летнее время лежал в слое 50—100 м. К югу от Бермудских островов и до Карибского моря включительно абсолютные количества с уменьшением широты уменьшаются, причем относительно большие концентрации иногда наблюдаются у поверхности. Зона максимума нитритов лежит около 100-метровой глубины и выражена иногда резко, иногда слабо (преимущественно $0,5-1 \text{ мг N/m}^3$). Сезонные колебания нитритов для группы станций на широте около 35° с. ш. и 70° з. д. указывают на существование максимума нитритов в январе—феврале и минимума летом в июле.

Таким образом, из данных Рейкстроу можно вывести заключение о понижении зоны максимума нитритов с уменьшением широты, что, очевидно, находится в связи с понижением слоя скачка плотности воды.

Весьма интересны данные о зависимости положения и величины промежуточного нитритного максимума от условий его образования. Купер (Cooper, 1933) отмечает ясную связь между максимумом нитритов и слоем скачка плотности: нитритный максимум находится под термоклином. Ниже мы рассмотрим эту связь подробнее. Очень интересна связь между величиной нитритного максимума и показателями интенсивности фотосинтеза в трофогенном слое — активной реакцией (рН) и растворенным кислородом. Уже во время наших работ в Баренцевом море в 1928—1930 гг. мы отмечали, что максимальные величины нитритов в слое их максимума находятся под максимальными величинами рН и насыщения кислорода (Бруевич, 1931). Тогда же нами было отмечено, что нередко в слое максимума нитритов (50—100 м) имеется также и минимум растворенного кислорода. Это уменьшение кислорода в зоне образования максимума нитритов дало нам основание высказать мысль, что накопление нитритов связано с окислительными процессами, протекающими в этом слое, куда падают остатки планктонных организмов, продуцируемых в верхнем трофогенном слое. Вряд ли сейчас можно сомневаться в том, что практическое отсутствие нитритов в самом фотосинтетическом слое связано, как мы указывали выше, с потреблением нитритов в этом слое развивающимся фитопланктоном. Этого мнения сейчас придерживается большинство исследователей (Крепс, Вержбинская, Аткинс, Рейкстроу, Купер и др.). Харвей (1948) указывает, что на Интернациональной гидрографической станции Е1 (Ла-Манш) в августе 1928 г. отмечалось быстрое образование нитратов. Аткинс (1930),

в это же время обнаруживший регенерацию фосфатов, указывает, что при этом образование нитратов сопровождалось продукцией нитритов вплоть до очень высоких концентраций ($38,9 \text{ мг N/м}^3$). Считая, что нитриты являются индикатором быстрого превращения аммонийных солей в нитраты, Аткинс не выражает никакого сомнения в том, что нитриты являются промежуточным звеном именно в окислении аммиака до нитратов, а не в восстановлении нитратов до нитритов.

Купер (Cooper, 1933), сравнивая продукцию нитритов в августе (до $38,9 \text{ мг N/м}^3$) и в меньшей степени в сентябре (до $16,1 \text{ мг N/м}^3$) и октябре (до $15,6 \text{ мг N/м}^3$) 1928 г. с продукцией нитритов в августе 1931 г. (до $\sim 7 \text{ мг N/м}^3$), указывает на влияние слоя скачка на продукцию нитритов в промежуточном слое максимума нитритов. Слой скачка в августе 1928 г. был ясно выражен, и высокие величины нитритов находились только под термоклином и только во время его существования. В августе 1931 г. слой скачка был разрушен штормовыми погодами, и высокие величины нитритов уже не наблюдались. Нитриты, попадавшие при перемешивании воды в слой фотосинтеза, быстро потреблялись фитопланктоном.

В. С. Буткевич, основываясь на том, что наличие нитрифицирующей микрофлоры в поверхностных водах открытого океана не доказано, считал более вероятным, что наличие нитритного максимума связано с восстановлением нитратов (см. Бруевич, 1931). Такой же точки зрения придерживались Брааруд и Клем (Braarud, Klem, 1931). Крепс и Вержбинская (Kreps, Verjbinskaja, 1932) отмечают очень хорошую обратную зависимость между уменьшением нитратов в Баренцевом море в весенне-летнее время и ростом содержания нитритов. Эта зависимость является отражением зависимости между ростом содержания нитритов при отмирании и распаде фитопланктонных организмов и потреблением нитратов фитопланктоном.

Согласно наблюдениям Рейкстроу, высокие концентрации нитритов в верхнем слое связаны с высоким содержанием нитратов и фосфатов. Обратное же положение не всегда правильно. Очевидно, эта корреляция основана на увеличении нитритов в районах высокой продуктивности фитопланктона, обусловленной, в первую очередь, высоким содержанием нитратов и фосфатов, что, конечно, совершенно не противоречит замечанию Крепса и Вержбинской. Высокое же содержание нитратов и фосфатов в глубинных водах не сопровождается повышенным содержанием нитритов.

Весной, с развитием диатомовых и началом потребления фосфатов и нитратов, исчезают в верхнем слое и нитраты, что ясно указывает на их биологическое потребление.

В отношении связи содержания нитритов с плотностью и температурой воды Рейкстроу отмечает следующее.

1. Когда точка перегиба кривой плотности понижается, то положение максимума нитритов также понижается.

2. Образование нитритов продолжается и при низких зимних температурах, но с повышением температуры нитриты начинают потребляться развивающимися диатомовыми.

3. Наличие резко выраженного максимума нитритов совпадает с высокими градиентами плотности. Понижение содержания нитритов выше скачка плотности, обусловливаемое деятельностью диатомовых, локализуется и интенсифицируется благодаря резко выраженной в это время стратификации.

Рассматривая ход изменения во времени содержания нитритов, аммиака и нитратов, Рейкстроу приходит к выводу, что изменения нитритов ближе связаны с изменениями аммиака, чем с изменениями нитратов. Другими словами, нитриты чаще являются продуктом окисления аммиака, чем восстановления нитратов.

Некоторые авторы отмечали случаи сильного повышения содержания нитритов в самом поверхностном слое. Рейкстроу отмечает такие случаи для юго-западной части Северной Атлантики, на разрезе между мысом Гаттерас и Бермудскими островами и в Карибском море (например, ст. 1405 — 2 мг N/м^3 и ниже — нуль). Странная горизонтальная неравномерность распределения этих поверхностных величин заставила Рейкстроу предположить влияние «особых факторов — возможно, фотохимических».

Очень нерегулярные изменения в содержании нитритов в поверхностном слое обнаружили также Мацудаира и Ясуи (Matsudaïra, Yasui, 1932, 1933) во время рейса из Нагасаки в Шанхай.

В резкой форме наличие высоких величин нитритов в поверхностном слое воды наблюдал Калле (Kalle, 1937) в Северном море в январе 1935 г. Параллельно ясно выраженной оси максимальных соленостей, идущих от пролива Па-де-Кале далеко на северо-восток, тянулась отчетливо выраженная полоса максимального содержания нитритов с необычно высокими величинами 20—30 мг нитритного азота на 1 м^3 . Этот «вторичный нитритный максимум», как его назвал Калле, связан с взаимодействием вод высокой солености с водами, опресненными действием стока Рейна и Мааса. В результате массовой гибели планктона на стыке этих двух водных масс резко обостряются процессы распада органического вещества с дальнейшей нитрификацией, что и служит причиной образования этих необычайно высоких концентраций нитритов. Отметим также, что в том же Северном море близ о-ва Сильт (у западного побережья Ютландии, в районе непосредственного влияния речного стока Рейна и Мааса) отмечены исключительно высокие величины содержания нитритов — до 29 мг N/м^3 (Kalle, 1937).

Исключительно высокие концентрации нитритов в океане были обнаружены Ваттенбергом (Wattenberg, 1937) во время работ «Метеора» в 1937 г. в Южной Атлантике у западно-африканских

берегов в районе 10—30° ю. ш. На ст. 311, вблизи Капо-Бьянко, над окраиной шельфа на горизонте около 50 м были найдены концентрации до 40 мг нитритного азота на 1 м³ (в придонном слое). Районы западно-африканского побережья в этих широтах характеризуются мощным подъемом кверху холодных глубинных вод, богатых биогенными элементами, и в связи с этим большой продукцией планктона. От ст. 311 область высоких промежуточных максимумов нитритов распространяется в сторону открытого океана в слое около 50—100 м (15—20 мг N/м³). В то же время на более южном разрезе (широта Зеленого мыса) на ст. 330—334 при сходных гидрологических условиях содержание нитритов над шельфом до глубины 95 м было равномерным и гораздо более низким: 4—6 мг N/м³. Причины громадного расхождения в продукции нитритов Ваттенберг видит в резком различии характера планктона. В первом случае (ст. 311) планктон был почти исключительно животный, во втором случае — очень обильный диатомовый. Ваттенберг приходит к выводу, что причина лежит в различном механизме распада зоо- и фитопланктона. При распаде животного белка в морской воде в равновесии с реакциями регенерации находятся более высокие концентрации нитритов, чем при распаде растительного белка. Приблизительно таковы же результаты опытов Брандта, Рейкстроу и Ренна (Brandt, Rakestraw, Renn, 1937), согласно которым при инкубации морской воды с культурой *Nitzschia* даже через 42 дня нитриты еще не образовались, в то время как смешанный зоо- и фитопланктон показал энергичное образование нитритов уже через 8 дней. Сходные результаты в отношении животного и растительного планктона получил и Купер (Cooper, 1933) при изучении регенерации фосфора.

Распространение высоких величин нитритов от шельфа Африки к открытому океану Ваттенберг склонен рассматривать как «пространственную, вертикальную проекцию временного последовательного ряда образования аммиака, нитритов и нитратов». Мы полагаем, выражаясь более просто, что причина различий в концентрациях нитритов при распаде животного и растительного белка лежит в меньшей стабильности животного белка и в более легком его усвоении бактериями, что приводит к бурным процессам распада, к более быстрому накоплению нитритов. Сохранение высоких концентраций последних обусловлено при этом двумя причинами: гораздо меньшим потреблением нитритов фитопланктоном в условиях резкого превышения зоопланктона над фитопланктоном (ст. 311) и затрудненностью второй стадии нитрификации вследствие повышенного содержания органического вещества и аммиака, являющихся факторами, противодействующими второй стадии нитрификации. Кроме того, как замечает и Ваттенберг, большую роль играет также глубина станции: на малых глубинах (ст. 311) все процессы распада ограничены меньшими объемами

воды, чем за пределами шельфа. Это соображение, несомненно, имеет общее значение и должно учитываться при попытках объяснения высоких величин нитритов над шельфом и вне его.

В Охотское море (по нашим работам 1949 и 1950 гг.) общий характер распределения нитритов таков же, как и в других морях соответственных широт. В летне-осеннее время максимум нитритов выражался обычно единицами миллиграммов на 1 м^3 и располагался на глубинах 25—75 м. Выше и ниже слоя максимума содержание нитритов соответствовало десятым долям $\text{мг}/\text{м}^3$ или нескольким единицам миллиграммов. Распределение максимума нитритов по глубинам в летне-осенний период (в процентах от общего числа случаев) характеризуется следующим образом:

Глубина, м	10	25	50	75	
Содержание, %	0	39	54	7	(всего 100%)

В 97% случаев максимум нитритов приходился ниже слоя скачка биогенных элементов. В северо-западной части Тихого океана в это же время скачок биогенных элементов находился преимущественно в слое 25—50 м, а максимум нитритов на горизонте 50 м. В мае 1950 г. распределение нитритов в слое 0—100 м было равномерным, что связано с перемешиванием верхнего слоя, а концентрация была в среднем $\sim 2,5 \text{ мг N}/\text{м}^3$.

Над большими глубинами северо-восточной части Тихого океана Робинсон и Вирт (Robinson, Wirth, 1934) к западу от о-ва Ванкувер, как правило, не обнаруживали нитритов. В слое же обычного промежуточного максимума на горизонте 50 м содержание нитритов не превышало $5\text{--}7 \text{ мг N}/\text{м}^3$.

В Индийском океане в слое промежуточного максимума нитритов содержание их достигает очень высоких величин — около $20 \text{ мг N}/\text{м}^3$. И здесь величина максимума нитритов связана с резко выраженным слоем температурного скачка (Харвей, 1948).

Для антарктических вод интересные данные по распределению нитритов дает Дикон (Deacon, 1933) на основании результатов работ экспедиции «Дисковери». В антарктической зоне содержание нитритного азота на поверхности доходит до $6\text{--}7 \text{ мг N}/\text{м}^3$, а на глубине 80—100 м до $8 \text{ мг N}/\text{м}^3$. С появлением слоя температурного скачка ниже него нитриты уже не обнаруживаются. В субантарктических водах содержание нитритов падает к северу от 5,5 до $3,5 \text{ мг N}/\text{м}^3$. К северу от субтропической конвергенции содержание нитритов очень мало. Но еще дальше к северу, непосредственно под слоем скачка под тропическими водами, содержание нитритов доходит до $30 \text{ мг N}/\text{м}^3$. Это, по-видимому, наибольшая концентрация нитритов, найденная в океане вдали от суши. Обращает на себя внимание обстоятельство, что столь высокое содержание нитритов было найдено под тропическими водами, обычно мало продуктивными.

**Промежуточные максимумы нитратов в морях и океанах
в летний период**

Район	Найденные максимумы, мг N/м ³		Исследователь	Примечание
	обычные	наиболь- шие		
Баренцево море	Десятые доли и единицы	14,7	Бруевич (1931)	—
Белое море	То же	10,5	То же	—
Черное море	Десятые доли	Единицы	Бруевич (1953)	—
Каспийское море	»	»	Бруевич (1937)	—
Северное море	Единицы	29	Kalle (1937)	Близ Ютланд- дии
Ла-Манш	Единицы и десятые доли	38,9	Cooper (1933)	Август, 1928, ст. E1
Западная часть Северной Атлан- тики, Нью-Йорк,	Десятые доли и единицы	7	Rakestraw (1936)	Карибское мо- ре близ Гонду- раса, ст. 1589
Карибское море	—	40	Wattenberg, 1937	У африканских берегов, ст. 311
Восточная часть Северной Атлан- тики	—	40	Wattenberg, 1937	У африканских берегов, ст. 311
Южная часть Ат- лантики	Единицы	30	Deacon (1933)	—
Охотское море	Десятые доли и единицы	14,2	Бруевич, Бого- явленский, Мокиевская (1960)	—
Северо-восточная часть Тихого океана	Единицы	5-7	Robinson, Wirth (1934)	—
Антарктические воды	»	8	Deacon (1933)	—

В таблице приведена сводка максимальных величин нитритов для различных морей и океанов. Цифры максимумов для Северного моря, Ла-Манша, Северной Атлантики у берегов Северной Африки и для Южной Атлантики являются исключительно высокими. Эти цифры представляют исключение из обычных величин промежуточных максимумов нитритов, которые составляют десятые доли или немногие единицы миллиграммов азота на 1 м³.

Нитриты в морской воде в зависимости от условий являются показателями как окислительных, так и восстановительных процессов. Промежуточный летний максимум нитритов (на глубинах в среднем ~50 м) по всем имеющимся данным можно считать результатом окисления аммиака, а не восстановления нитратов.

Нитриты в морях, в которых сезонные температурные изменения выражены достаточно ясно, показывают очень четкий сезонный ход, который выражается в образовании промежуточного максимума нитритов на глубине ~ 50 м, в развитии его в течение гидрологического лета в связи с продукцией планктона и в исчезновении максимума нитритов поздней осенью в связи с охлаждением моря и началом зимней вертикальной циркуляции. Зимой нитриты распределяются равномерно во всем слое вертикальной циркуляции и образование их продолжается при низких температурах.

Наиболее ярко сезонный ход нитритов выражен в высоких и средних широтах в соответствии с ясно выраженным ходом сезонных гидрологических изменений. В более низких широтах слой максимума нитритов обнаруживается в более глубоких горизонтах, около 100 м.

Положение слоя скачка плотности и сезонный ход этого положения определяет и вертикальный ход биогенных элементов. Ниже летнего скачка плотности располагается слой скачка биогенных элементов, под последним же на горизонте в среднем около 50 м (на 10—25 м выше или ниже 50 м) располагается промежуточный максимум нитритов. Ниже 100 м концентрация нитритов обычно резко понижается, часто до аналитического нуля ($<0,1$ мг N/м³).

Указанное расположение скачка концентрации биогенных элементов и нитритов связано с тем, что нижняя граница слоя, в котором идет еще достаточно заметный фотосинтез, расположена ниже скачка плотности, что определяет и более низкое положение скачка биогенных элементов (фосфор, кремний).

Отсутствие или наличие лишь следов нитритов выше слоя скачка биогенных элементов и скачка плотности определяется потреблением нитритов фитопланктоном. Более низкое положение максимума нитритов по сравнению со слоем скачка биогенных элементов связано с местонахождением области энергичного распада более крупных планктонных форм (зоопланктона).

В морях с более интенсивным речным стоком нитритный промежуточный максимум поднимается выше 50 м — до 25 м, а может быть и выше.

Интенсивность летнего промежуточного максимума нитритов в известной степени связана с продуктивностью трофогенного слоя. Наблюдается тенденция повышения этих максимумов с повышением продуктивности верхнего слоя. В отдельных случаях отмечается увеличение максимума нитритов с повышением рН и насыщения кислородом в трофогенном слое.

Величины промежуточных максимумов нитритов не связаны с биомассой фитопланктона в продуцирующем слое в момент наблюдения и могут отражать картину предшествующего времени.

Происхождение нитритов не обязательно связано с бактериальными процессами. Экспериментально доказана возможность образования их как ферментативным путем, так и фотохимически (для верхнего слоя). Фактический механизм образования нитритов в море все еще недостаточно ясен; возможно несколько его толкований, и полная его расшифровка требует дальнейших исследований.

Мало изучены механизм образования исключительно высоких максимумов нитритов и причины задержки процесса нитрификации на стадии образования нитритов. Экспериментальные данные указывают на роль зоопланктона и его распада в образовании высоких концентраций нитритов, что подтверждается и наблюдениями в море.

Микробиологические исследования процесса нитрификации в пробах океанской воды, взятой вдали от суши и вне связи с грунтом и планктоном, дают, как правило, отрицательный результат. Существующие по этому вопросу данные все еще нельзя считать решающими вопрос однозначно, в частности, в связи с недостаточной продолжительностью сроков инкубации.

В открытых глубоководных областях океана действует непреодолимая термодинамическая тенденция превращения всех форм связанного азота в нитраты. Причинами этого являются экзотермичность окисления аммиака и нитратов, незначительность содержания растворенного органического вещества и его высокая химическая и биохимическая стойкость, являющиеся препятствием для обратного процесса — денитрификации. В результате происходит сдвиг всех реакций в сторону образования нитратов. Наличие в водах глубоководных областей океана лишь небольшого количества органического азота и следов аммиака является результатом динамического равновесия между процессами создания органического вещества в тонком верхнем трофогенном слое океана и поступлением с суши, с одной стороны, и процессами его распада и окисления во всей остальной медленно циркулирующей мощной толще океанской воды — с другой.

ЛИТЕРАТУРА

- Бокова Е. Н., Борсук В. Н., Вержбинская Н. А., Крепс Е. М., Лукьянова В. С. 1936. Об органических катализаторах или ферментах в морской воде.— Архив биол. наук, т. 43, вып. 2-3.
- Бруевич С. В. 1931. Гидрохимические работы Государственного океанографического института в Баренцевом море в 1927—1930 гг.— Докл. I Сессии Гос. океанограф. ин-та, № 1. М., изд. Гос. океанограф. ин-та.
- Бруевич С. В. 1937. Гидрохимия Среднего и Южного Каспия. М., Изд-во АН СССР.
- Бруевич С. В. 1939. Динамика химического состава Каспийского моря в период падения его уровня (1933—1937 гг.).— Изв. Русск. геогр. о-ва, № 6.

- Бруевич С. В.* 1948. Очерк гидрохимии Баренцева моря.— Труды Гос. океаногр. ин-та, вып. 10(22).
- Бруевич С. В.* 1953. Химия и биологическая продуктивность Черного моря.— Труды Ин-та океанологии АН СССР, т. 9.
- Бруевич С. В., Божоявленский А. Н., Мокиевская В. В.* 1960. Гидрохимическая характеристика Охотского моря.— Труды Ин-та океанологии АН СССР, т. 42.
- Исаченко Б. Л.* 1914. Исследования над бактериями Северного Ледовитого океана.— Труды Мурманской научно-промысл. эксп. 1906. СПб.
- Калиненко В. О.* 1948. Гетеротрофные организмы в роли нитрификаторов.— Почвоведение, № 6.
- Крисс А. Е., Рукина Е. А.* 1949. Восстановительные и окислительные процессы в сероводородной области Черного моря.— Микробиология, т. 18, вып. 5.
- Скопинцев Б. А.* 1938. О скоростях регенерации биогенных элементов (N и P) при бактериальном разложении планктонных организмов.— Микробиология, т. 7, вып. 6.
- Скопинцев Б. А.* 1940. Исследование регенерации азота и фосфора при разложении отмершего планктона.— Докл. АН СССР, т. 36, № 8.
- Скопинцев Б. А.* 1947. О скорости разложения органического вещества отмершего планктона.— Докл. АН СССР, т. 58, № 8.
- Скопинцев Б. А.* 1950. Органическое вещество в природных водах (водный гумус).— Труды Гос. океанограф. ин-та, вып. 17(29).
- Харвей Х. В.* 1948. Современные успехи химии и биологии моря. М., ИЛ.
- Atkins W. R. C.* 1930. Seasonal changes in the nitrite content of sea water.— J. Marine Biol. Assoc., U. K., v. 16, N 2.
- Braarud T., Foyn E.* 1931. Beiträge zur Kenntnis des Stoffwechsels im Meer.— Avhandl. utg. Horsk. vid.-akad. Oslo. Math.-naturvid. Kl., v. 14, N 1.
- Braarud T., Klem A.* 1931. Hydrographic and chemical investigation in coastal waters of Norway.— Hvalradets skr. (Oslo), N 1.
- Brandt K.* 1899. Über den Stoffwechsels im Meere.— Wiss. Meeresuntersuch., Bd 4.
- Brandt K., Rakestraw N. W., Renn Ch. E.* 1937. The experimental decomposition and regeneration of nitrogenous organic matter in sea water.— Biol. Bull., v. 72, N 1.
- Carey C.* 1938. The occurrence and distribution of nitrifying bacteria in the sea.— J. Marine Res., v. 1.
- Cooper L. H. N.* 1933. Chemical constituents of biology importance in the English Channel, November 1930 to January 1932. Pt 1. Phosphate, silicate, nitrate, nitrite, ammonia.— J. Marine Biol. Assoc., v. 18.
- Deacon J. E. R.* 1933. General account of the South Atlantic Ocean.— Discovery Rept., v. 7.
- Isatchenko B. L.* 1926. Sur la nitrification dans les mers.— C. r. Acad. sci., v. 182.
- Kalle K.* 1937. Nährstoff-Untersuchungen als hydrographisches Hilfsmittel zur Unterscheidung von Wasserkörpern.— Ann. Hydrogr., Bd 65.
- Kreps E. M., Verjbinskaja N. A.* 1932. Observations on the nitrite changes in the Barents Sea.— J. Conseil perman. intern. explorat. mer., v. 7, N 1.
- Matsudaira Y., Yasui Z.* 1932. Surface observations between Nagasaki and Shanghai.— J. Oceanogr., v. 4, N 2.
- Matsudaira Y., Yasui Z.* 1933. Surface observations between Nagasaki and Shanghai.— J. Oceanogr., v. 5, N 2.
- Orr A. P.* 1927. The nitrite content of sea water.— J. Marine Biol. Assoc. U. K., v. 14, N 1.

- Rakestraw N. W.* 1936. The occurrence and significance of nitrite in the sea.— Biol. Bull., v. 71, N 1.
- Rakestraw N. W., Hollaender A.* 1936. Photochemical oxidation of ammonia in sea water.— Science, v. 84, N 2185.
- Robinson R. J., Wirth H. E.* 1934. Ammonia, albuminoid ammonia and organic ammonia in the Puget Sound Area in the summers of 1931—1932.— J. Conseil perman. intern. explorat. mer., v. 9, N 2.
- Wattenberg H.* 1937. Die chemischen Arbeiten auf der «Meteor».— Fahrt Februar bis Mai 1937. Beiheft zum September.— Ann. Hydrogr., Bd 65.
- Winogradski S. N.* 1890. Recherches sur les organismes de la nitrification.— Ann. Inst. Pasteur, v. 4.
- Winogradski S. N.* 1891. Recherches sur les organismes de la nitrification.— Ann. Inst. Pasteur, v. 5.
- ZoBell C. E.* 1946. Marine Microbiology. U. S. A., Massachusetts, Waltham.

О ТЕМПАХ МИНЕРАЛИЗАЦИИ ВЗВЕШЕННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В НИЗКИХ ШИРОТАХ ТИХОГО ОКЕАНА В ПРЕДСЕДИМЕНТАЦИОННУЮ СТАДИЮ

Геохимия, 1963, № 3, стр. 329—332

Из ряда работ по изучению содержания биогенных элементов в грунтовых растворах океанских осадков и по возрастанию их концентрации в толще донных отложений мы имеем ясное представление об энергии процесса разложения органического вещества в толще осадков. Представляет большой интерес выяснение степени стабильности органического вещества, попадающего в верхний слой донных отложений, выяснение того, какая часть органического вещества, продуцированного фитопланктоном в данных условиях, достигает дна¹.

Мы приводим ниже такой сугубо-ориентировочный расчет для низких широт Тихого океана в примерных границах 30° с. ш.—30° ю. ш. с минимальными величинами осадкообразования и продукции органического вещества.

Содержание органического углерода в верхнем слое осадков в этом районе составляет ~0,25% или менее (Безруков и др., 1961; Романкевич, 1962). Скорость накопления пелагических осадков в области распространения красных глин и фораминиферовых осадков в тропических и субтропических районах Тихого океана, по ряду авторов, может быть принята ориентировочно 3—5 мм в 1000 лет или в среднем ~4 мм/1000 лет (Бруевич, 1949; Старик и др., 1960; Старик и др., 1961; Старик, Жарков, 1961; Жарков, 1962; Kuenen, 1946; Arrhenius at oth., 1951; Goel at oth., 1957; Arrhenius, 1961)².

Для Индийского океана средняя скорость образования осадков для верхнего слоя дночерпателя южнее экватора в пределах широт 0—37°, как это можно извлечь из данных Старика и Жаркова (1961), равна 5,3 мм и для нижнего дночерпательного слоя 14 мм. Это близко к данным по аналогичному району Тихого океана и, таким образом, в известной степени подтверждает их.

Скорость образования 4-миллиметрового осадка 50%-ной влажности в 1000 лет отвечает выпадению 3 г сухого осадка на 1 м² в год (Бруевич, 1949). Содержание органического углерода

¹ Оценка количеств органического вещества, достигающих дна и захораниваемых в осадках различных морских и океанских бассейнов, приводится в монографии О. К. Бордовского «Органическое вещество морских и океанских осадков в стадию раннего диаганеза». М., «Наука», 1974.—Прим. ред.

² Сводка данных по скорости современного осадкообразования в Мировом океане дана А. П. Лисицыным в статье «Скорость современного осадкообразования в океане».—Океанология, 1971, № 6.—Прим. ред.

в осадке, непосредственно выпадающем на поверхность ложа моря, очевидно, должно быть очень близко к содержанию его в верхнем слое осадка, т. е. к 0,25%. Таким образом, количество органического углерода, ежегодно выпадающего на поверхность дна в рассматриваемом районе, должно быть близко к $3 \cdot 0,0025 = 0,0075 \text{ г/м}^2$ в год.

Для оценки степени стабильности этого органического вещества донных отложений океана можно сопоставить его с количеством органического вещества, из которого оно образовалось.

Изучению содержания и состава взвешенного органического вещества в океанах посвящен ряд работ Лисицына (1955, 1959, 1960, 1962а и б), собравшего по этому вопросу обширный материал.

Концентрация взвеси, согласно Лисицыну, сильно увеличена в океанских водах в деятельном слое океана (0—200 м), а ниже его отличается сравнительной однородностью и для Тихого океана в его низких широтах может быть принята ориентировочно равной $\sim 0,6 \text{ г/м}^3$. При средней глубине рассматриваемого района Тихого океана (за исключением менее глубоководного района к югу от экватора и к западу от о-ва Самоа) $\sim 5000 \text{ м}$ общее количество взвеси в столбе воды от поверхности океана до дна составляет 3000 г/м^2 .

Содержание органического углерода во взвеси с относительной надежностью известно лишь для деятельного слоя океана. Лисицын для поверхностных вод Антарктики, Индийского океана, Красного и Средиземного морей дает среднее содержание 8,67% органического углерода (Лисицын, 1962б). В настоящее время мы не имеем надежных данных по содержанию органического углерода в промежуточных слоях. Для $C_{\text{орг}}$ в придонных субтропических и тропических водах мы, согласно сказанному выше, должны принять величину $\sim 0,25\%$ $C_{\text{орг}}$ и для всего Тихого океана, за исключением неретических районов, не выше 0,5%.

Так как наннопланктон, составляющий основную массу планктона, как можно полагать по работам Скопинцева (1947, 1961), разлагается уже в верхних 100 м, а органическое вещество микропланктона, опускаясь до глубин 1500—2000 м, разлагается уже на 90%, то верхний предел содержания органического вещества во взвеси во всей толще океанских вод определяется в 0,8—1,0% от взвеси, а среднее содержание можно принять близким к 0,75%. В таком случае общее количество взвешенного органического углерода под 1 м^2 в Тихом океане в примерных пределах широт около 30° с. ш. и 30° ю. ш. ориентировочно равно около $3000 \cdot 0,0075 = 22 \text{ г}$. Принимая во внимание, что на 1 м^2 поверхности дна выпадает в 1 год $0,0075 \text{ г } C_{\text{орг}}$, приходим к выводу, что при такой крайне низкой скорости осадкообразования, которую мы имеем в низких широтах Тихого океана, полный

обмен всего запаса взвешенного органического вещества в океанской воде, включая и самое стабильное в этих районах Тихого океана, происходит за срок около $22 : 0,0075 = 3000$ лет.

Расчет может быть произведен и иным способом. При среднем содержании взвешенного органического углерода в 1 м^3 воды в $0,6 \cdot 0,0075 = 0,0045 \text{ г/м}^3$ и осаждении $C_{\text{орг}}$ $0,0075 \text{ г/м}^2$ ежегодно происходит осаждение органического углерода из эффективного слоя воды $0,0075 : 0,0045 = \frac{5}{3} \text{ м}$. Все количество взвешенного органического углерода 22 г во всех слоях 5000 м перейдет в осадок за $5000 : \frac{5}{3} = 3000$ лет.

По величине первичной продукции (практически — фитопланктона) в Тихом океане мы пока не имеем обобщающих надежных данных³.

Минимальная величина продукции фитопланктона для Мирового океана в целом, по расчетам Винберга (Винберг, 1960), составляет $3,5 \cdot 10^{10} \text{ т } C_{\text{орг}}$ в год. Стиман-Нильсен (Steeman-Nielsen, 1951) для океанских вод тропической и субтропической зон принимает первичную продукцию равной $35-70 \text{ г С/м}^2$ в год. Согласно критике Винберга (1960), данные Стиман-Нильсена в 2-3 раза занижены против истинных величин⁴. Принимаем в соответствии с этим верхний предел для субтропических и тропических вод Тихого океана 70 г С/м^2 в год. В то же время переходит в осадок $0,0075 \text{ г С/м}^2$. Таким образом, из всей величины первичной продукции сохраняется и переходит в донные отложения $\sim 0,0075 \cdot 100/70 = 0,01\%$, а $99,99\%$ всего созданного органического вещества минерализуется в водной толще, и компоненты его вновь поступают в круговорот вещества в океане. Ничтожность остающегося от минерализации органического вещества является мериллом его относительной стабильности. Однако время пребывания органического вещества в верхних метрах океанских осадков в тысячи раз превосходит время его нахождения во взвеси в водной толще, что и является причиной дальнейшей его минерализации. Темпы последней, в связи с очень высокой стабильностью седиментогенного материала, являются исключительно низкими. Крайне низкие темпы распада органического

³ Одно из обобщений по первичной продукции Мирового океана на основе радиоуглеродного метода было сделано О. И. Кобленц-Мишке, В. В. Волковинским и Ю. Г. Кабановой в работе «Первичная продукция Мирового океана». — Сб. «Программа и методика изучения биогеоценозов водной среды». М., «Наука», 1970. — *Прим. ред.*

⁴ Сопоставление $70 \text{ г } C_{\text{орг}}$, продуцируемого ежегодно на 1 м^2 поверхности океана, с общим количеством органического углерода во всем столбе океанской воды под 1 м^2 , равным $22 \text{ г } C_{\text{орг}}$, указывает на то, что в условиях высоких температур верхнего слоя в тропической части Тихого океана распад планктона идет чрезвычайно быстро. С другой же стороны, возможно, что данные Стимана-Нильсена не так уж занижены, как это полагает Винберг. — *Прим. ред.*

вещества в пелагических осадках Тихого океана обуславливают возможность сохранения в их грунтовых растворах нитратов и, по-видимому, также растворенного кислорода.

«Омоложением» органического вещества осадков является стадия его прохождения через бентосные организмы. Количество бентоса в пелагических низкоширотных районах Тихого океана, согласно Филатовой (1960), колеблется в пределах от 0,01 до 0,5 г/м², в среднем около 0,1 г/м². Это значение отвечает содержанию сухого вещества приблизительно в 0,03 г/м², или ориентировочно ~0,01 г/м² органического углерода. Последняя величина близка к среднему количеству органического углерода, ежегодно осаждающегося на 1 м² площади дна океана.

Таким образом, биомасса донных организмов по содержанию органического углерода грубо приближенно того же порядка, что и количество органического углерода, ежегодно переходящего в осадки. Это указывает на большую роль бентосных организмов в «омоложении» природы органического вещества, захораниваемого в осадках.

К сожалению, сейчас еще нет данных по продолжительности жизни глубоководных бентосных организмов, что не позволяет ближе подойти к выяснению динамики органического вещества в пограничном слое между океаном и его ложем.

ЛИТЕРАТУРА

- Бруевич С. В. 1949. Скорость осадкообразования в Мировом океане.— Труды Ин-та океанологии АН СССР, т. 3.
- Безруков П. Л., Лисицын А. П., Романкевич Е. А., Скорнякова Н. С. 1961. Современное осадкообразование в северной части Тихого океана.— В кн.: Современные осадки морей и океанов. М., Изд-во АН СССР.
- Винберг Г. Г. 1960. Первичная продукция водоемов. Минск, Изд-во АН БССР.
- Жарков А. П. 1962. Сцинтилляционный метод счета С¹⁴ и применение радиоуглеродного метода к изучению процессов современного осадкообразования. Автореф. дисс. Ленинградский технол. ин-т.
- Лисицын А. П. 1955. Атмосферная и водная взвесь как исходный материал для образования морских осадков.— Труды ИО АН СССР, т. 13.
- Лисицын А. П. 1959. Взвешенное вещество в океане.— Тезисы докладов на заседании Океанографической комиссии АН СССР, 5—12 января 1959 г. М., изд. Океанограф. ком. АН СССР.
- Лисицын А. П. 1960. Распределение и состав взвеси в водах Индийского океана. Сообщ. 1.— Океанологические исследования, № 2.
- Лисицын А. П. 1961. Распределение и состав взвешенного материала в морях и океанах.— В кн.: Современные осадки морей и океанов. Труды совещания 24—27 мая 1960 г. М., Изд-во АН СССР.
- Лисицын А. П. 1962а. Распределение и состав взвеси в водах Индийского океана. Сообщ. 3.— Океанологические исследования, № 5.
- Лисицын А. П. 1962б. Взвешенные вещества в океане.— Труды Океанограф. комиссии, т. 10, вып. 3.
- Романкевич Е. А. 1962. Органическое вещество в поверхностном слое осадков западной части Тихого океана.— Океанологические исследования, № 5.

- Скопинцев Б. А. 1947. О скорости разложения органического вещества отмершего планктона.— Докл. АН СССР, т. 58, № 8.
- Скопинцев Б. А. 1961. Некоторые результаты изучения органического вещества в морских осадках применительно к познанию процессов осадкообразования.— В кн.: Современные осадки морей и океанов. М., Изд-во АН СССР.
- Старик И. Е., Жарков А. П. 1961. Скорость осадкообразования в Индийском океане по данным радиоуглеродного метода.— Докл. АН СССР, т. 136, № 1.
- Старик И. Е., Жарков А. П., Лисицын А. П. 1960. О темпах седиментации в южной части Индийского океана. Труды VII Сессии по определению абсолютного возраста геологич. формаций. М., Изд-во АН СССР.
- Старик И. Е., Жарков А. П., Лисицын А. П. 1961. Скорость современного и позднечетвертичного осадкообразования в южной части Тихого океана по данным радиоуглеродного метода.— Докл. АН СССР, т. 139, № 4.
- Филагова З. А. 1960. К вопросу о количественном распределении донной фауны в центральной части Тихого океана.— Труды Ин-та океанологии АН СССР, т. 41.
- Arrhenius G. 1961. Pelagic sediments. Scripps Inst. Oceanogr. Univ. Calif. Reprints.
- Arrhenius G., Kjelberg G., Libby W. 1951. Age determination of Pacific chalk ooze by radiocarbon and titanium content.— *Tellus*, v. 3, N 4.
- Kuenen Ph. H. 1946. Rate and mass of deep-sea sedimentation.— *Amer. J. Sci.*, v. 244, N 8.
- Goel P. S., Kharkar D. R., Lar D., Narsapraya N. 1957. Berillium-10 concentration in deep-sea sediments.— *Deep-sea Res.*, v. 4, N 3.
- Steeman-Nielsen E. 1951. Measurement of the production of organic matter in the sea by means of Carbon-14.— *Nature*, v. 167, N 4252.

IV. ХИМИЯ ГРУНТОВЫХ РАСТВОРОВ

И ПАЛЕОХИМИЯ

БИОГЕННЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В ГРУНТОВЫХ РАСТВОРАХ СЕВЕРНОГО, СРЕДНЕГО И ЮЖНОГО КАСПИЯ

Совместно с Е. Г. Виноградовой

Докл. АН СССР, 1946, т. 54, № 5, стр. 423—426

Уже первые работы по изучению биогенных элементов и биогидрохимических факторов в растворах, пропитывающих донные отложения природных водоемов — пресных и морских (Бруевич, Певзняк, Позниовская, Сибириков, 1938; Бруевич, Виноградова, 1940), показали, что в грунтовых растворах наблюдается резкое увеличение концентрации биогенных элементов по сравнению с придонной водой. Наблюдения, произведенные в Северном, Среднем и Южном Каспии в течение сжатого времени, в апреле — июне 1940 г., позволили прийти к излагаемым ниже выводам. Грунтовые растворы извлекались из грунта частично отсасыванием на коронке Бюхнера, а главным образом, для определения солености, центрифугированием в герметически закупоренных пробирках на электроцентрифуге. Пробы грунта добавлялись дночерпателем Петерсена. Микрометоды исследования изложены в отдельном руководстве (Бруевич, 1944). При определении фосфатов и кремнекислоты солевые поправки не вводились. рН определялось микроколориметрически. Введены солевые поправки по Бруевичу и Скопинцеву; величина рН с температурными поправками приведена в форме pH_p (по Паличу).

Сводка средних величин для всего моря приведена в табл. 1. Общие выводы могут быть кратко сведены к следующему.

1. Соленость грунтовых растворов, как правило, как уже отмечалось ранее (Бруевич, Виноградова, 1940), выше солености придонной воды. Причиной является то, что грунты представляют «ловушки» наиболее плотных вод, протекающих над ними. Соленость грунтовых растворов восточной части Северного Каспия в 1940 г. в связи с продолжавшимся (и временно остановившимся в 1940 г.) осолонением Северного Каспия представляет аномалию: она ниже солености придонных вод. Во всех остальных частях Северного Каспия, а также в Среднем и Южном Каспии соленость грунтовых растворов выше солености придонных вод.

Таблица 1

Средний химический состав грунтовых растворов Северного, Среднего и Южного Каспия на глубинах меньше 100 м (дочерпательные пробы, лето 1940 г.)

Район Каспийского моря	Илы		Песчанистые илы и глинистые пески		Илы и песчанистые илы с ракушей		Ракуша	
	придонная вода	грунтовый раствор	придонная вода	грунтовый раствор	придонная вода	грунтовый раствор	придонная вода	грунтовый раствор
Хлорность, г Cl/kg								
Северный Каспий	2,28	3,26	4,83	4,88	3,57	3,92	5,07	5,23
Средний »	5,33	5,37	—	—	5,40	5,43	5,42	5,46
Южный »	5,38	5,42	—	—	5,41	5,43	5,43	5,44
Соленость S, г/kg								
Северный Каспий	5,53	7,83	11,52	11,64	8,56	9,38	12,08	12,46
Средний »	12,69	12,78	—	—	12,85	12,92	12,90	12,99
Южный »	12,80	12,90	—	—	12,88	12,92	12,92	12,95
Активная реакция (рН)								
Северный Каспий	8,70	7,72	8,69	7,87	8,64	7,84	8,64	7,90
Средний »	8,23	7,77	—	—	8,20	7,81	8,26	7,85
Южный »	—	—	—	—	8,11	7,76	8,25	7,94
Фосфор фосфатный, мг P/l								
Северный Каспий	0,007	1,1	0,010	0,045	0,007	0,032	0,018	0,033
Средний »	0,005	0,20	—	—	0,005	0,15	—	0,024
Южный »	—	0,36	—	—	0,007	0,025	0,007	0,034
Кремний, мг Si/l								
Северный Каспий	0,67	23,9	0,48	6,7	0,41	6,7	0,25	4,5
Средний »	0,37	17,4	—	—	0,64	12,1	0,24	1,6
Южный »	—	13,0	—	—	0,30	6,6	0,20	1,6
Аммонийный азот, мг N/l								
Северный Каспий	0,034	17,8	0,050	2,5	0,030	2,1	0,026	1,2
Средний »	0,031	8,5	—	—	0,030	2,5	0,017	0,31
Южный »	—	1,5	—	—	0,043	1,0	0,034	1,3

2. рН грунтовых растворов во всех трех частях моря обнаруживает понижение от ракушечных грунтов к илам в связи с гораздо меньшей промываемостью последних. Эти определения рН носят, как все микроколориметрические определения рН, ориентировочный характер. По абсолютной величине они близки

или несколько выше величин, электрометрически измеренных в самом грунте (Бруевич, 1936).

3. По соотношению между содержанием биогенных элементов и механическим составом все грунты делятся на две резко различные группы: илы с очень высоким содержанием биогенных элементов и прочие грунты — песчанистые илы, илистые пески, пески, ракуша — с гораздо более низким содержанием биогенных элементов. Причина заключается, с одной стороны, в приуроченности Р и N главным образом к мелкой фракции и, с другой — в меньшей промываемости более тонких осадков. Но даже в наименее концентрированных грунтовых растворах содержание биогенных элементов значительно выше, чем в придонных водах.

4. Содержание биогенных элементов в настоящих илах характеризуется явным уменьшением от Северного к Среднему и далее к Южному Каспию. Это связано с соответственным уменьшением продукции фитопланктона от Северного Каспия, с мощным влиянием здесь Волги, к Среднему и Южному Каспию. Таким образом, ясна количественная связь между продукцией фитопланктона, органическим веществом грунта и концентрацией биогенных элементов в грунтовых растворах. Прочие, более грубые типы осадков всех трех частей моря весьма близки по содержанию биогенных элементов, что связано с лучшей промываемостью более грубых осадков. Содержание биогенных элементов в смеси ила с ракушей в Среднем Каспии выше, чем в илисто-песчано-ракушечных грунтах Северного Каспия. Это объясняется меньшей заиленностью грунтов Северного Каспия и прямой зависимостью между количеством мелкой фракции в грунте и концентрацией биогенных элементов в грунтовом растворе. Превышение содержания биогенных элементов в илисто-ракушечных грунтах Среднего Каспия над содержанием их в Южном находится в связи с уменьшением содержания биогенных элементов в грунтовых растворах илов Южного Каспия по сравнению со Средним.

5. Содержание биогенных элементов в илах обнаруживает в общем уменьшение с увеличением глубины моря в данном месте. Это связано с уменьшением продукции фитопланктона в более глубоководных частях моря по сравнению с прибрежными районами и большей минерализацией органических остатков, достигающих дна, в глубоководных районах (табл. 2).

В табл. 2 ст. 16 и 17 отвечают более древним, размываемым в настоящее время флювиогенным осадкам подводного Апшеронского хребта, разделяющего котловины Среднего и Южного Каспия.

6. Сероводород в грунтовых растворах Красноводского залива, характерного сильным сероводородным заражением донных

Таблица 2

Связь между составом грунтового раствора и глубиной моря
в данном месте

	Средний Каспий, западная часть, слой грунта 0—15 см		Южный Каспий, слой грунта 0—40 см			
			разрез Жилой—Куули		восточная часть; разрез Куруинский Камень — о-в Огур- чинский	
	ст. 1	ст. 153	ст. 16	ст. 17	ст. 28	ст. 26
Глубина моря, м	19	35	100	171	460	960
Щелочность, мг-экв/л	11,7	10,7	5,6	5,4	6,7	8,7
Аммонийный азот, мг/л	9,0	8,0	2,7	1,2	3,1	4,9
Фосфор минеральный, мг/л	—	0,20	0,85	0,28	0,57	0,26
Кремний, мг/л	18,7	16,2	5,8	5,1	18,2	14,1
Окисляемость, мг O ₂ /л	11,7	11,7	7,2	6,0	5,2	6,4

отложенный, содержался в количестве десятков и сотен миллиграммов на литр. Содержание сероводорода в грунтовых растворах, зависящее от абсолютного количества органического вещества, переходящего в грунт, обнаруживает явное уменьшение от Краснодарского залива к восточному мелководью Южного Каспия и далее — к глубоководным районам. Глубоководные грунты не обладают сероводородным запахом.

7. Окисляемость (в нейтральном растворе) грунтовых растворов на станциях Южного Каспия с глубиной от 100 до 960 м колеблется во всей толще монолитов грунта (до 70 см длиной) в очень небольших пределах — в среднем ~6—7 мг кислорода на литр и превышает, таким образом, окисляемость каспийской морской воды всего в 3—4 раза. Окисляемость в черных сероводородных илах Северного и Среднего Каспия с высокими величинами щелочности (а следовательно, и органического вещества) повышается до 10—12, максимум до 18 мг кислорода на литр. Таким образом, грунтовые растворы всех главных типов грунта во всех частях Каспийского моря содержат относительно весьма небольшое количество растворенного органического вещества. Это указывает на то, что распад попадающего в грунт свежего органического вещества происходит главным образом в самом верхнем слое грунта, причем продукты распада в подавляющей своей части вымываются придонными водами. При дальнейшем нарастании осадков в грунтах остается лишь очень

стойкое органическое вещество, дальнейший распад которого идет уже крайне медленно.

8. Определение бора в грунтовых растворах Краснодарского залива (1936 г.) (3,7—3,9 мг/л) дало почти тот же борно-хлорный коэффициент $B/Cl=6,4 \cdot 10^{-4}$, как и для вод Южного Каспия. Последний, по нашим определениям, равен в среднем $6,4 \cdot 10^{-4}$. Таким образом, накопления бора в грунтовых растворах не отмечено.

ЛИТЕРАТУРА

- Бруевич С. В. 1936. Гидрохимический облик Южного Каспия.— Изв. Гос. географ. о-ва АН СССР, т. 68, вып. 1.
- Бруевич С. В. 1944. Некоторые методы химического исследования грунтов и грунтовых растворов моря.— Труды научн.-исслед. учреждений Главн. упр. гидрометслужбы СССР, сер. V, вып. 7. Москва—Свердловск, Гидрометеиздат.
- Бруевич С. В., Виноградова Е. Г. 1940. Вертикальное распределение солености и биогенных элементов в грунтовых растворах Северного Каспия.— Докл. АН СССР, т. 27, № 6.
- Бруевич С. В., Певзняк Р. М., Попизовская В. Л., Сибираков М. А. 1938. О накоплении биогенных элементов в иловых растворах пресноводных водоемов.— Докл. АН СССР, т. 21, № 6.

ПОГРЕБЕННЫЕ ОПРЕСНЕННЫЕ ВОДЫ ПОД СОВРЕМЕННЫМИ ОСАДКАМИ ЧЕРНОГО МОРЯ

Докл. АН СССР, 1952, т. 84, № 3, стр. 575—577

Работы по изучению вертикального хода распределения хлорности (солености) грунтовых растворов, пропитывающих донные отложения Каспийского моря, показали, что таким способом возможно заметить колебания солености придонных вод моря в течение данного отрезка времени (Бруевич, 1946; Бруевич, Виноградова, 1947).

Отрицательная адсорбция хлор-иона обычными морскими осадками и изменение хлорности по глубине монолита грунта в сторону как понижения, так и повышения хлорности показывают, что первопричина колебаний хлорности определяется реальными колебаниями хлорности погребяемых при осадкообразовании придонных вод моря. Это, разумеется, справедливо только для не чрезмерно высоких давлений при отпрессовании грунтовых растворов, пока сохраняется постоянство хлорности грунтового раствора (Бунеев, Крюков, Ренгартен, 1947; Крюков, 1947; Красинцева, 1951).

На Каспийском море мы имели монолиты длиной всего лишь порядка 1 м, что позволило получить представления о колебании солености лишь за сравнительно небольшой отрезок времени.

При наших работах в западной половине Черного моря в апреле 1949 г. мы имели монолиты грунтов в глубоководной части моря длиной до 9 м. Грунты подвергались отжиму в пресс-формах на ручном винтовом прессе согласно методике, описанной Крюковым (1947). Хлорность в отжатых пробах грунтовых растворов определялась согласно методике, описанной нами (Бруевич, 1944).

Станции 9—15 расположены в западной глубоководной части моря. Согласно схеме Архангельского и Страхова (1938, стр. 57), ст. 12, 13 и 14 находятся в области чисто известкового глубоководного ила, ст. 15 — уже на границе влияния серой глубоководной глины и песка. Мощность современных осадков в этом районе в области ложа моря, по тем же авторам, порядка 10—20 см (Архангельский и Страхов, 1938, стр. 93), в области известкового глубоководного ила — менее 10 см. Эти величины, по нашим данным, совпадают с мощностью верхнего высококарбонатного слоя (52—72% CaCO_3). Мощность последнего в области известкового ила только на ст. 14 достигает 20 см при карбонатности 72% CaCO_3 . Ниже карбонатность резко падает и остается преимущественно в пределах 10—20—24%.

Хлорность грунтовых растворов и карбонатность донных отложений
 в области ложа Черного моря (западная половина)

Положение станции	Горизонт донных отложений, см	Cl, ‰	Верхний слой максимума карбонатности	
			мощность, см	CaCO ₃ , %
Станция 9				
Середина склона	220-224	10,64	<5	61,0
Станция 12				
Ложе	195-200	11,14	<5	60,6
Станция 13				
Ложе	70-72	9,60	—	—
	170-172	9,09	—	—
	259-262	7,27	—	—
	328-330	5,65	—	—
	410-412	5,03	—	—
	508-510	4,47	—	—
	608-610	4,01	—	—
	710-712	(4,56)	—	—
	758-760	(5,22)	—	—
	785-787	(4,84)	—	—
Станция 15				
Ложе	(5-10)	7,17	0	5
	(26-29)	6,85	—	—
	(1671-1676)	7,15	—	—

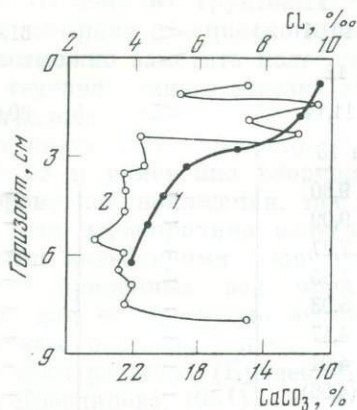
Результаты определения хлорности грунтовых растворов представлены в таблице. Горизонты донных отложений даны в сантиметрах от дна.

Самый длинный монолит на ст. 13 имеет длину ~9 м. Верх монолита при выемке не сохранился, и отсчет горизонтов условен. Истинное положение может быть примерно на 2 м ниже, чем условно указано в таблице. Нижние слои монолита (от 710 см и ниже) могли оказаться под воздействием морской воды при выемке грунта из трубки, и поэтому повышение хлорности книзу ненадежно.

Монолит ст. 15 дефектен — отсутствует самый верх монолита и сомнительно положение нижних горизонтов взятия проб. Все три указанные в таблице пробы ст. 15 взяты, по-видимому, почти на одном или на близких горизонтах — судя по косвенным

соображениям, вероятно, ~4—5 м ниже дна моря. Монолит этот, однако, интересен тем, что также представляет пробу грунта с хлорностью, резко пониженной по сравнению с придонной морской водой.

Несмотря на неточность взятия горизонтов на ст. 9 и 15, общий результат совершенно ясен: на всех станциях глубинные грунтовые растворы опреснены по сравнению с хлорностью современных придонных вод ложа моря.



Распределение хлора (1) в грунтовых растворах и карбоната кальция в толще осадков (2) Черного моря

Минимальная хлорность на ст. 13 равна 4‰, т. е. в три с лишним раза ниже хлорности современных придонных вод ложа Черного моря. В соответствии с геологической историей Черного моря эти захороненные ископаемые воды являются реликтовыми водами Новоэвксинского бассейна. Согласно Архангельскому и Страхову «соленость Новоэвксинского бассейна уступала солености Каспия и ближе стояла к лиманам, в которых *Cardium edule* жить уже не может» (Архангельский и Страхов, 1938, стр. 188). Это очень хорошо согласуется с нашими данными. Вероятно, грунтовые растворы с более низкими величинами хлорности не были нами достигнуты.

Так как грунтовые растворы не сингенетичны точно со слоями грунта, в которых они залегают, то вопрос о границах времени опреснения по грунтовым растворам определить можно только приближенно. Ход кривой хлорности определяется и изменением хлорности придонных вод во времени и, до некоторой степени, влиянием диффузии в осадках Черного моря, менее плотных, чем в Каспийском море. Можно полагать, что перегиб кривой хлорности в области условных горизонтов 2—3 м (вероятно, 4—5 м истинных), отвечает и изменению физико-географической обстановки. Хорошим подтверждением этому служит резкое изменение карбонатности приблизительно в этом слое:

от условного горизонта 2,5 м (вероятно, ~4—5 м истинных) и ниже низким величинам хлорности 4—5‰ отвечают близкие величины карбонатности около 22% CaCO₃ на протяжении 5-метровой толщи (см. рисунок).

Как видно из приведенного материала, на всех станциях глубинные грунтовые растворы ясно опреснены по сравнению с хлорностью придонных вод ложа моря и отражают предшествующую стадию сильного опреснения Черного моря (Новоэвксинский бассейн). С большой уверенностью можно ожидать такой же картины в осадках Каспийского моря.

На других морях, широко сообщающихся с океаном, геологическая история которых не связана с фазой опреснения, при значительно большей длине монолита никаких следов подобного опреснения нами не было найдено.

Фаза опреснения (Новоэвксинский бассейн) не была кратковременной. С надежностью можно сказать, что, судя по скорости осадкообразования, и ~20 тысяч лет назад Черное море было уже сильно опреснено (Cl 4,01‰).

ЛИТЕРАТУРА

- Архангельский А. Д., Страхов Н. М. 1938. Геологическое строение и история развития Черного моря. М.—Л., Изд-во АН СССР.
- Бруевич С. В. 1944. Некоторые методы химического исследования грунтов и грунтовых растворов моря.—Труды научно-исслед. учреждений Главн. Упр. Гидрометслужбы СССР, сер. V, вып. 7. Москва—Свердловск, Гидрометеиздат.
- Бруевич С. В. 1946. Соленость грунтовых растворов Каспийского моря.—Докл. АН СССР, т. 54, № 3.
- Бруевич С. В., Виноградова Е. Г. 1947. Химический состав грунтовых растворов Каспийского моря. Сообщ. 2.—Гидрохимические материалы, т. 13.
- Бунеев А. Н., Крюков П. А., Ренгарген Е. В. 1947. Опыт выделения растворов из осадочных горных пород.—Докл. АН СССР, т. 57, № 7.
- Красинцева В. В. 1951. Процессы накопления иода в осадочных породах и условия перехода его в раствор. Канд. дисс. М., ГЕОХИ АН СССР.
- Крюков П. А. 1947. Методы выделения почвенных растворов.—В кн.: Современные методы исследования физико-химических свойств почв, вып. 2. М., Изд-во АН СССР.

К ИЗУЧЕНИЮ ХИМИЧЕСКОЙ СТРАТИФИКАЦИИ В ПРИДОННОМ СЛОЕ И ВОДНОЙ ТОЛЩЕ ЧЕРНОГО МОРЯ

Труды Института океанологии АН СССР, 1962, т. 54, стр. 32—38

При решении вопроса о химическом обмене между водной толщей моря и донными отложениями необходимо иметь данные как по химической стратификации в грунте, в придонном слое и наддонной водной толще, так и по коэффициентам турбулентного перемешивания в нижних слоях моря.

К сожалению, уже по самой химической стратификации в придонном слое моря мы имеем чрезвычайно мало данных прежде всего из-за отсутствия необходимой аппаратуры. Для устранения этого затруднения по инициативе Зенкевича в 20-х годах известным океанографом Мартином Кнудсенем в Копенгагене был сконструирован соответствующий прибор «Bodenwasserschöpferaggregat». К сожалению, испытание его на «Персее» показало, что он слишком плохо обтекаем и вызывает большое перемешивание в придонном слое. Дальнейшие работы в этом направлении были поставлены нами с сотрудниками на Мурманской биологической станции в самом начале 30-х годов (Бруевич, 1933, стр. 8; Бруевич, 1948, стр. 94).

Общий обзор методов, применявшихся для взятия придонного слоя, дан в работе Канаева (1956). Позднейшие предложения освещены в работах Эдвардса и Ричардса (Edwards, Richards, 1956) и Богорова и др. (1959).

Некоторый материал по химической стратификации в придонном слое Черного моря можно было получить во время нашего плавания в августе 1960 г. в 32-м рейсе э/с «Витязь». Вследствие запоздания с изготовлением специального придонного батометра, рассчитанного на взятие ряда проб с ближайших от дна 5 м, мы должны были ограничиться пробами придонной воды из прямоточной геологической трубки и сопоставлением этих данных с пробами из придонного гидрологического батометра, расположенного обычно в нескольких десятках, а иногда и сотнях метров над грунтом. Кроме того, нам известны по предыдущим работам по изучению Черного моря средние концентрации некоторых элементов в грунтовом растворе и верхнем («дночерпательном») слое донных отложений (Зайцева, 1959).

В верхней части прямоточной геологической трубки были ввинчены три крана для спуска воды, находящейся над монолитом грунта, позволяющие взять послойно три пробы воды. Внутренний диаметр геологической трубки был равен 6 см. Расстояние между краном и грунтом не зависит от исследователя и опре-

деляется глубиной вхождения грунта в трубку. При наших наблюдениях расстояние от нижнего крана до грунта, определяющее мощность «мертвого», не затрагиваемого анализом истинно придонного слоя, колебалось в пределах 0,5 — 2,10 м и в среднем было близко к 1,5 м. Мощность нижнего слоя, который может быть отобран (над первым снизу краном), была равна 0,55 м, мощность второго (среднего) слоя — 0,6 м. Мощность третьего (верхнего) слоя была неодинаковой и определялась количеством воды, сохранившейся в трубке при выемке. Она колебалась фактически в пределах 0,15—0,60 м.

Химическими показателями, по которым можно было судить об изменениях состава придонных вод по вертикали, были рН, щелочность, содержание кремния и хлорность. Последняя определялась в морской воде сотрудником гидрологического отряда Института океанологии АН СССР Б. Ф. Храмовым, в грунтовых растворах — мною. Определение рН проводили колориметрически с борно-боратным буфером с индикатором крезоловый красный и выражен в форме pH_N (шкала изготовления Государственного гидрологического института). Солевые поправки для рН вводились согласно рекомендации Методической комиссии Международного Совета по изучению моря и были следующими:

S , ‰	20–21	19–20	18	17
Солевая поправка рН	-0,21	-0,20	-0,19	-0,19

Щелочность определялась по методу Бруевича прямым титрованием морской воды или грунтового раствора соляной кислотой со смешанным индикатором (метилрот+метиленовая голубая) при непрерывной продувке воздухом, очищенным от CO_2 и аммиака. Так как при ограниченности времени нужна была одна установка для работ с морской водой и грунтовыми растворами, то те и другие брались в объеме 1 мл. Титрование производилось 0,004 N HCl из микробюретки объемом 2,1 мл.

Большой интерес представляло определение кремния, который в Черном море ранее, по-видимому, определялся только сравнением с пикриновой кислотой. В августе 1960 г. кремний определялся с натуральным стандартом из силиката натрия, полученным сплавлением оптически чистого горного хрусталя с содой. Полученные данные свободны от солевых ошибок.

Представление о химической стратификации на границе дно — море дает сличение химических характеристик грунтовых растворов, отпрессованных из дночерпательных проб грунта, слоев придонной воды из прямоточной трубки (числом до трех) и воды «придонного» гидрологического горизонта. Значение грунтового раствора из дночерпательной пробы весьма ограничено — эта проба дает всегда характеристики, сильно отличные от характеристик придонного слоя, по крайней мере в отношении таких определений,

как щелочность, аммиак, кремний. Нижний слой придонной воды из прямоточной геологической трубки, располагающийся на некотором расстоянии от грунта, несомненно, дает представление об истинном составе вод, довольно близких ко дну.

Вертикальное изменение отдельных показателей в пределах столба воды, вырезаемого прямоточной трубкой, рисуется следующим образом.

Хлорность. Как известно, в пределах водной толщи хлорность увеличивается от поверхности ко дну; с другой стороны, в пределах осадочной толщи имеется ясно выраженное по всему Черному морю уменьшение хлорности сверху вниз, т. е. также повышение хлорности по направлению к поверхности грунта. Таким образом, придонная зона Черного моря — низ водной толщи и верхний слой осадков — является областью наибольшей солености, от которой в обе стороны — вверх и вниз — идет снижение хлорности.

Что касается структуры самого придонного трубчатого слоя в отношении хлорности, то хотя она в основном довольно однородна, но все же в ней можно заметить некоторую тенденцию к снижению хлорности кверху (от нижнего горизонта трубчатого слоя к верхнему). В некоторых случаях (ст. 4744, 4745) это понижение хлорности выражено весьма сильно (табл. 1).

Так как хлорность нижних «гидрологических» слоев водной толщи в области наибольших глубин Черного моря (>2000 м) составляет $\sim 12,37-12,38\%$, то эту тенденцию к понижению солености кверху приходится объяснить единственно, по-видимому, возможным обстоятельством — смешением с вышележащими более пресными слоями, увлекаемыми при движении трубки ко дну. По сравнению с хлорностью вод «придонного» гидрологического горизонта ($12,37-12,38\%$) уменьшение хлорности даже самого нижнего трубчатого горизонта составляет в различных случаях от 0,01 до 0,05%. Объяснить это уменьшение хлорности влиянием диффузионного обмена с более низколежащими, действительно более опресненными грунтовыми растворами, довольно затруднительно. На некоторых станциях (ст. 4751 и 4752) хлорность грунтовых растворов в дночерпательных пробах также понижена по сравнению с хлорностью гидрологического придонного слоя и притом весьма заметно ($12,15$ и $12,27\%$). Это заставляет предположить возможность некоторого распреснения дночерпательных грунтовых растворов при прохождении дночерпателя через верхние, более опресненные, слои воды.

Что же касается понижения хлорности среднего и верхнего слоев придонной воды в трубке, то вряд ли здесь может быть сомнение относительно его происхождения — это понижение является следствием увлечения и смешения с более высокими водными слоями меньшей солености. В дальнейшем следует обратить особое внимание на хлорность грунтовых растворов из дночерпа-

Химическая характеристика придонного слоя вод Черного моря в августе 1960 г. (32-й рейс э/с «Витязь»)

Номер станции, дата	Координаты, глубина до дна	Горизонт от дна, м	t, °C	Cl, ‰	S, ‰	pH _B	Alk, мг-экв/л	Si, мг/л
4740, 7.VIII	43°56,7' с. ш., 33°47' в. д., 2030 м	Последний гидрологический горизонт, 148	8,34	12,37	22,36	—	—	—
		Трубка, 1,65—2,05 (в)	—	12,33	22,29	—	—	7,2
		1,05—1,65 (с)	—	12,33	22,29	—	—	7,3
		0,50—1,05 (н)	—	12,34	22,30	—	—	9,1
4744, 15.VIII	43°12' с. ш., 38°52' в. д., 2108 м	Последний гидрологический горизонт, 97	9,06	12,37	22,36	—	—	—
		Трубка, 3,05—3,20	—	12,06	21,80	7,80	4,06	—
		2,45—3,05	—	12,32	22,27	7,65	4,33	—
		1,90—2,45	—	12,32	22,22	7,61	4,33	—
4745, 16.VIII	41°45' с. ш., 40°30,6' в. д., 1711 м	Последний гидрологический горизонт, 159	8,99	12,35	22,32	7,68	4,19	—
		16.VIII, 10 час.	—	—	—	7,69	4,33	—
		трубка, 1,70—2,25 (н)	—	—	—	—	—	—
		16.VIII, 18 час.	—	11,64	21,05	—	3,83	—
		трубка, 3,20—3,60 (в)	—	—	—	—	—	—
		2,60—3,20 (с)	—	11,97	21,64	—	4,10	—
		2,05—2,60 (н)	9,05	12,36	22,34	—	4,33	7,9
		17.VIII, 8 час., трубка, 2,05—2,65 (с)	—	12,36	22,34	7,64	4,32	—
1,50—2,05 (н)	—	12,36	22,34	7,64	—	—		

Таблица 1 (продолжение)

Номер станции, дата	Координаты, глубина до дна	Горизонт от дна, м	t, °C	Cl, ‰	S, ‰	pH _B	Alk, мг-экв/л	Si, мг/л
4750, 22.VIII	42°50,9' с. ш., 37°38' в. д., 2153 м	17.VIII, 20 ч., трубка, 2,65-3,20 (в)	-	-	-	7,57	4,40	-
		2,05-3,20 (с)	-	-	-	7,57	4,41	-
		1,50-2,05 (н)	9,08	-	-	7,58	4,43	-
		Дночерпатель	-	12,39	22,39	-	5,69	-
		Последний гидрологиче- ский горизонт вблизи дна	8,98	12,38	22,38	7,61	4,49	7,7
		Трубка, 1,95-2,25 (с)	-	12,33	22,29	7,60	4,27	7,6
4751, 23-25.VIII	43°12,1' с. ш., 33°49,0' в. д., 2207 м	1,40-1,95 (н)	-	12,38	22,38	7,61	4,28	8,7
		Дночерпатель	-	-	-	-	6,23	-
		Последний гидрологиче- ский горизонт, 282	9,06	12,37	22,36	7,64	4,25	7,2
		25.VIII, трубка 3,26-3,85 (в)	-	12,36	22,34	7,62	4,37	5,6
		2,65-3,25 (в)	-	12,36	22,34	7,60	4,38	7,4
		2,10-2,65 (н)	-	12,36	22,34	7,59	4,43	8,4
4752, 26.VIII	42°30,6' с. ш., 33°50,2' в. д., 2198 м	Дночерпатель	-	12,15	21,96	-	7,80	-
		24.VIII, трубка, 2,45-3,05	-	12,35	22,32	-	4,35	6,8
		1,90-2,45	-	12,35	22,32	-	4,34	6,4
		Последний гидрологиче- ский горизонт, 248	9,05	12,37	22,36	-	4,32	-

Таблица 1 (окончание)

Номер станции, дата	Координаты, глубина до дна	Горизонт от дна, м	t , °C	Cl, ‰	S, ‰	pH _v	Alk, мг-экв/л	Si, мг/л
4753, 27.VIII	2202 м	Трубка, 2,15—2,60	—	12,33	22,29	7,67	4,35	—
		1,55—2,15	—	12,33	22,29	7,64	(4,40)	—
		1,00—1,55	—	12,33	22,29	7,62	4,37	—
		Дночерпатель	—	12,27	22,18	—	6,00	—
		Последний гидрологический горизонт, 326	9,11	12,38	22,38	—	—	—
		Трубка, 2,31—2,95 (с)	—	12,33	22,29	—	4,33	—
		1,80—2,35	—	12,34	22,29	—	4,34	—
		Дночерпатель	—	—	—	—	5,81	—

Примечание. в — верхний слой, с — средний, н — нижний слой воды в трубке.

тельных проб и на сопоставление ее с хлорностью придонных гидрологических проб.

Изменение рН. Вертикальный ход этого показателя характеризуется или закономерным повышением рН снизу вверх в пределах трубочного придонного слоя, или гомогенностью. Однако ни в одном случае рН трубочного слоя не достигает величины рН придонного гидрологического слоя (сомнение имеется лишь относительно ст. 4744). Изменение рН внутри трубочного слоя снизу вверх объясняется, с одной стороны, близостью подстилающего грунта с его сильно выраженными процессами распада органического вещества, с другой же стороны, как и в отношении хлорности, — влиянием перемешивания с более высокими водными слоями.

Щелочность. Направление вертикального изменения щелочности в придонном трубочном слое не вызывает сомнений — очевидно ясно выраженное уменьшение щелочности от низа трубочного слоя к его верху с последующим уменьшением выше, в придонном гидрологическом слое.

Однако в некоторых случаях ясно влияние перемешивания с верхними водами (ст. 4744, 4745). Грунтовые растворы, подстилающие придонные воды (дночерпатель), характеризуются во всех случаях более высокими величинами щелочности. Таким образом, ясным становится процесс постепенного переноса растворенных бикарбонатов и карбонатов кальция и магния (а также аммония, фосфатов, силикатов, боратов) из донных отложений в водную толщу.

Кремний. Немногочисленные определения кремния показывают такой же вертикальный ход — закономерное уменьшение от низа придонного слоя к его верху (см. табл. 1).

Одновременно с изучением химической стратификации в придонном слое нами были продолжены работы по изучению стратификации хлорности в толще донных отложений Черного моря.

Как известно, в первом рейсе «Витязя» в апреле 1949 г. было впервые отмечено наличие опресненных грунтовых растворов в осадках юго-западной части Черного моря (Бруевич, 1952)¹. Найденный минимум хлорности, отвечающий новоевксинским водам, составлял 4,0‰ и был найден в юго-западной части моря (ст. 13). В течение следующих 10 лет при работах по химии грунтовых растворов из-за отсутствия подходящего оборудования этот минимум не был достигнут, и найденные минимальные величины хлорности составляли 6,8‰ (Шишкина, 1959). В 32-м рейсе «Витязя» (август 1960 г.) на ст. 4745, расположенной в юго-восточной части Черного моря, на горизонте 1192–1218 см ниже поверхности дна, в колонке, отобранной поршневой трубкой, нами была найдена

¹ См. настоящий сборник, стр. 186–189. — *Прим. ред.*

Таблица 2

Определение щелочного резерва (Alk) и растворенного кремния
в воде Черного моря в августе 1960 г. (32-й рейс э/с «Витязь»)

Номер станции, дата	Координаты, глубина до дна	Горизонт, м		t, °C	Cl, ‰	S, ‰	Alk, мг-эка/л	$\left(\frac{\text{Alk}}{\text{Cl}}\right) \cdot 1000$	Si, мг/л
		намеченный	истинный						
4751, 23.VIII	43°12' с. ш., 33°49,0' в. д., 2200 м	1250	1129	8,96	12,34	22,30	4,23	343	—
		1500	1350	8,87	12,36	22,34	4,35	352	—
		2000	1805	9,04	12,37	22,36	4,36	352	—
4752, 26.VIII	42°31,7' с. ш., 33°50,2' в. д., 2198 м	10	9	21,99	10,12	18,30	3,29	325	0,42
		50	45	7,48	10,56	19,09	3,29	312	1,4
		100	90	8,30	11,38	20,57	3,30	290	1,9
		200	181	8,67	11,82	21,37	3,40	288	3,2
		300	270	8,80	11,99	21,67	3,51	292	3,7
		500	449	8,85	12,15	21,96	3,58	294	4,5
		1000	885	8,84	12,34	22,32	4,22	342	6,0
		1500	1326	—	12,36	22,34	4,34	351	8,0
4754, 29.VIII	41°35,5' с. ш., 29°24,4' в. д., 1185 м	0	0	22,18	9,98	18,07	3,38	337	—
		100	83	7,49	10,32	18,66	3,31	321	—
		200	165	8,03	11,18	20,21	3,29	294	—
		300	250	8,73	11,85	21,42	3,41	288	—
		500	420	8,90	12,14	21,94	3,72	306	—
		750	646	8,85	18,27	22,18	4,02	336	—
		1000	870	8,91	12,33	22,29	4,17	338	—
		1250	1141	8,93	12,36	22,34	4,37	353	—

хлорность 4,45‰, т. е. минимум хлорности, обнаруженной в 1949 г., все же достигнут не был.

В связи с определением щелочности и кремния в придонном слое на нескольких станциях были сделаны также серийные определения щелочности и частично кремния в водной толще моря (табл. 2). Определения щелочности производились по тому же методу, что и определения щелочности в придонном слое. Определения кремния интересны тем, что это, по-видимому, первые определения этого элемента в воде Черного моря, сделанные сравнением не с пикриновой кислотой, а с натуральным стандартом из силиката натрия, полученного из горного хрусталя (см. выше). Определения щелочности целесообразно рассматривать в форме щелочно-хлорного коэффициента. Минимум последнего располо-

жен в Черном море в переходной кислородно-сероводородной зоне — в слое ~100—200 м. В августе 1960 г. минимум этого коэффициента был несколько глубже, на 200 и 300 м. Абсолютная величина его (288) близка к данным прежних исследователей (Добржанская, 1930; Гололобов — см. Бруевич, 1953; Скопинцев и др., 1958). Величина щелочно-хлорного коэффициента (351—353) в области наибольших глубин совпадает с данными Гололобова (354) и несколько выше данных Добржанской и Скопинцева.

Количество кремния, по нашим данным, в области больших и наибольших глубин ~6—8, в среднем ~8 мг/л (истинная величина кремния, без солевой ошибки). По прежним определениям Гололобова (см: Бруевич, 1953), кремния на глубине 2000 м в апреле 1949 г. (э/с «Витязь») было в среднем 5,2 мг/л (без солевой поправки), в августе-сентябре 1948 г. — 9,1 мг/л (с солевой поправкой). При солевой поправке при данной солености ($K=1,42$) это отвечает 7,4 мг/л. Таким образом, данные Гололобова для 1948 г. и для апреля 1949 г. близки к полученным нами данным².

ЛИТЕРАТУРА

- Богоров В. Г., Бруевич С. В., Федосов М. В., Удинцев Г. Б. 1959. О методах исследования океанов в СССР.— В кн.: Некоторые проблемы и результаты океанологических исследований. М., Изд-во АН СССР.
- Бруевич С. В. 1933. Методика химической океанографии. М., Изд. Центр. упр. единой гидрометслужбы СССР.
- Бруевич С. В. 1948. Очерк гидрохимии Баренцева моря.— Труды Гос. океаногр. ин-та, вып. 10(22).
- Бруевич С. В. 1952. Погребенные опресненные воды под современными осадками Черного моря.— Докл. АН СССР, т. 84, № 3.
- Бруевич С. В. 1953. Химия и биологическая продуктивность Черного моря.— Труды Ин-та океанологии, т. 7.
- Добржанская М. А. 1930. Щелочность воды Черного моря.— Изв. АН СССР, Отд. физ.-мат. наук, № 4.
- Зайцева Е. Д. 1959. Щелочность и биогенные элементы в грунтовых растворах осадков северо-восточной части Черного моря.— В кн.: К познанию диагенеза осадков. М., Изд-во АН СССР.
- Канаев В. Ф. 1956. Придонные батометры и их использование при океанографических исследованиях.— Труды Ин-та океанологии, т. 19.
- Скопинцев Б. А., Губин Ф. А., Воробьева Р. В., Вершинина О. А. 1958. Солевой состав воды Черного моря.— Докл. АН СССР, т. 119, № 1.
- Шишкина О. В. 1959. Метаморфизация химического состава иловых вод Черного моря.— В кн.: К познанию диагенеза осадков. М., Изд-во АН СССР.

Edwards R. S., Richards F. A. 1956. A bottom-water sampler.— Deep-sea Res., v. 4, N 1.

² Выводы опущены.— Прим. ред.

БИОГЕННЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В ГРУНТОВЫХ РАСТВОРАХ ТИХОГО ОКЕАНА

Совместно с Е. Д. Зайцевой

Тихий океан, т. 3. Химия Тихого океана, 1966

М., «Наука», стр. 308—323

ВВЕДЕНИЕ

Накопление в грунтовых растворах минеральных форм биогенных элементов — хороший индикатор развития процессов диагенеза осадков, представляющих начальную фазу преобразования как органического, так и минерального комплекса осадков.

По-видимому, первой работой по изучению химического состава грунтовых растворов природных водоемов были анализы лечебных грязей Балаклавской бухты, сделанные Вериго (1870). Аналогичная работа применительно к океанским осадкам была проведена лишь через четверть века (Murray, Irvine, 1895). Что касается непосредственно биогенных элементов, то отдельные определения аммонийного азота в водах или солевых вытяжках, показавшие значительное увеличение содержания аммиака в грунтовых растворах, были сделаны в конце 20-х и начале 30-х годов Брандтом (Brandt, 1927) и Сейвеллом (Seiwell, 1931). Однако начало систематическим наблюдениям над содержанием биогенных элементов в морских грунтовых растворах было положено лишь в 1935—1936 гг. в работах Лаборатории химии моря (Все-союзный научно-исследовательский институт рыбного хозяйства и океанографии) на Южном Каспии, развернутых далее на всем Каспийском море (Бруевич, Виноградова, 1940а, 1947). С 1949 г. эти работы систематически проводились в экспедициях Института океанологии АН СССР на дальневосточных морях и в Тихом океане. Позднее появились и более систематические зарубежные исследования в этой области (Emery, Rittenberg, 1952; Rittenberg, Emery, Orr, 1955).

МЕТОДИКА

Азот аммонийный определяли по модифицированному Бруевичем методу Ваттенберга с сегнетовой солью. Стандарт готовили на безаммиачной морской воде; азот нитритный определяли по методу Грисса — Илосвая с разведением пробы и изготовлением стандарта на безнитритной морской воде; азот нитратный — с дифениламином по методу Трофимова. Фосфор фосфатный определяли по Дениже — Аткинсу с разведением пробы и приготовлением стандарта на бесфосфатной морской воде. Результаты всех указанных определений свободны от солевых ошибок (Бруевич, 1944; Инструкция для стандартных химических определений в море, проводимых по плану работ МГГ, 1957). Кремний определяли по

методу Динерта и Ванденбульке. Во всех рейсах э/с «Витязь», за исключением рейсов 14—21-го (северо-западная часть Тихого океана), определения кремния проводили с натуральным стандартом на силикате натрия, изготовленном на горном хрустале, следовательно, данные по кремнию были свободны от солевых ошибок.

Грунтовые растворы выделяли методом отпрессовывания на ручном гидравлическом учебном прессе. Таким образом, получаемые результаты свободны от ошибок, возникающих при проведении водных или солевых вытяжек из грунтов, иногда практикуемых в некоторых иностранных работах. Колориметрирование проводили в цилиндре Генера при высоте столба жидкости 10 см. Точность определений биогенных элементов при работе в таких условиях учтена при составлении таблиц.

Методика определений американских исследователей была следующей. Эмери и Риттенберг (Emery, Rittenberg, 1952) проводили только качественные определения аммония с реактивом Несслера капельным методом в отжатых грунтовых растворах, обозначая результаты в виде крестов (от 1 до 4 крестов). Нитраты определяли с дифениламином, но не получили удовлетворительных результатов. Нитриты определяли с реактивом Грисса, но они не были найдены. Кремний в работе Ваттенберга (Wattenberg, 1937) определяли молибденовым методом в отжатых растворах с пикриновой кислотой в качестве стандарта. Сравнение окраски велось спектрофотометрически. В работе Риттенберга, Эмери и Орра (Rittenberg, Emery, Orr, 1955) азот аммонийный определяли методом дистилляции с прибавкой NaOH до концентрации 0,3 M, что, очевидно, и обусловило слишком высокие результаты определений. Азот нитратный определяли методом восстановления по Шабо и Барта (Szabo, Bartha, 1951) и со стрихнином; фосфаты — методом Дениже в модификации Робинсона и Томпсона (Robinson, Thompson, 1948) в несслеровских цилиндрах при разбавлении морской водой. Солевые поправки не вводились, так как хлорность, по-видимому, в испытуемых и в стандартных растворах поддерживалась на уровне 17—19%. Кремний определяли по Робинсону и Томпсону (1948) при разбавлении бескремниевой дистиллированной водой; солевые поправки не вводили.

Грунтовые растворы получали методом экстракции из осадка дистиллированной или морской водой, что давало, разумеется, сильно искаженные результаты (растворение твердой фазы осадков, переход в раствор обменного аммония из осадка).

ОБЗОР И ОБСУЖДЕНИЕ МАТЕРИАЛА

Систематизированный материал по химии биогенных элементов в грунтовых растворах осадков Тихого океана почти целиком собран советскими экспедициями на э/с «Витязь» во время его 14,

19, 20, 21, 22, 26, 27, 29 и 34-го рейсов в период с 1953 по 1961 г.

Обработанные данные по всем этим материалам уже приведены в литературе (Бруевич, Зайцева, 1960; 1964; Бордовский, 1960). Материалы экспедиции на э/с «Витязь» 1949—1950 гг. в Охотском и Беринговом морях также опубликованы (Зайцева, 1954 а, б; Бруевич, 1956; Бруевич, Зайцева, 1958). В настоящем разделе даются лишь общие выводы по изучению биогенных элементов в грунтовых растворах осадков различных районов Тихого океана и осредненные цифровые данные¹.

Из соединений биогенных элементов в экспедициях на э/с «Витязь» определяли аммонийный азот, фосфатный раствор, растворенную кремнекислоту и в незначительной степени нитратный и нитритный азот.

Данные о содержании биогенных элементов в грунтовых растворах осадков Тихого океана имеются также в работе американских исследователей Эмери и Риттенберга (Emery, Rittenberg, 1952) и особенно в работе Риттенберга, Эмери и Орра (Rittenberg, Emery, Orr, 1955). Эти данные относятся к бассейнам прикалифорнийского района, в которых определяли содержание азота аммонийного, нитратного, нитритного, фосфора фосфатного и кремния. Данные по отдельным определениям имеются в работе Аррениуса (Arrhenius, 1961).

В Охотском море содержание органического углерода в грунтовых растворах в монолитах грунта 3—4-метровой длины (глинистые илы) падает от 12—21 мг/л в верхних горизонтах до 4—6 мг/л в нижних. В Тихом океане, в районе от Курильских островов до 40° ю. ш. (Новая Зеландия), содержание органического углерода в грунтовых растворах дночерпательных проб в среднем колеблется в пределах 6—21 мг/л для различных типов грунтов: глинистых, алевроито-глинистых, фораминиферовых и красных глин. В грунтовых растворах осадков Тихого океана содержание $C_{орг}$ в большинстве случаев понижается по направлению к нижним горизонтам преимущественно в 1,5—2 раза, за отдельными исключениями в серых осадках в приматериковых районах. В экваториальных районах центральной части Тихого океана (34-й рейс э/с «Витязь») в области распространения красных глин с низким содержанием $C_{орг}$ в осадке (0,1—2%) содержание $C_{орг}$ в грунтовых растворах распределено по монолиту более или менее равномерно (Старикова, 1956, 1959, 1961а, б).

Единственные данные о содержании органического азота в морских грунтовых растворах, которыми мы располагаем,— это

¹ Данные по физико-химическим свойствам (рН и Eh) и составу грунтовых растворов колонок осадков центральной части Тихого океана приводятся в монографии О. К. Бордовского «Органическое вещество морских и океанских осадков в стадию раннего диагенеза». 1974, М., «Наука». — Прим. ред.

данные Стариковой по центральной экваториальной части Тихого океана. В этих грунтовых растворах среднее содержание органического азота в толще осадков оказалось близким к $0,5 \text{ мг/л}$ с довольно равномерным распределением его по вертикали. Систематического уменьшения или увеличения содержания к низу колонки не наблюдается. При этом содержание органического углерода в верхнем слое составляет в среднем 6 мг/л .

О содержании аммонийного азота в грунтовых растворах имеется много данных по различным районам Тихого океана, за исключением района к югу от 40° ю. ш. и всей его юго-восточной четверти. Аммонийный азот грунтового раствора не представляет всего количества его в осадках, так как часть его входит в состав поглощающего комплекса осадка как обменный аммоний. Хотя содержание обменного аммония выражается обычно лишь долями процента от общей емкости обмена, но по отношению к общему количеству аммонийного азота в осадках оно весьма значительно, и отношение обменного и растворенного в грунтовых растворах аммония в среднем близко к единице (Зайцева, 1956). Средние величины аммонийного азота в верхнем слое осадков ($\sim 0-15 \text{ см}$) колеблются преимущественно от нескольких десятых миллиграмма до $1-2 \text{ мг/л}$ по сравнению с $\sim 0,01 \text{ мг/л}$ в придонных океанских водах.

В районах, тяготеющих к материкам в северной части океана, терригенные серые осадки, примыкающие к Курильской гряде и материк Северной Америки, и коричневые илы (красные глины), расположенные в Тихом океане за серыми осадками в сторону открытой части океана, ясно различаются по количеству аммонийного азота. Среднее содержание его в серых прикурильских терригенных осадках равно $2,3 \text{ мг/л}$, а в осадках у берегов Америки несколько выше. Коричневые осадки в верхнем слое содержат в среднем соответственно $1,1$ и $2,2 \text{ мг/л}$. В районах, удаленных от сноса терригенного материала, наблюдается разница в содержании аммонийного азота в осадках различной окраски и в большей степени проявляется тенденция к понижению содержания аммонийного азота с уменьшением широты. В этом же направлении падает и содержание органического углерода в осадках (Романкевич, 1962). Среднее содержание аммонийного азота в грунтовых растворах верхнего слоя понижается от $2,1 \text{ мг/л}$ в обширной северо-восточной части в области глубоководной красной глины (29-й рейс) до $\sim 1 \text{ мг/л}$ и ниже в тропических и субтропических районах океана (табл. 1).

Характер распределения аммонийного азота по вертикали в осадках Тихого океана зависит главным образом от содержания органического вещества в осадках: с повышением концентрации последнего соответственно повышается и содержание аммонийного азота (рис. 1).

Таблица 1

Среднее содержание биогенных элементов в грунтовых растворах верхнего слоя осадков различных районов Тихого океана (по данным э/с «Витязь»)

Район	Характеристика осадка	Alk, мг-эке/л	мг/л		
			NNH ₄	PPO ₄	SiSiO ₂
Северо-западная часть (14-22-й рейсы)	Ил коричневый	2,07	1,1	0,17	14,7
	Ил серый, терригенный	2,78	2,3	0,33	9,4
Северо-восточная часть (29-й рейс)	Ил коричневый, пелагический	1,62	2,1	0,0	7,6
	Ил коричневый, приконтинентальный	1,28	2,2	0,0	13,9
	Ил серый, приконтинентальный	1,85	4,7	0,0	8,4
Западная тропическая часть (27-й рейс)	Ил коричневый	2,06	0,95	0,0	12,8
	Ил глобигериновый	3,05	—	Следы	13,3
	Ил диатомовый	2,44	0,37	0,53	20,7
Западно-центральная тропическая часть (26-рейс)	Ил коричневый	1,80	0,34	—	—
	Ил глобигериновый	2,60	0,27	—	—
Восточно-центральная тропическая часть (34-й рейс)	Переходный между красными глинами и глобигериновыми илами	2,47	1,0	—	—

Так, в пределах Курило-Камчатской глубоководной впадины на ст. 3403 на глубине 4435 м содержание аммонийного азота в слое 60—85 см повышается до 23,9 мг/л. В грунтах одной из бухт южного побережья Чукотки (ст. 553) на глубине 140 м с исключительно высоким содержанием органического вещества содержание аммонийного азота в слое 250—260 см было наибольшим, 149 мг/л (Бруевич, Зайцева, 1958).

С переходом к пелагическим осадкам с меньшими концентрациями органического вещества в осадках содержание аммонийного азота сильно уменьшается. Максимальная концентрация его в грунтовых растворах в толще осадков открытых частей Тихого океана составляет ~2,7 мг/л (см. табл. 3).

Таким образом, становится очевидным постепенное уменьшение содержания аммонийного азота в грунтовых растворах в направлении от наиболее продуктивных северных районов Тихого океана к низкоширотной его части (табл. 2).

Согласно Богорову (1959), обнаруживается хорошо выраженное уменьшение биомассы планктона и биомассы бентоса от северной субтропической зоны (40—20° с. ш.) к межпассатной зоне (8° с. ш.—4° ю. ш.) и дальнейшее повышение к южной субтропической зоне.

Романкевич (1962), характеризуя распределение органического углерода в донных отложениях Тихого океана, указывает на планомерное уменьшение содержания $C_{орг}$ от района восточного побережья Японии и Курило-Камчатского района ($C_{орг}=0,5 \div 1,0\%$) к диатомовым илам и красным глинам приблизительно к северу от 30° с. ш. ($C_{орг}=0,25 \div 0,50\%$). В этом же направлении понижается и содержание аммонийного азота.

Распределение аммонийного азота и других биогенных элементов в грунтовых растворах дальневосточных морей и Тихого океана приведено в табл. 3.

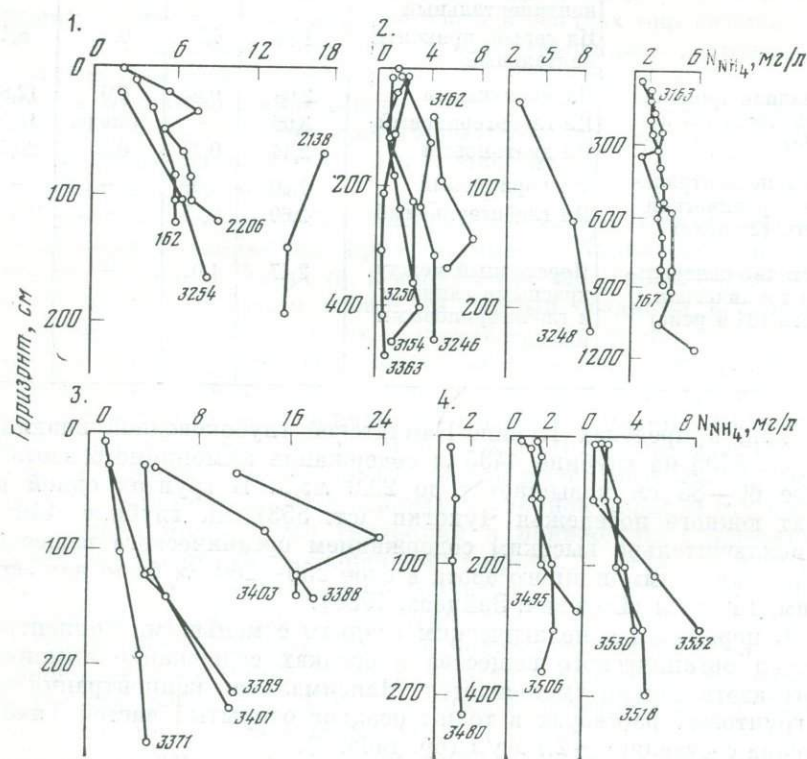


Рис. 1. Вертикальное распределение аммонийного азота (мг/л) в грунтовых растворах осадков Тихого океана

Числа на кривых — номера станций; данные верхних частей рисунков 6 и 7 относятся к придонной воде

В наиболее глубоких слоях осадков, приносимых грунтовыми трубками, в пелагических районах океана содержание аммонийного азота незначительно увеличивается (табл. 4).

Градиенты возрастания содержания аммонийного азота в грунтовых растворах по вертикали в терригенных, приконтинентальных и приостровных районах весьма велики, в пелагических же

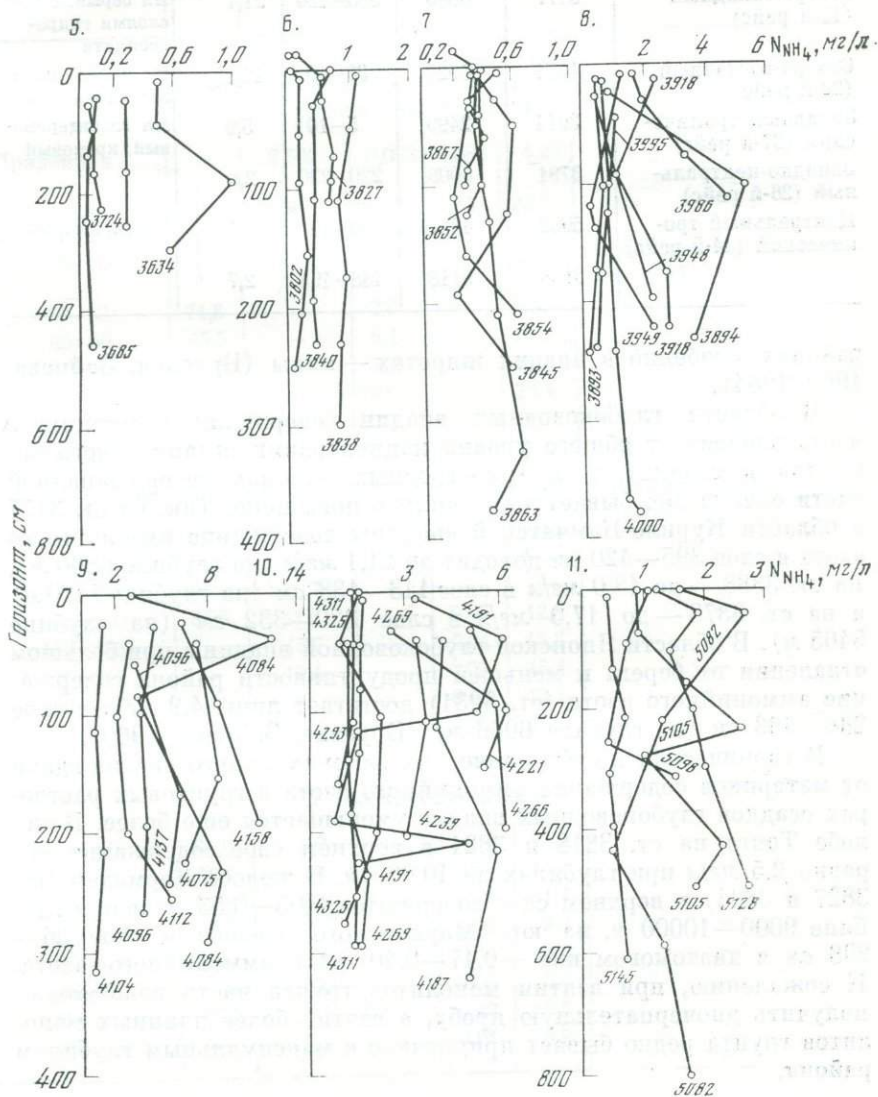


Таблица 2

Максимальная концентрация аммонийного азота в грунтовых растворах в различных районах Тихого океана (по данным э/с «Витязь»)

Район	Номер станции	Глубина, м	Горизонт, см	N_{NH_4} , мг/л	Характеристика осадка
Северо-западный (19-й рейс)	3177	6860	395—420	21,1	Ил серый, с прослоями гидротроилита
Северо-восточный (29-й рейс)	4084	5920	30—40	12,5	Ил светло-шоколадного цвета
Западный тропический (27-й рейс)	3914	2499	5—10	5,9	Ил глобигериновый, кремевый
Западно-центральный (26-й рейс)	3791	6008	220—230	2,8	Красная глина
Центральный тропический (34-й рейс)	5082	4847	30—40	2,7	
	5128	5118	488—495	2,7	

районах, особенно в низких широтах — малы (Бруевич, Зайцева, 1960, 1964).

В области глубоководных впадин содержание аммонийного азота зависит от общего уровня концентрации органического вещества в осадках, и в приостровных районах северо-западной части океана оно бывает часто сильно повышено. Так, на ст. 3177 в области Курило-Камчатской впадины содержание аммонийного азота в слое 395—420 см доходит до 21,1 мг/л (на глубине 6860 м), на ст. 3388 — до 18,0 мг/л в слое 113—138 см (на глубине 7420 м) и на ст. 3378 — до 17,0 мг/л в слое 320—332 см (на глубине 5465 м). В области Японской глубоководной впадины при большом отдалении от берега и меньшей продуктивности района содержание аммонийного азота (ст. 3231) достигает лишь 4,9 мг/л в слое 288—363 см (на глубине 6066 м) (Бруевич, Зайцева, 1960).

В тропических и субтропических районах Тихого океана вдали от материков содержание аммонийного азота в грунтовых растворах осадков глубоководных впадин уменьшается еще более. В желобе Тонга на ст. 3818 и 3821 в верхнем слое содержание его равно 2,5 мг/л при глубинах до 10 680 м. В желобе Кермадек (ст. 3827 и 3831) в верхнем слое содержится 0,05—0,53 мг/л при глубине 9000—10000 м, на юге Марианского желоба в слое 34—298 см в диатомовом иле — 0,17—0,40 мг/л аммонийного азота. К сожалению, при взятии монолитов грунта часто невозможно получить дночерпательную пробу, а взятие более длинных монолитов грунта редко бывает приурочено к максимальным глубинам района.

Таблица 3

Стратификация биогенных элементов в грунтовых растворах некоторых станций в Тихом океане и его морях

Горизонт, см	Влаж- ность грун- та, %	Грунтовый раствор				Характеристика осадка
		Алк, мг-экв/л	NNH ₄	P	Si	
		мг/л				
Охотское море (Бруевич, 1956)						
2-й рейс э/с «Витязь» (VIII-X 1949 г., ст. 140, глубина 3427 м, трубка Снежинского)						
Придонная вода	—	2,502	0,033	0,088	4,25	—
Дночерпатель, верхний слой	72,9	3,47	0,80	0,33	22,5	—
20-30	75,4	—	0,80	—	22,7	Ил светлый, желтовато-се- ро-зеленый
50-60	71,8	—	3,7	—	22,7	—
80-90	65,5	—	6,1	—	21,2	—
110-120	63,1	—	8,8	—	21,2	—
190-200	52,7	—	13,6	—	23,4	—
250-260	57,6	—	19,9	—	18,7	—
317-325	55,3	—	26,2	—	23,4	—
4-й рейс э/с «Витязь» (V-VI 1950 г., ст. 382, глубина 3418 м)						
16-21	72,5	3,7	—	0,06	9,8	—
40-50	71,7	6,9	—	0,08	16,0	—
74-84	63,3	9,7	—	—	—	—
95-100	64,8	11,8	—	0,07	12,8	—
150-155	—	15,7	—	0,04	15,6	—
210-215	—	19,4	—	0,05	15,4	—
305-310	59,4	—	—	0,03	14,7	—
410-415	59,4	29,2	—	0,02	13,5	—
457-467	56,6	36,6	—	—	—	—
Ст. 383, глубина 2960 м						
31-40	64,9	5,0	—	0,04	13,6	—
65-74	68,0	5,1	—	0,05	13,0	—
110-120	62,6	6,4	—	0,05	11,7	—
185-195	67,9	7,7	—	0,06	9,9	—
223-232	62,9	9,1	—	0,08	9,9	—
270-280	—	9,4	—	0,08	9,6	—
316-325	49,3	10,3	—	0,12	15,8	—
360-370	—	13,4	—	0,04	9,8	—

Таблица 3 (продолжение)

Горизонт, см	Влаж- ность грун- та, %	Грунтовый раствор				Характеристика осадка
		Alk, мг-экв/л	NNH ₄	P	Si	

Берингово море (Бруевич, Зайцева, 1958)
5-й рейс э/с «Витязь» (VIII-IX 1950 г., ст. 537, глубина 3868 м)

Придонная вода		2,548		0,12	4,15	—
Дночерпатель, верхний слой	68,4	2,57	0,2	0,17	15,5	Ил коричневый
средний слой	66,8	2,58	0,4	0,17	16,7	Ил переходный между коричневым и серым
нижний слой	64,0	2,88	0,4	0,27	17,7	Ил серый
50-57	65,8	4,35	3,2	0,51	26,8	Ил светло-серый
100-107	62,3	5,70	5,6	0,58	26,8	То же
153-160	56,5	7,36	—	0,65	29,4	То же, более плотный
200-207	53,9	8,33	6,2	0,68	—	То же, более плотный и бо- лее темный
251-258	56,9	10,66	—	0,93	32,7	Ил темно-серый, более плотный
280-287	53,4	11,84	11,0	1,46	29,0	То же
348-355	53,4	15,93	15,0	1,61	29,8	»

Ст. 540, глубина 3700 м

50-60	70,0	3,54	1,7	0,15	—	Ил зеленовато-серый, мяг- кий, комковатый
350-360	63,7	11,61	9,2	0,62	18,2	Ил темно-зеленовато-се- рый, плотный
651-661	54,2	23,73	17,5	1,94	—	То же, с сильным запахом H ₂ S до конца колонки
1108-1118	36,7	36,70	30,4	1,94	—	Глина темно-серая, плот- ная, с запахом H ₂ S
1630-1636	47,6	42,95	31,8	3,25	18,0	То же

Ст. 619, глубина 3790 м

50-60	64,8	3,79	2,8	0,43	17,8	Ил желтовато-зелено-се- рый, слабой консистенция
330-340	53,2	11,51	9,6	2,73	13,8	Ил темно-зеленовато-се- рый, плотный
640-650	41,6	22,95	14,4	4,24	16,5	То же, более плотный
1340-1350	44,6	32,08	18,6	5,39	15,8	Глина более темная, очень плотная

Таблица 3 (продолжение)

Горизонт, см	Влаж- ность груп- та, %	Грунтовый раствор				Характеристика осадка
		Alk, мг-эке/л	N NH ₄	P	Si	
мг/л						
Тихий океан (Бруевич, Зайцева, 1964) Западная тропическая часть (ст. 3948 * ¹ , Восточно-Каролинская котловина, глубина 4103 м) 5°00' с. ш., 144°56' в. д.; 18.IV 1958 г.						
Придонная вода						
верхний слой	—	2,46	—	0,06	5,9	—
нижний слой	—	2,64	—	0,08	6,5	—
10—40	54,3	1,50	0,39	Нет	14,4	Ил светло-коричневый, кар- бонатный
125—150	51,2	0,88	0,48	»	3,6	Ил темно-коричневый, плот- ный, глинисто-карбонатный
180—210	56,0	1,37	2,23	»	13,9	Ил коричневый, плотный, глинисто-карбонатный
200—290	47,4	1,64	1,90	0,74	5,2	Ил бежевый, глобигерино- вый, плотный
Японский желоб, впадина «Витязь» (ст. 4000 * ¹ , глубина 7988 м) 8°31' с. ш., 138°02' в. д., 19.V 1958 г.						
2—24	89,0	2,55	0,58	0,58	18,2	Ил светло-серый с корич- невым оттенком, диатомо- вый, мягкий
102—132	86,7	2,79	0,85	0,48	23,0	То же, но тонкослоистый
223—252	86,8	3,73	0,98	0,58	21,5	То же
350—380	85,3	4,14	1,48	0,80	23,7	»
460—490	85,0	4,33	1,70	0,92	23,2	»
Западно-центральная тропическая часть (ст. 5145 * ² , Юг Центральной котловины, глубина 5386 м) 7°58,2' с. ш., 175°57' з. д., 12.IX 1961 г.						
10—18	71,8	2,31	0,40	0,020	0,17	Ил коричневый (красная глина)
127—134	71,4	2,45	0,50	0,032	—	То же
392—400	69,7	2,22	0,49	0,006	—	»
615—620	71,9	2,40	0,70	0,011	—	»
Ст. 3793 * ² , Центральная котловина, глубина 6008 м 8°35' с. ш., 174°15' з. д., 26.XI 1957 г.						
3—20	73,4	0,42	0,57	—	—	Ил коричневый (красная глина)
62—82	76,5	1,07	0,30	—	—	То же
246—260	—	0,62	0,46	—	—	»
302—320	77,9	1,68	0,32	—	—	»

Таблица 3 (окончание)

Горизонт, см	Влаж- ность грун- та, %	Грунтовый раствор				Характеристика осадка
		Alk, мг-экв/л	N _{NH₄}	P	Si	
мг/л						

Восточно-Центральная тропическая часть
(ст. 5082 *2, Восточная котловина, глубина 4847 м)
5°53' с. ш., 139°57' з. д., 16.XI 1961 г.

Дночерпатель	—	—	1,6	—	—	Ил коричневого, чередование светлых коричневых (бескарбонатных и карбонатных) и серых осадков
30-40	80,2	2,79	2,70	0,018	—	
210-220	72,0	2,78	1,30	0,010	—	
435-440	75,8	2,53	0,47	0,020	—	
590-600	73,3	2,22	1,30	0,021	—	
790-815	73,0	2,73	1,70	0,018	—	

Ст. 5098 *2, к северу от Маркизовских островов, глубина 4332 м
5°01' ю. ш., 139°50' з. д.

Дночерпатель	49,3	2,02	1,09	0,032	—	Ил белый, слегка кремового оттенка, фораминиферовый
30-38	46,9	2,20	—	0,044	—	До горизонта 232 см чередование карбонатных и слабикарбонатных фораминиферовых и фораминиферо-во-глинистых илов; на горизонте 252-278 см слабодиадомовый бескарбонатный ил, ниже — темно-серый, глинистый ил
90-100	—	2,50	0,70	0,050	—	
250-262	80,8	2,02	0,41	0,029	—	
307-317	70,5	1,32	1,50	0,020	—	

Ст. 5105 *2, район островов Туамоту, глубина 3797 м
14°10' ю. ш., 140°04' з. д., 29.IX 1961 г.

Дночерпатель	44,5	2,47	0,88	0,017	—	Ил светло-коричневый, фораминиферовый, ниже — чередование фораминиферо-вого ила с фораминиферо-вым песком; с горизонта 254 см — бескарбонатные иловые прослои типа красной глубоководной глины
60-75	40,8	2,12	0,90	0,018	—	
148-159	—	1,62	1,70	0,012	—	
230-235	38,9	2,05	2,60	—	—	
274-284	52,2	2,05	1,00	0,016	—	
432-532	55,0	1,11	2,30	0,012	—	
483-493	54,5	1,72	1,85	0,011	—	

*1 Анализ О. В. Шишкиной и В. С. Быковой. *2 Анализ Н. Д. Стариковой.

Данные американских ученых по бассейнам прикалифорнийского района Тихого океана сводятся к следующему. Эмери и Риттенберг (Emeru, Rittenberg, 1952) указали на богатое содержание аммонийного азота в грунтовых растворах, но не дали точного его количественного выражения. По этим данным, ammo-

Таблица 4

Содержание аммонийного азота в глубоких слоях осадков
в пелагических районах Тихого океана
(по данным э/с «Витязь»)

Район	Номер станции	Глубина, м	Горизонт, см	Алк. мг-экв/л	N NH ₄ мг/л
Прикурильский (14-й рейс)	2188	7940 *1	394-433	6,50	12,4
Северо-восточный (29-й рейс)	4087	6070	332-347	0,23	—
Западный тропический (27-й рейс)	4000	7988 *2	460-490	4,33	1,70
Западно-центральный (26-й рейс)	3863	4340	365-380	2,19	0,41
Центральный тропический (34-й рейс)	5082	4847	790-815	2,73	1,70

*1 Курило-Камчатская впадина. *2 Юг Марианского желоба.

нийный азот в одной трубке в толще ~190 см распределяется равномерно и содержится в количестве <1 мг/л. В двух других пробах книзу в слое 150—200 см его концентрация достигает ~20—50 мг/л. Риттенберг, Эмери и Опп (Rittenberg, Emery, Opp, 1955) в том же районе нашли исключительно высокое содержание аммонийного азота. В бассейне Каталина с высокой концентрацией нитратов в придонном слое воды и в грунтовом растворе верхнего 2-сантиметрового слоя грунта (с окислительно-восстановительным потенциалом +205 мв) содержание аммонийного азота равно 6,3 мг/л (450 мкг-ат/л), а на горизонте 2 м — 53 мг/л (3800 мкг-ат/л). В резко восстановленных осадках котловины Санта-Барбара в слое 183—198 см с очень сильным запахом сероводорода содержание аммонийного азота равно 160 мг/л (11 400 мкг-ат/л). Последняя величина очень близка к наибольшему содержанию аммонийного азота на чукотской станции 553 (149 мг/л). Таким образом, американские данные для аммонийного азота в прикалифорнийском районе близки к нашим данным для терригенных осадков.

В Охотском море среднее содержание аммонийного азота в грунтовых растворах верхнего слоя грунта (1 мг/л) несколько ниже, чем в северо-западной и северо-восточной частях Тихого океана. В Беринговом же море среднее содержание на глубинах <200 м равно 2,2 мг/л, на глубинах >200 м — 1,3 мг/л, т. е. практически такое же, как и в северо-западной и северо-восточной частях Тихого океана (Бруевич, Зайцева, 1964; табл. 4).

Таблица 5

Содержание нитритного азота в грунтовых растворах осадков
Прикурильского района Тихого океана (14-й рейс э/с «Витязь»;
май – июнь 1953 г.)

Номер станции	Глубина, м	Горизонт, см; орудие сбора	NNO_2 , мг/л	Характеристика осадка
2074	5070	Дночерпатель, 0–5	0,000	Ил светло-коричневый
2079	275	Дночерпатель	0,000	Песок темно-серый
2081	222	То же	0,000	То же
2096	5807	78–90	0,0068	Ил плотный, серый
		139–158	0,0018	Ил серый
2116	4650	Трал Сигсби	0,000	Ил светло-коричневый
2116	5220	Дночерпатель, 0–10	0,004	Ил глинистый, светло-коричневый
		10–20	0,0017	То же, более вязкий
2118	4850	1–10	0,0030	Ил светло-коричневый
2119	5090	0–3	0,0028	Ил коричневый
		3–10	0,0048	Ил темно-коричневый
2120	7661	Придонная вода	0,000	—
2121	4850	Дночерпатель, 0–3	0,000	Ил бурый
		3–10	0,003	Ил серый
2122	2850	Морская вода с горизонта 2650 м	0,000	—
		Дночерпатель, 0–3	0,0035	Ил темно-серый
		3–10	0,0005	То же
2137	4980	3–10	0,0029	Ил коричневый
2164	5581	0–4	0,0004	То же
		25–51	0,0017	Ил серый
		75–100	0,0038	То же
		147–160	0,0048	Ил серый
		198–215	0,0073	То же
2167		Дночерпатель	0,000	Песок темно-серый
2173	7360	25–42	0,000	Ил темно-серый
		49–67	0,000	То же
		67–80	0,000	»
2174	5480	5–30	0,0058	Ил серый
		30–49	0,0063	Ил серовато-зеленоватый
		49–70	0,0023	То же
		70–97	0,0084	Ил более плотный
		139–160	0,0084	То же
		160–172	0,0122	»
2188	7940	0–12	0,000	Ил (колонка целиком) темно-серый, очень жидкий, растекается в верхних горизонтах, затем постепенно уплотняется
		12–25	0,000	
		25–53	0,0008	

Таблица 5 (окончание)

Номер станции	Глубина, м	Горизонт, см; орудие сбора	N_{NO_2} , мг/л	Характеристика осадка
2190	5200	190—220	0,000	То же
		256—276	0,000	»
		310—338	0,000	»
		394—433	0,000	»
		Придонная вода *	0,0001	»
		0—5	0,0041	Ил коричневый
		5—30	0,0045	То же
		30—38	0,0025	Ил серовато-коричневый
		38—48	0,0032	Ил серый
		52—80	0,000	То же
2208	7904	51—105	0,0025	»
		Морская вода с горизонта 6960 м	0,000	—
		0—5	0,0010	Ил зеленовато-коричневый
		38—56	0,0021	То же
		111—123,5	0,0034	Ил серый, очень плотный

* Из батометра с геологической трубки.

Наиболее систематический материал по нитритам в грунтовых растворах собран в прикурильском районе Тихого океана (табл. 5). Все определения сделаны на борту судна. Непосредственно к Курильским островам примыкают вулканические пески и илы. Далее к юго-востоку распространяются коричневые осадки с большим количеством скелетов диатомей (Безруков, Лисицын, Петелин, Скорнякова, 1961), по внешнему виду неотделимые от красных глубоководных глин.

Нитриты в верхнем слое обнаружены как в коричневых, так и в серых осадках в количестве десятых долей и единиц миллиграммов нитритного азота на $1 м^3$. Однако содержание нитритного азота в среднем несколько выше в коричневых ($1,8 мг/м^3$), чем в серых терригенных осадках ($1,1 мг/м^3$). Это, казалось бы, отвечает предполагаемому распределению, так как в коричневых осадках имеются окислительные условия, а в серых — преимущественно восстановительные. Тем не менее в толще серых осадков мощностью до 2 м и более также обнаружено значительное количество нитритов, до $12 мг/м^3$ (ст. 2174). Но в еще более длинной колонке (ст. 2188) в слое 190—433 см нитриты уже не были найдены.

В западной тропической части Тихого океана определения нитратов и нитритов были проведены только в четырех пробах

Таблица 6

Содержание нитратного и нитритного азота в красных глинах
Тихого океана (25-й рейс э/с «Витязь», 1957 г.)

Номер станции	Глубина, м	Горизонт, см	$\text{NNO}_3 + \text{NNO}_2$	NNO_2
			мг/л	
3631	5480	12-56	0,30	0,078
		147-157	0,30	0,10
3685	5866	2-20	0,35	0,075
		480-519	0,35	0,11

(ст. 3631 и 3685, 25-й рейс э/с «Витязь», табл. 6). Исследованные осадки представляют красную глубоководную глину.

Определения нитритов в грунтовых растворах осадков центральной тропической зоны Тихого океана (сентябрь — ноябрь 1961 г., 34-й рейс э/с «Витязь») интересны тем, что эти отложения относятся к району с минимальным осадкообразованием и представляют собой окисленные осадки — красные глины с той или иной примесью фораминифер. В грунтовых растворах всех монолитов до 8 м длиной были найдены нитриты преимущественно в количестве нескольких сотых миллиграмма на 1 л. Минимум составил 0,006 и максимум 0,050 мг/л. Судя по данным экспедиции э/с «Витязь», вопрос о присутствии нитритов в толще окисленных осадков с минимальным содержанием органического высокостабильного вещества можно считать решенным.

Данные иностранных авторов сводятся к следующему. Риттенберг, Эмери и Опп (Rittenberg, Emery, Opp, 1955), работавшие в прикалифорнийском районе Тихого океана (глубины 600—1288 м), определили в грунтовых растворах с высоким положительным окислительно-восстановительным потенциалом (от +165 до +308 мв) нитритный азот в количестве 28—84 мг/м³ в слое 0—43 см (2,0—6,0 мкг-ат/л). В осадках со слабоположительным или отрицательным окислительно-восстановительным потенциалом нитриты не обнаруживались.

По данным этих же авторов, так же как и наших работ, большее количество нитритов приурочено к более сильно выраженным окислительным условиям. Содержание нитратов в грунтовых растворах красных глин близко к их концентрации в океанской воде.

Так как эти последние анализы проводились уже в московской лаборатории, то полученные цифры не столь репрезентативны.

Риттенберг, Эмери и Огг (Rittenberg, Emery, Ogg, 1955) в грунтовых растворах прикалифорнийского района нашли очень много нитратного азота только в верхнем 2-сантиметровом слое осадков бассейна Каталина, 3,3 мг/л (240 мкг-ат/л). Цифра эта является сомнительной, в частности, потому, что вся толща вод этого района ниже 200 м содержит лишь десятые доли миллилитра кислорода на 1 л. На всех остальных горизонтах трубки на этой станции при высоких величинах окислительно-восстановительного потенциала (от +165 до +308 мв) содержится 0,490—1,4 мг/л (35—95 мкг-ат/л). Даже при отрицательных величинах окислительно-восстановительного потенциала в пробах грунтовых растворов с сильным запахом сероводорода авторы находили сотни миллиграммов нитратного азота на 1 м³ (12—34 мкг-ат/л).

Аррениус (Arrhenius, 1961) в грунтовых растворах из трубки 38BP экспедиции Каприкорн (южная часть Тихого океана, 14°16' ю. ш., 169°11' в. д., глубина 3400 м) определил высокое содержание нитратов, равное 50—150 мкмоль/л (0,70—2,1 мг/л). Такое количество нитратного азота могло бы появиться в грунтовом растворе только при нитрификации всего или большей части аммонийного азота, имевшегося в растворе. В данных Аррениуса и Ротчи интересно то, что авторы обнаружили нитраты в толще красной глины мощностью свыше 8 м, хотя валовое количество нитратов и уменьшается ниже 3,5 м и доходит почти до нуля на горизонте 9 м.

Ввиду низкого содержания фосфатов в грунтовых растворах большинство океанских грунтов и небольших объемов грунтового раствора, имеющих в распоряжении аналитика, возникают значительные трудности при анализе. Среднее содержание фосфатного фосфора в грунтовых растворах северо-западной части Тихого океана (в основном в Курило-Камчатском районе), по имеющимся данным составляет в коричневых осадках 0,17, в серых осадках 0,33 мг/л. Относительное увеличение концентрации фосфора в серых терригенных осадках связано с их более низким окислительно-восстановительным потенциалом и большей концентрацией органического вещества (рис. 2).

Содержание фосфора в серых осадках Курило-Камчатского района в ряде случаев повышается до 0,7—0,96 мг/л (ст. 2203, 3106, 3127) и в исключительных случаях — до 1,6—1,7 мг/л (на ст. 3177 и 3162, слой 271—297 см) (Бруевич, Зайцева, 1960).

В коричневых осадках северо-восточной части Тихого океана концентрация фосфора в большинстве случаев приближается к аналитическому нулю (при данных условиях анализа) и, по-видимому, не превышает 0,020—0,030 мг/л. К этой же величине близки данные по серым осадкам. В отдельных случаях содержание фосфора повышается до 0,07—0,10 мг/л.

Содержание фосфатов в грунтовых растворах пелагических осадков Тихого океана очень мало и в большинстве случаев ниже аналитического нуля. Исключение представляют (табл. 7) тропические диатомовые илы в районе Марианского желоба. Илы типично диатомовые, серого цвета с очень высокой влажностью. Содержание фосфатов в грунтовых растворах прочих пелагических осадков — красных глин и глобигериновых илов — приближается к аналитическому нулю.

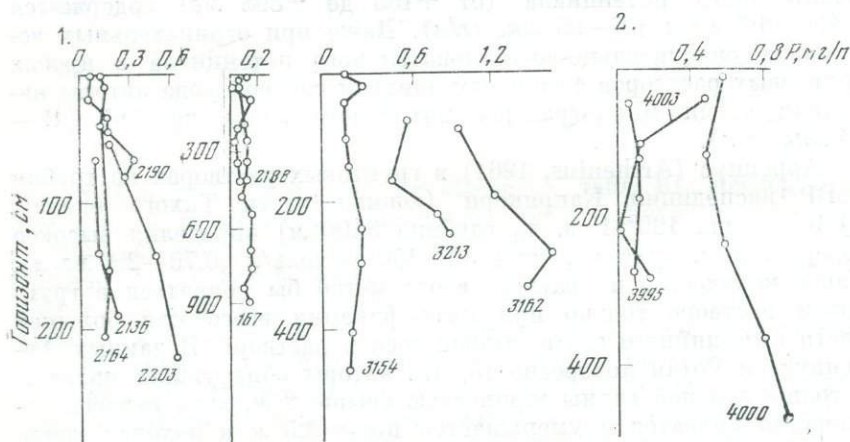


Рис. 2. Вертикальное распределение фосфатного фосфора (мг/л) в грунтовых растворах осадков Тихого океана

Числа на кривых — номера станций

Средние данные по 34-му рейсу «Витязя» (ст. 5082—5145, Бруевич, Зайцева, 1964), возможно, наиболее точные, 0,022 мг/л для всей толщи коричневых фораминиферовых осадков (анализы Стариковой). Учитывая аналитические трудности определения фосфатов в очень малых объемах грунтового раствора, можно полагать, что истинные концентрации фосфора в коричневых осадках пелагических областей Тихого океана не превышают немногих сотых долей миллиграмма на 1 л.

Риттенберг, Эмери и Орт в грунтовых растворах осадков прикалифорнийского района определили высокое содержание фосфатного фосфора в бассейне Каталина, до 4,3 мг/л, и в сильно восстановленных осадках бассейна Санта-Барбара — до 6,0 мг/л. Эти цифры объясняются крайне низкими величинами окислительно-восстановительного потенциала (до —300 мв). Ясно направленных изменений содержания фосфатов по вертикали не отмечается.

Таблица 7

Содержание фосфатов и кремния в грунтовых растворах тропических диатомовых илов

Номер станции	Координаты	Глубина, м	Горизонт, см	Влажность, %	P	Si
					мг/м ³	
4000	8°31' с. ш., 138°03' в. д.	7988	2-15 } 17-24 }	89,0	0,58	18,2
4003	11°22' с. ш., 142°17' в. д.	10 160	34-48	87,4	0,49	23,2

Растворенная кремнекислота приходит в равновесие с твердой фазой уже в самых верхних слоях осадка, и дальнейшее ее изменение в грунтовых растворах по вертикали определяется изменением содержания и формой нахождения SiO_2 в твердой фазе (органогенный или минеральный материал, тип коллоидно-дисперсных минералов) и величиной pH осадка. Сводка средних концентраций кремния по различным районам океана и типам осадков дана в табл. 1.

К коричневым осадкам северо-западной части Тихого океана относят не только более типичные красные глины, но и очень близкие к ним по виду диатомовые илы. Сильно выделяются по содержанию кремния грунтовые растворы тропических диатомовых илов (20,7 мг/л) против среднего приближенного содержания кремния в грунтовых растворах по всей обследованной части океана (13 мг/л).

Риттенберг, Эмери и Опп (Rittenberg, Emery, Opp, 1955) в грунтовых растворах осадков прикалифорнийского района обнаружили очень высокое содержание кремния в пределах от 15 (530 мкг-ат/л) до 64 мг/л (2300 мкг-ат/л), чаще всего 28—56 мг/л (1000—2000 мкг-ат/л).

По Аррениусу (Arrhenius, 1961), в грунтовых растворах южно-экваториального района Тихого океана (3—20° ю. ш., 112—173° з. д.) в осадках различных типов количество кремния сильно колеблется. Так, в фораминиферовом иле оно составляет 0,36 мг/л (12,4 мкмоль/л), в песчанистом вулканическом — 2,9 мг/л (103 мкмоль/л), в коричневом известковом — 31 мг/л (1100 мкмоль/л) и 265 мг/л (9400 мкмоль/л), в темно-коричневом — 340—370 мг/л. Столь высокие концентрации кремния нами ни в каких типах осадков никогда не обнаруживались и представляются нам совершенно нереальными.

ЛИТЕРАТУРА

- Безруков П. Л., Лисицын А. П., Петелин В. П., Скорнякова Н. С. 1961. Карта донных осадков Мирового океана.— В кн.: Современные осадки морей и океанов. Труды Совещания 24—27 мая 1961 г. М., Изд-во АН СССР.
- Богоров В. Г. 1959. Биохимическая структура океана.— ДАН СССР, т. 128, № 4.
- Бордовский О. К. 1960. К химии осадков центральной части Тихого океана.— Труды Ин-та океанологии АН СССР, т. 42.
- Бруевич С. В. 1944. Некоторые методы химического исследования грунтов и грунтовых растворов моря. Москва — Свердловск, Гидрометеиздат.
- Бруевич С. В. 1956. К химии осадков Охотского моря.— Труды ИОАН, т. 17.
- Бруевич С. В., Виноградова Е. Г. 1940. Накопление биогенных элементов в грунтовых растворах Северного Каспия в связи с характеристикой грунтов.— Докл. АН СССР, т. 27, № 6.
- Бруевич С. В., Виноградова Е. Г. 1947. Химический состав грунтовых растворов Каспийского моря. Сообщ. 2.— Гидрохим. материалы, т. 13.
- Бруевич С. В., Зайцева Е. Д. 1958. К химии осадков Берингова моря.— Труды Ин-та океанологии АН СССР, т. 26.
- Бруевич С. В., Зайцева Е. Д. 1960. К химии осадков северо-западной части Тихого океана.— Труды Ин-та океанологии АН СССР, т. 42.
- Бруевич С. В., Зайцева Е. Д. 1964. Биогенные элементы в грунтовых растворах Тихого океана.— Труды Ин-та океанологии АН СССР, т. 67.
- Вериго А. А. 1870. Изучение целебных грязей лиманов Черного моря. Одесса.
- Зайцева Е. Д. 1956. Обменный аммоний в осадках Тихого океана.— Докл. АН СССР, т. 111, № 1.
- Инструкция для стандартных химических определений в море, проводимых по плану работ МГГ. Фонды Ин-та океанологии АН СССР, 1957.
- Романкевич Е. А. 1962. Органическое вещество в поверхностном слое осадков западной части Тихого океана.— Океанолог. исследования, № 5.
- Старикова Н. Д. 1956. Обменный аммоний в осадках Тихого океана.— Докл. АН СССР, т. 108, № 5.
- Старикова Н. Д. 1959. Органическое вещество жидкой фазы осадков северо-западной части Тихого океана.— Труды ИОАН СССР, т. 33.
- Старикова Н. Д. 1961а. Органическое вещество в грунтовых растворах и распределение его в толще морских и океанских осадков.— Докл. АН СССР, т. 140, № 6.
- Старикова Н. Д. 1961б. Органическое вещество в жидкой фазе морских и океанских осадков.— Труды Ин-та океанологии АН СССР, т. 50.
- Arrhenius G. 1961. Pelagic sediments. Scripps Inst. Oceanogr. Preprints. La Jolla, California.
- Brandt K. 1927. Stickstoffverbindungen in Meere.— Wiss. Meeresuntersuch., Abt. Kiel, Bd 20, N 7.
- Emery K. O., Rittenberg S. C. 1952. Early diagenesis of California basin sediments in relation to origin of oil.— Bull. Am. Ass. Petrol. Geol. v. 36, N 5.
- Murray J., Irvine L. H. 1895. On the chemical changes which take place in the composition of the sea water associates blue muds of the floor of the ocean.— Trans. Roy. Soc. Edinburgh, v. 37.
- Rittenberg S. C., Emery K. O., Orr W. L. 1955. Regeneration of nutrients in sediments of marine basins.— Deep-sea Res., v. 3.
- Robinson R. J., Thompson T. G. 1948. The determination of inorganic phosphate in sea water.— J. Marine Res., v. 7.
- Seiwell, H. R. 1931. Observations on the ammonia contents of sea water.— Ecology, v. 12.
- Szabo Z., Bartha L. 1951. Alcalimetric determination by reduction with ferrous sulphate.— Magyar kém. folyoirat, v. 57.
- Wattenberg H. 1937. Critical review of the methods used for determination nutrient salts.— Rapp. Proc. Verb. Reun. Conseil Perm. Intern. Explorat. de la Mer., v. 103, N 4.

ЩЕЛОЧНОЙ РЕЗЕРВ ВОД И ГРУНТОВЫХ РАСТВОРОВ МОРЕЙ И ОКЕАНОВ

Труды Института океанологии, 1973, т. 63, стр. 18—56

В основной и подавляющей части щелочной резерв представляет собой содержание карбонатов и бикарбонатов в природных водах и является особенно подвижным их компонентом. Это относится и к речному стоку с континентов, в котором щелочной резерв, выраженный в форме CO_3^{2-} , составляет в среднем около 31,7%, а сумма карбонатов кальция и магния 51% всего состава солей¹, и к морским (океанским) водам, в которых на долю CO_3^{2-} падает всего лишь около 0,21%.

Содержание общего углерода в виде CO_2 (10^{18} г) в атмосфере, гидросфере и литосфере характеризуется нижеследующей сводкой Руби (Rubeу, 1964):

Атмосфера	2,33
Океан и пресные воды	130
Живые организмы и неразложившееся органическое вещество	14,5
Всего	147
Осадочные породы	
карбонаты	67 000
органический углерод	25 000
уголь, нефть и прочее	27
Всего	92 000

«Мобильность» карбонатов в морской воде проявляется главным образом в сравнительно легкой их хемогенной садке в области теплых мелководий и растворимости взвешенных органических карбонатов в нижних горизонтах океанских вод. Переход взвешенных и растворенных карбонатов в донные отложения определяет относительно небольшое время их нахождения в морской воде — R. T. (residence time) (Бруевич, 1966). Для карбонатов эта величина равна около 130 000 лет, что является наименьшим временем по сравнению с другими компонентами основного солевого состава (щелочно-хлорный коэффициент принимается равным 1,126 для всей толщи гидросферы) (табл. 1).

¹ По Ливингстону (Livingstone, 1963) среднее содержание солей в мировом речном стоке в океан составляет 120 мг/л при выражении карбонатов в виде HCO_3^- , или 90 мг/л при выражении карбонатов в виде CO_3^{2-} .

Таблица 1

Время нахождения элементов в морской воде до перехода
в донные отложения (R.T.)

Ион	R. T., годы		
	Goldberg, Arrhenius (1958) *	Barth (1952) *	Данные автора **
Na ⁺	2,6·10 ⁸	2,4·10 ⁸	
Mg ²⁺	4,5·10 ⁷	2,2·10 ⁷	
K ⁺	1,1·10 ⁷	1,0·10 ⁷	1,4·10 ⁶
Ca ²⁺	8,0·10 ⁶	1,0·10 ⁶	1,3·10 ⁵
HCO ₃ ⁻			

* Вычислено по количеству элемента, переходящего в осадки в течение одного года ($R.T. = A/B$, где A — общее количество элемента в воде Мирового океана, B — его количество, переходящее в осадки за 1 год). Данные Гольдберга и Аррениуса (Goldberg, Arrhenius, 1958) по кальцию, очевидно, ошибочны.

** Вычислено по количеству элемента, приносимого речным стоком ($R.T. = A/C$, где C — количество элемента, приносимого за 1 год речным стоком). Мы брали C по Ливингстону (Livingstone, 1963).

Источником карбонатов в океане является главным образом речной сток с суши, в котором на долю выветривания карбонатных пород приходится 87%, а на долю силикатных — только 13% [Conway, 1942; Hutchinson, 1954 — цит. по Ривелу и Зюссу (Revelle, Suess, 1957)]. Таким образом, карбонаты как речного стока, так и океанских вод, в основном «циклического» происхождения и лишь в отдаленном геологическом прошлом основным источником их могло быть выветривание изверженных пород.

ХИМИЧЕСКАЯ ПРИРОДА ЩЕЛОЧНОСТИ

«Классическое» определение щелочного резерва как избытка оснований над сильными кислотами, в свете протонной теории Бренстеда—Лаури, должно быть изменено, поскольку изменилось самое понятие об основании (Дей, Селбин, 1969). Если, согласно прежним представлениям, носителем основных свойств являлся только гидроксил, то теперь основанием считается любое вещество, способное присоединять протон. «Щелочность», таким образом, является результатом преобладания «основной эффективности» над «кислотной» (Rakestraw, 1949).

Оставляя в стороне эту терминологию, можно сказать, что так как растворенные карбонаты и ионы $H_2BO_3^-$ при титровании являются акцепторами протонов, т. е. характеризуются основными свойствами, то и морская вода в свете современной

теории обладает «избытком оснований» («excess base»), но не в смысле «избытка катионов над анионами сильных кислот».

Кондырев (1933) писал по этому поводу: «...под общей щелочностью морской воды надо понимать количество соляной кислоты, выраженное в миллиэквивалентах, необходимое для нейтрализации 1 л воды. Вопрос о том, на нейтрализацию чего, собственно, расходуется соляная кислота, довольно сложен. Пока ясно только то, что главная масса соляной кислоты идет на разложение кислых и нормальных солей угольной кислоты, а также в небольшом количестве на разложение солей фосфорной, борной и кремневой кислот».

Это определение вполне пригодно и в настоящее время, если в его формулировке борную кислоту поставить перед фосфорной, а вместо соляной кислоты взять любые сильные кислоты. При этом следует иметь в виду, что нейтрализация проводится до величины рН 5,5—5,7.

Это последнее определение близко к тому, которое дается в книге Свердрупа и др. (Sverdrup, Jonson, Fleming, 1942).

Схематически общая щелочность морской воды может быть выражена в следующем виде:

$$\text{Alk, мк-экв/л} = c_{\text{HCO}_3^-} + 2c_{\text{CO}_3^{2-}} + c_{\text{H}_2\text{BO}_3^-} + c_{\text{X}} + c_{\text{OH}^-} + c_{\text{H}^+},$$

где величины c представляют собой концентрации соответствующих ионов в грамм-ионах на литр; c_{X} — концентрацию других слабых кислот (фосфорной, кремневой и др.).

В пределах рН 5,5—8,5 величины $c_{\text{OH}^-} - c_{\text{H}^+}$ не превышают $\pm 0,003$ мг-экв/л. Этой ошибкой в большинстве случаев можно пренебречь, и в дальнейшем величины щелочности нами вычислены без этого члена.

Несколько обобщая формулировку, можно написать:

$$\text{Alk} = A_{\text{K}} + A_{\text{B}} + A_{\text{X}},$$

где члены уравнения обозначают соответственно щелочность карбонатную, боратную и других слабых кислот.

Боратная щелочность вычисляется по Харвею (Harvey, 1955):

$$A_{\text{B}} = \frac{K'_{\text{B}} + c_{\Sigma\text{B}}}{c_{\text{H}^+} + K'_{\text{B}}},$$

где K'_{B} — кажущаяся константа диссоциации борной кислоты²; $c_{\Sigma\text{B}} = c_{\text{H}_2\text{BO}_3^-} + c_{\text{H}_3\text{BO}_3}$.

² K'_{B} может быть вычислена интерполяцией по Харвею (Harvey, 1955) между K'_{B} для $\text{Cl}=0\%$ и K'_{B} для обычной океанской солености.

В теплой поверхностной океанской воде (25°C ; pH 8,2; $\text{Cl} = 19,0\%$; $\text{Alk} = 2,347$; $A_{\text{к}} = 2,247$ мг-экв/л) боратная щелочность составляет около 0,10 мг-экв/л.

В придонной холодной океанской воде (2°C ; pH 7,70; $\text{Cl} = 19,4\%$; $\text{Alk} = 2,490$; $A_{\text{к}} = 2,487$ мг-экв/л) боратная щелочность равна 0,003 мг-экв/л.

Первое определение бора в морских грунтовых растворах было произведено Бруевичем в 1936 г. на Каспии (Бруевич, 1937; Бруевич, Виноградова, 1947). С учетом наших неопубликованных данных можно утверждать, что борно-хлорный коэффициент грунтовых растворов Каспийского моря примерно равен этому же коэффициенту в воде (табл. 2). Близкие величины содержания бора в водах Южного Каспия приводит Глебович (1946) — 2,95 мг/л в открытом море в районе Баку и 3,2–3,5 мг/л в придонных водах Красноводского залива.

Боратная щелочность грунтовых растворов современных и древнечерноморских осадков Черного моря (табл. 3) в среднем равна 0,03 мг-экв/л и новоевксинских отложений около 0,1 мг-экв/л против величины общей щелочности около 5–25 мг-экв/л. Резкое понижение борно-хлорного коэффициента и соответственное понижение боратной щелочности в новоевксинских грунтовых растворах весьма наглядно указывает на разбавление в тот период черноморских вод водами континентального происхождения.

Боратная щелочность поверхностной воды Черного моря ($\text{Cl} = 10,0\%$; S (соленость) = 18% ; $t = 26^{\circ}\text{C}$; $K'_{\text{в}} = 1,4 \cdot 10^{-9}$; pH 8,4; $V = 2,3$ мг/л) составляет 0,006 мг-экв/л, а глубинной ($\text{Cl} = 12,32\%$; $S = 22,3\%$; $t = 9^{\circ}\text{C}$; $K'_{\text{в}} = 1,11 \cdot 10^{-9}$; pH 7,7; $V = 3,0$ мг/л) — 0,0015 мг-экв/л.

Боратная щелочность грунтовых растворов осадков Тихого океана (см. табл. 3) варьирует в пределах 0,02–0,04 мг-экв/л.

Содержание бора в грунтовых растворах на Каспии по абсолютной величине близко к океанской воде, но оно в 2–3 раза выше по отношению к хлору из-за опресненности Каспийского моря. Боратная щелочность грунтовых растворов Каспийского моря ($\text{Cl} = 5,38\%$; $S = 12,80\%$; $t = 6^{\circ}\text{C}$; $K'_{\text{в}} = 0,73 \cdot 10^{-9}$; $V = 5$ мг/л) оказалась равной 0,035 мг-экв/л.

Боратная щелочность поверхностной воды Южного Каспия в летнее время ($V = 3,4$ мг/л; pH 8,4; $t = 25^{\circ}\text{C}$; $S = 12,8\%$ и по интерполяции $K'_{\text{в}} = 1,1 \cdot 10^{-9}$) составляет 0,08 мг-экв/л.

На величину боратной щелочности грунтовых растворов оказывает большое влияние как pH , так и (в меньшей степени) температура и соленость: с увеличением глубины pH и температура падают, соответственно и боратная щелочность придонной воды в грунтовых растворах оказывается ниже, чем в поверхностной воде.

Таблица 2

Борно-хлорный коэффициент грунтовых растворов Каспийского моря (1936 г.)

Дата	Район	Объект	Alk, мг-экв/л	Cl, г/кг	B, мг/л	$\frac{B}{Cl} \cdot 10^{-4}$
29.X	Красноводский залив, близ п-ва Уфа, ст. 20	Грунтовый раствор дно-черпательной пробы	24,91	6,26	5,6	8,9
29.X	То же, ст. 21	То же	28,45	6,30	5,8	9,3
21.XI	Южный Каспий, близ Красноводска, ст. 36	»	16,56	6,24	3,9	6,2
23.XI	То же, ст. 39	»	23,50	6,15	3,7	6,0
X-XI	Южный Каспий	Морская вода	3,60	5,37	3,4	6,4
	Мировой океан	» »	2,40	19,37	4,6	2,4

Поведение ионов ортофосфорной кислоты в морской воде определяется почти целиком двумя первыми константами ионизации.

Величины активности фосфатных ионов известны лишь для низких величин ионной силы, и приближенный расчет произведен по концентрационным константам: $pK_{c_1} = 2,06$ и $pK_{c_2} = 6,85$.

В солевом растворе, каким является морская вода, величины констант ионизации повышаются, однако степень этого повышения для фосфорной кислоты неизвестна и в расчете поэтому не учитывается. Отметим следующие обстоятельства.

1. Равенство концентраций H_3PO_4 и $H_2PO_4^-$ имеет место при $pH = pK_{c_1} = 2,1$.

2. Максимальная относительная концентрация иона $H_2PO_4^-$ лежит при

$$pH = \frac{pK_{c_1} + pK_{c_2}}{2} = \frac{2,06 + 6,85}{2} = \sim 4,5.$$

3. Равенство концентраций ионов $H_2PO_4^-$ и HPO_4^{2-} лежит приблизительно при $pH = pK_{c_2} = 6,8$, т. е. выше точки нейтральности смешанного индикатора, с которым определяется щелочной резерв (метилловый красный + метиленовая голубая).

Таким образом, при обычных величинах pH грунтовых растворов и морской воды (pH 7–8,5) фосфатные ионы представле-

Таблица 3

Борно-хлорный коэффициент грунтовых растворов Черного моря и Тихого океана (по данным Красинцевой и Шишкиной, 1959)

Район	Содержание, мг/кг		$\frac{B}{Cl} \cdot 10^{-4}$
	B	Cl	
Черное море			
Средние для современных и древнечерноморских осадков для хлоридно-щелочных грунтовых растворов	3,4	11 276	3,0
Средние для новоевксинских осадков для хлоридно-натрий-кальциевых грунтовых растворов	1,3	9418	1,4
Тихий океан			
Грунтовые растворы			
красных глин	6,3	19 499	3,2
диатомовых илов	4,4	19 460	2,3
глобигерриновых илов	4,65	19 408	2,4
глинисто-известковых илов	6,2	19 608	3,15

ны преимущественно ионом HPO_4^{2-} и в меньшей степени ионом $H_2PO_4^-$.

Согласно Сёренсену (Sørensen, 1909), различные молярные соотношения Na_2HPO_4 и KH_2PO_4 дают следующие величины pH (при концентрациях $1/15 M$):

Na_2HPO_4/KH_2PO_4	pH	Na_2HPO_4/KH_2PO_4	pH
19,5:1	8,04	4:4	7,38
9:1	7,73	1:1	6,81

Нами была определена щелочность (щелочной резерв) фосфатных буферных растворов Сёренсена ($1/15 M$ растворы Na_2HPO_4 и KH_2PO_4), согласно принятой методике титрования со смешанным индикатором (табл. 4). Переходный пункт титрования со смешанным индикатором лежит при pH 5,7; та же величина, определенная потенциометрически при титровании со стеклянным электродом, оказалась равной 5,95.

При средней максимальной величине фосфатного фосфора в воде Тихого океана $100 \text{ мг/м}^3 = 3,2 \text{ мкг-ат/л}$ (pH > 8) фосфатная щелочность не превышает $0,003 \text{ мг-экв/л}$, т. е. практически при определении щелочности в океанских водах ее фосфатной составляющей можно пренебречь. При более низких величинах pH она еще ниже.

Таблица 4

Щелочность (Alk) буферных смесей Сёрнсена

рН (по Сёрнсону)	$1/15$ М раствор, % от смеси		Alk, мг-экв/л	$\frac{\text{Alk}}{\text{Na}_2\text{HPO}_4}$	$\frac{\text{Alk}}{\text{P}}$
	Na_2HPO_4	KH_2PO_4			
8,04	95	5	58,7	0,93	0,87
7,73	90	10	55,8	0,93	0,83
7,38	80	20	49,1	0,92	0,74
7,17	70	30	41,9	0,90	0,63
6,98	60	40	35,7	0,89	0,53
6,81	50	50	29,0	0,87	0,43
6,64	40	60	22,5	0,84	0,34
6,47	30	70	15,3	0,76	0,22
6,24	20	80	9,5	0,72	0,14
5,91	10	90	2,1	0,31	0,03
5,59	5	95	Кислотность 0,47		
5,29	2,5	97,5			

Данные Лимена (Luman, 1959), показывающие увеличение фосфатной щелочности в Тихом океане от поверхности до глубины 2000 м, несколько завышены. Он ошибочно пересчитывает 2,5 мг-ат P/л в 0,005 мг-экв/л щелочности, рассматривая фосфорную кислоту как двухосновную. Фактически же в данном пределе увеличение фосфатной щелочности океанской воды составляет не более 0,0025 мг-ат/л (рН нейтрализации $\sim 5,7$ по схеме: $\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{PO}_4^-$).

В грунтовых растворах содержание фосфатов нередко бывает значительно выше. Так, в серых осадках северо-западной части Тихого океана среднее содержание фосфатов $\sim 0,33$ мг P/л, т. е. $\sim 0,01$ мг-ат P/л, а в красной глине — 0,17 мг P/л, или $\sim 0,0055$ мг-ат P/л. Примерно такое же содержание фосфатов и в грунтовых растворах других морей (Бруевич, Зайцева, 1960). Лишь в редких случаях (Северный Каспий, послеледниковые осадки Балтийского моря) концентрация фосфатов повышается приблизительно до 1 мг P/л (0,03 мг-ат P/л), что отвечает 0,02—0,03 мг-экв/л щелочности в зависимости от рН осадков.

О силикатной щелочности морской воды и грунтовых растворов судят по абсолютному содержанию истинно-растворенной кремнекислоты и по величине первой константы ее диссоциации.

До сих пор нет ясного представления о том, находится ли истинно-растворенная кремнекислота в морской воде в виде ортокремневой H_4SiO_4 или метакремневой кислоты H_2SiO_3 . Первая

константа диссоциации K_1 для мономолекулярной ортокремневой кислоты равна $2,2 \cdot 10^{-10}$ (Реми, 1963)³, что почти на порядок меньше, чем K_1 для метакремневой кислоты. По данным Гололобова (Бруевич, 1953), на долю истинно-растворенной кремнекислоты в Азовском море приходится 60–80%, в Черном море 70–75% и в Каспийском 60–70% от суммарного ее количества. На долю коллоидной кремнекислоты приходится соответственно 15–20, 20–23 и 15–20%. Остальное падает на долю кремнекислоты планктона и детрита. Для наших расчетов имеет значение только истинно-растворенная кремнекислота.

Соотношение между ионной и недиссоциированной кремнекислотой в морской воде изучал Хэгг (см. Бруевич, 1953). Первая концентрационная константа диссоциации кремнекислоты для разбавленных растворов равна $1 \cdot 10^{-9}$, вторая $1 \cdot 10^{-13}$. Для морской воды эти константы вследствие влияния сильных электролитов должны быть больше. Экспериментальных данных в литературе пока еще нет, поэтому приходится судить о константе диссоциации кремнекислоты в морской воде лишь по аналогии с первыми константами диссоциации для борной или угольной кислоты. Для последней при 25°С и хлорности 19,4‰ величина K_{c1} , согласно данным Буха, Харвея, Гриппенберг и Ваттенберга, оказывается в 2,3 раза больше, чем при хлорности 0,5‰ (Бруевич, 1933)⁴. Отсюда для первой концентрационной константы диссоциации кремнекислоты в морской воде ($Cl = 19,4\%$; $S = 35\%$) получаем ориентировочно значение $K'_1 = 2,3 \cdot 10^{-9}$ или $pK'_1 = 8,64$ (Бруевич, 1953). Степень диссоциации кремнекислоты, вычисленная из соотношения

$$\alpha = \frac{K_{c1}}{H^+ + K_{c1}},$$

равна следующим величинам:

pH	α , %	pH	α , %
8,64	50	7,5	7
8,2	27	7,2	3,5
8,0	19	7,0	2
7,7	10		

Кремневая щелочность

$$A_{Si} = \frac{Si \text{ (мг/л)} \cdot \alpha}{28} \text{ мг-экв/л.}$$

³ $K_1 \leq 1 \cdot 10^{-12}$, $K_2 = 2 \cdot 10^{-12}$, $K_3 = 1 \cdot 10^{-12}$. Реми (1963) не дает указаний, являются ли эти константы термодинамическими или концентрационными.

⁴ То же отношение для первой кажущейся константы диссоциации H_2CO_3 в морской воде с хлорностью 19‰ и 0,5‰ при 25°С равно 2,35 (Harvey, 1955); для борной кислоты это отношение равно 3,15.

При 25° С

$$A_{\text{Si}} = \frac{2,3 \cdot 10^{-9} \cdot \text{Si (мг-ат/л)}}{10^{-\text{pH}} + 2,3 \cdot 10^{-9}} \text{ мг-экв/л.}$$

Так как первая константа диссоциации углекислоты при 0° С и $\text{Cl} = 19\%$ составляет 0,61 (для борной кислоты 0,63) от константы при 25° С, то по аналогии при 0° С

$$A_{\text{Si}} = \frac{1,4 \cdot 10^{-9} \cdot \text{Si (мг-ат/л)}}{10^{-\text{pH}} + 1,4 \cdot 10^{-9}} \text{ мг-экв/л.}$$

Практически щелочность определяется обычно в пробах морской воды при лабораторной температуре. Результаты не отвечают щелочности *in situ*, так как не учитывают разницы температур, зато их гораздо удобнее сравнивать между собой.

С увеличением глубины содержание кремния возрастает, а степень диссоциации в связи с уменьшением рН падает. Для поверхностной морской воды с содержанием кремния 1000 мг/м³ и рН 8,2 силикатная щелочность равна около 0,01 мг-экв/л (25° С). Для глубинной тихоокеанской воды с содержанием кремния 4800 мг/м³ при рН 7,7 и температуре ~2° С кремневая щелочность равна около 0,011 мг-экв/л.

Часть щелочности морской воды, падающая на нейтрализацию органических кислот, ориентировочно может быть подсчитана из данных Кояма и Томпсона (Koyama, Thompson, 1959). Они указывают, что общее содержание муравьиной, уксусной, молочной и гликолевой кислот в морской воде меньше 0,1 мг/л. Даже пересчитав все кислоты на муравьиную, получим, что щелочность, падающая на органические кислоты, не превышает 0,002 мг-экв/л, т. е. практически не отражается на величине общей щелочности.

Содержание органических кислот в грунтовых растворах обычно не определяется⁵. О нем судят на основании данных по содержанию углерода органического вещества ($C_{\text{орг}}$). Содержание $C_{\text{орг}}$ в иловых водах северо-западной части Тихого океана (красные глины) колеблется от 3,8 до 18,8 мг/л (в среднем 10,5 мг/л), в Охотском море — от 0,4 до 21,0 мг/л, а в грунтовых растворах Черного моря — от 12 до 62,6 мг/л (в среднем ~20—30 мг/л) (Старикова, 1956, 1959, 1961). Количество органического углерода в водах открытых частей Мирового океана составляет ~1,5 мг/л при содержании органических кислот до 0,1 мг/л. Исходя из этих пропорций содержание органических

⁵ Согласно данным Казминой и Зибревой, содержание органических кислот в иловой воде осадков Индийского океана составляет 37 мг/л (1961. Иловые воды некоторых современных осадков.— Геохимический сборник, т. 7. Труды ВНИГРИ, вып. 174).— Прим. ред.

кислот в грунтовых растворах северо-западной части Тихого океана и в Охотском море составляет приблизительно 0,6 мг/л, в Черном море 2 мг/л. Вероятные величины щелочности грунтовых растворов, падающие на органические кислоты, равны 0,02 мг-экв/л в Тихом океане и 0,08 мг-экв/л в Черном море.

В некоторых случаях следует учитывать сульфидную щелочность, в частности для Черного моря, в глубинных водах которого количество сероводорода доходит до 11 мг H₂S/л и более (Скопинцев, Максимова, 1966). Сульфидная щелочность в сероводородном слое Черного моря колеблется от 0,02 мг-экв/л на 200-метровом горизонте до 0,28 на глубинах ~2000 м при общей щелочности соответственно от 3,49 до 4,53 мг-экв/л.

Соотношение величин щелочности в мг-экв/л за счет слабых кислот в поверхностных летних (I), придонных водах (II), грунтовых растворах (III) можно видеть из следующих данных:

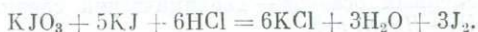
	Al _к общ	A _B	A _{Si}	A _P
Тихий океан				
I	2,4	0,15	0,01	0,001
II	2,5	0,03	0,01	0,003
III	до 26	0,07	0,04	0,05
Черное море				
I	3,3	0,06	0,01	0,001
II	4,3	0,015	0,00	0,05
III	до 35	0,03	0,04	0,005
Каспийское море				
I	3,57	0,08	0,00	0,000
II	3,66		0,02	0,002
III	до 49	0,04	0,40	0,025

Если не учитывать сульфидную щелочность Черного моря, то сумма щелочного резерва слабых кислот в морях и океанах, исключая угольную кислоту, не превышает 0,1 мг-экв/л, а в грунтовых растворах 0,4 мг-экв/л.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЩЕЛОЧНОГО РЕЗЕРВА

Щелочность природных, в том числе и морских вод, определялась с начала XIX в. Это делал уже Розе при обработке проб Каспийской воды, взятых экспедицией Александра Гумбольдта 1829 г. На «Челенджере» (1872—1876 гг.) щелочность определялась Торно (Tornöe, 1880) методом обратного титрования (Palitzsch, 1923).

В начале 20-х годов XX в. у нас применялся иодометрический метод Руппина (Ruppin, 1909, 1912), при котором реакция между KJO₃ и KJ идет с выделением свободного иода только в меру наличия свободной кислоты (Бруевич, 1933):



Метод в принципе является очень изящным, но на практике результаты не очень точны вследствие влияния стекла на расход соляной кислоты и замедленности реакции между водородным ионом, иодатом и иодидом в очень разбавленных растворах. Руппин оценивает ошибку своего метода в 0,0134—0,268 мг-экв/л, или 0,56—1,42%.

Ваттенберг (Wattenberg, 1930, 1933) справедливо указывает на недостаточную точность этого метода, так как различия в щелочно-хлорном коэффициенте Alk/Cl в открытом океане для поверхностных вод не превышают 1—3%. В экспедиции «Метеора» (1925—1927 гг.) им был применен модифицированный метод Торно, в котором влияние CO_2 элиминировалось введением обратного титрования баритом в кипящем растворе, а индикатор розоловая кислота (Tornöe, 1880) с переходным пунктом при pH 6,9—8,0 был заменен метилротом⁶ (область перехода при pH 4,2—6,3). Затем Ваттенберг вместо титрования в кипящем растворе ввел титрование при обычной температуре в токе воздуха, не содержащего CO_2 , что дало более резкий переход окраски индикатора.

Впоследствии метилрот был заменен смесью метилрота с бромкрезолгрюном, а обратное титрование баритом — титрованием едким натром. Это позволило уменьшить среднюю разность двух параллельных определений щелочности до 0,08%. Воронков и Свиташев (1941) при обратном титровании вместо барита использовали раствор гидроокиси кальция.

Бруевичем (1933) были предложены два метода определения щелочности — потенциометрический с хингидроном и прямое титрование с диметилгельбом. Потенциометрическое титрование дает высокую точность, но требует довольно сложной аппаратуры. Переход окраски при титровании с диметилгельбом гораздо более резок, чем с метилоранжем, влияние углекислоты воздуха значительно меньше, чем с метилротом, но самый конец титрования с метилгельбом (переход при pH 2,9—4,0) принципиально дает большую ошибку, чем с метилоранжем (pH 3,1—4,4).

Поэтому Бруевичем была разработана система солевых поправок и теория конца титрования. В дальнейшем Бруевич ввел метод определения щелочности путем прямого титрования проб (10—50 мл морской воды) соляной кислотой на холоду при непрерывном продувании титруемого раствора током воздуха, очищенного от следов CO_2 и NH_3 , со смешанным индикатором (метилрот + метиленовая голубая) (Бруевич, Деменченко, 1944). Метод свободен от влияния CO_2 воздуха, конец титрования весьма четкий, переходный пункт его лежит при pH 5,7, ошибка ми-

⁶ Титрование на «Метеоре» (до работ, выполненных на ст. 197) производилось с индикатором крезолрот, что имело свои недостатки, в особенности вследствие влияния борной кислоты.

нимальна. Метод не требует применения щелочных растворов (барит, едкая известь, едкий натр) и потому очень удобен в экспедиционной практике. Сравнение с определением щелочности по методу обратного титрования дало одинаковые результаты (Лобза, 1944; Цурикова, 1962). Таким образом, определение щелочности морской воды обеспечено точным и удобным в выполнении методом.

Новая методика потенциометрического определения щелочности была предложена Андерсоном и Робинсоном (Anderson, Robinson, 1946). При этом 25 мл 0,01 N HCl вливается в склянку объемом 135 мл, и в нее добавляется 100 мл испытуемой воды, после чего измеряется pH стеклянным электродом (величина pH должна быть в пределах 3,3—3,9). Метод был усовершенствован Кочи (Koczy, 1956), а также Стриклендом и Парсонсом (Strickland, Parsons, 1968). К достоинствам метода следует отнести простое и быстрое выполнение определений, однако он недостаточно точен (в лучшем случае $\pm 0,02$ мг-экв/л против $\pm 0,005$ мг-экв/л при титриметрическом определении), поэтому пригоден лишь для быстрого приближенного определения щелочности.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЩЕЛОЧНОСТИ В МОРЯХ И ОКЕАНАХ

Щелочной резерв морей и океанов представляет большой интерес не только с геохимической точки зрения, но и физико-географической. Так, Кочи (Koczy, 1956) указывает, что из сравнения гидрологических параметров и удельной щелочности (щелочно-хлорного коэффициента Alk/Cl) следует, что последняя лучше характеризует водные массы, чем $T-S$ -диаграммы. В табл. 5 мы приводим некоторые определения щелочности в океанах и морях.

Распределение щелочности и щелочно-хлорного коэффициента в Арктическом бассейне детально исследовано в работах Мусиной (1960) и Гурьяновой и Мусиной (1960), основанных на материалах советских океанографических высокоширотных воздушных экспедиций 1948—1950 гг. и дрейфующих станций «Северный полюс 2—5» (1950—1956 гг.). Щелочно-хлорный коэффициент поверхностных вод бассейна достигает величин⁷ 0,128—0,130.

⁷ Оригинальные данные, выраженные в виде Alk/S , пересчитаны нами в величины Alk/Cl путем умножения на коэффициент 1,806 (Alk в мг-экв, S и Cl в ‰):

$(Alk/S) \cdot 10^4$	Alk/Cl	$(Alk/S) \cdot 10^4$	Alk/Cl	$(Alk/S) \cdot 10^4$	Alk/Cl
665	0,1202	690	0,1246	715	0,1291
670	0,1210	695	0,1255	720	0,1300
675	0,1219	700	0,1264	725	0,1309
680	0,1228	705	0,1273	730	0,1318
685	0,1237	710	0,1282		

Таблица 5

Средние величины щелочности (Alk, мг-экв/л) и Alk/Cl (Cl, ‰) для некоторых районов Мирового океана

Район	Alk		Alk/Cl	
	поверх- ность	придон- ная вода	поверх- ность	придон- ная вода
Мировой океан, среднее	2,35		0,123	
Речной сток в Мировой океан (Livingstone, 1963)	0,958		12,8	
Арктический бассейн				
Атлантический сектор	2,30	2,33	0,128	0,123
Центральная часть бассейна	2,21	2,41	0,130	0,125
Тихоокеанский сектор (Мусина, 1960)				
76°26' с. ш. 111°59'7 з. д.	2,33	2,43	0,132	0,126
79°24' с. ш. 107°59' в. д.	1,81	2,35	0,127	0,122
82°51' с. ш. 87°03' в. д.	2,27	2,43	0,130	0,126
84°25' с. ш. 230°20' в. д.	2,26	2,37	0,130	0,122
88°24' с. ш. 90°16' в. д.	2,28	2,38	0,127	0,123
Среднее	2,24	2,40	0,130	0,124
Карское море, северо-восточная часть (Лобза, 1937)			0,123	
Баренцево море, центральная часть *1 (Бруевич, 1931)			0,123	
Атлантический океан				
Балтийское море (Schulz, 1922), проливы				
Каттегат	1,30			
Бельты и южная часть моря	1,17			
Северное море (Schulz, 1930)			0,123	
Лабрадорское течение (Schulz, 1930)			0,124	
Вблизи Исландии — Гренландии (НИС «Метеор», Wattenberg, 1933)			0,124	
Меридиональный разрез по 30° з. д. между 66° с. ш. и 22° ю. ш. (5-й рейс НИС «М. Ломоносов», 1959 г.)				
66° с. ш. ст. 346	2,33	2,36	0,122	0,122
64° » » 348	2,38	(2,55) *2	0,122	(0,132)
62° » » 349	2,38	2,39	0,122	
60° » » 350	2,38	2,38	0,122	0,122
58° » » 351	2,38	2,42	0,122	0,125
56° » » 352	2,38	2,38	0,123	0,123
54° » » 353	2,38	2,47	0,123	0,128
51° с. ш. ст. 354	2,38	2,42	0,123	0,128

Таблица 5 (продолжение)

Район	Alk		Alk/Cl	
	поверх- ность	придон- ная вода	поверх- ность	придон- ная вода
50° с. ш., ст. 355	2,41	2,40	0,122	0,124
48° » » 356	2,42	2,43	0,122	0,126
45° » » 357	2,42	2,46	0,122	0,127
41° » » 359	2,44	2,43	0,122	0,123
38° » » 361	2,44	2,43	0,122	0,123
33° » » 363	2,47	2,44	0,123	0,125
29° » » 364	2,51	2,49	0,123	0,129
24° » » 366	2,54	2,48	0,123	0,128
21° » » 367	2,54	(2,55)	0,124	(0,132)
16° » » 369	2,45	(2,54)	0,123	(0,132)
12° » » 371	2,46	(2,56)	0,124	(0,133)
8° » » 373	2,47	(2,61)	0,123	(0,135)
4° » » 375	2,45	(2,52)	0,124	(0,131)
0° » » 377	2,42	(2,55)	0,124	(0,133)
4° ю. ш. » 379	2,48	(2,51)	0,125	(0,130)
8° » » 381	2,45	2,47	0,122	0,128
13° » » 384	2,53	2,44	0,124	0,126
18° » » 387	2,57	(2,52)	0,124	(0,131)
22° » » 389	2,56	(2,56)	0,122	(0,133)
Среднее	2,45	2,44	0,123	0,126
Меридиональный разрез между 0-30° ю. ш. и 30-42° з. д.				
0°25' с. ш., ст. 904	2,42	2,43		
16°27' ю. ш. » 892	2,52	2,48	0,122	
20°51' » » 889	2,50	2,42	0,122	0,127
23°45' » » 806	2,48	2,40	0,123	0,126
25° » » 882	2,54	2,42	0,124	0,125
27° » » 880	2,43	2,43	0,121	0,127
29° » » 874	2,44	2,45	0,122	0,127
Центральная часть океана (Врен- пеке, 1921)				
между 33° с. ш. и 37° ю. ш.			0,122	
южнее 37° ю. ш.			0,125	
Северная тропическая область (НИС «Альбатрос», Косзу, 1956)			0,122	
Средиземное море (Егорова и Лука- шев, 1966)				
западная и центральная часть	2,60	2,73	0,126	0,128
восточная часть	2,72	2,73	0,126	0,126
Адриатическое море	2,69	2,73	0,128	0,127

Таблица 5 (продолжение)

Район	Alk		Alk/Cl	
	поверх- ность	придон- ная вода	поверх- ность	придон- ная вода
Мраморное море	3,12	2,79	0,214	0,130
Черное море, центральная часть (Добржанская, 1960)	3,14	4,24	0,312	0,344
Азовское море (Цурикова и Шуль- гина, 1964)				
данные за 1955 г.	2,84	2,84	0,421	0,414
1961 г.	2,57	2,55	0,404	0,401
Каспийское море, южная часть (Бру- евич, 1937)	3,60	3,66	0,675	0,679
Аральское море, центральная часть (Блинов, 1966)	2,58		0,718	
Индийский океан				
Меридиональный разрез по 90° в. д. (НИС «Обь» и «Витязь»)				
19° с. ш., ст. 4933	2,25	2,50	0,123	0,130
12° » » 4925	2,22	2,50	0,123	0,130
12° » » 324	2,24	2,50	0,124	0,130
9° » » 4923	2,29	2,51	0,122	0,130
4° » » 320	2,30	2,50	0,120	0,130
0° » » 4918	2,31	2,50	0,120	0,130
5° ю. ш. » 316	2,31	2,50	0,121	0,130
8° » » 314	2,34	2,50	0,124	0,130
21°30' ю. ш., ст. 307	2,36	2,47	0,123	0,129
26° » » 4577	2,37	2,46	0,120	0,128
30°40' » » 302	2,43	2,48	0,122	0,129
36° » » 299	2,41	2,50	0,123	0,130
42°30' » » 325	2,36	2,46	0,123	0,128
49°35' » » 291	2,34	2,46	0,124	0,128
Среднее	2,32	2,49	0,123	0,129
Район Индонезии, Филиппин и Авст- ралии (НИС «Снелиус», Postma, 1959)	2,31	2,47	0,123 *3	0,129 *4
Тихий океан				
Меридиональный разрез по 175° з. д. между 47° с. ш. и 42° ю. ш. (НИС «Витязь»)				
47°19' с. ш. 176° з. д., ст. 4066	2,30	2,50	0,125	0,130
40°22' » 176° » » 4074	2,33	2,50	0,123	0,130
31° » 175° » » 3778	2,36	2,50	0,122	0,129
27°33' » 174° » » 3780	2,40	2,50	0,122	0,129

Таблица 5 (окончание)

Район	Alk		Alk/Cl	
	поверх- ность	придон- ная вода	поверх- ность	придон- ная вода
3°20' ю. ш. 178° з. д., ст. 3802	2,40	2,49	0,122	0,129
28°50' » 176° » » 3827	2,40	2,50	0,121	0,129
31°50' » 177° » » 3831	2,41	2,50	0,122	0,129
41°25' » 178° » » 3838	2,41	2,50	0,123	0,129
Среднее	2,38	2,50	0,122	0,128
Меридиональный разрез по 160° в. д. (НИС «Обь»)				
44°30' ю. ш. 162°41' в. д., ст. 350	2,34	2,48	0,122	0,128
57°36' » 166° » » 361	2,34	2,45	0,125	0,127
70° » 160°25' » » 381	2,34	2,45	0,125	0,127
Среднее	2,34	2,46	0,124	0,127
Берингово море (Иваненков, 1964)			0,125	0,130

*1 Данные Шульца (Schulz, 1930) для Баренцева моря и Атлантического океана, по-видимому, занижены.

*2 Данные в скобках вызывают сомнение, при усреднении не учитывались.

*3 Среднее из 117 проб.

*4 Среднее из 120 проб на глубинах от 1000 до 10 035 м.

В Карском море и его проливах он колеблется в пределах 0,125—0,130. (Для сравнения: в северных районах Атлантики на границе с Арктическим бассейном щелочно-хлорный коэффициент равен 0,122—0,123.) Эти высокие для поверхностных вод цифры связаны с пониженной соленостью (меньше 32‰), обусловленной в свою очередь влиянием таяния льда и речного стока. По мере старения морского льда хлор из него в значительной степени вымывается, а карбонаты накапливаются (Wiese, 1930; Лактионов, 1931; Wattenberg, 1933).

Щелочно-хлорный коэффициент промежуточных атлантических вод (глубина 500 м) с запада на восток повышается от 0,121 в водах Нордкапского течения примерно до 0,123—0,124 в наиболее ясно выраженных атлантических водах на востоке Арктического бассейна (Мусина, 1960). Впрочем, строгой закономерности в меридиональном распределении удельной щелочности не наблюдается вследствие многообразия действующих факторов. В придонных водах щелочно-хлорный коэффициент по большей части выше 0,122—0,123.

В табл. 5 по распределению щелочности для большей части Атлантического океана мы учитывали данные экспедиций «Метео-

ра» (1925—1927 гг.) и НИС «Михаил Ломоносов» (1959, 1961 гг.). По Ваттенбергу (Wattenberg, 1933), щелочно-хлорный коэффициент поверхностных вод в низких широтах ($15^{\circ}46'$ с. ш.— $8^{\circ}57'$ ю. ш.) равен 0,1209, а в высоких южных широтах Атлантического океана в среднем 0,1235, что вполне совпадает с материалами советских экспедиций. По данным НИС «Михаил Ломоносов», Alk/Cl между 66° с. ш. и 29° ю. ш. в среднем равен 0,123. В области южного циркумполярного течения Alk/Cl достигает 0,125—0,128.

Удельная щелочность на поверхности между 37° ю. ш. и 33° с. ш. равна $0,1223 \pm 0,006$ (Brenneke, 1921), а южнее 37° ю. ш.— $0,1246 \pm 0,0010$. Причиной обеднения CaCO_3 в поверхностных слоях воды в низких широтах, по мнению Ваттенберга, является непрерывное развитие известкового планктона. Резко выраженная стратификация теплых поверхностных вод препятствует при этом выравниванию удельной щелочности с нижними слоями. В высоких же широтах ежегодная зимняя конвекция вызывает настолько сильное перемешивание верхних и нижних слоев, что Alk/Cl во всей толще вод выравнивается.

Средняя величина удельной щелочности в низких широтах южной Атлантики характеризуется, по Ваттенбергу, следующими цифрами (в скобках указано число проб)⁸:

Глубина, м	Alk/Cl	Глубина, м	Alk/Cl
0 (64)	0,1209	250 (9)	0,1210
50 (11)	0,1207	1000 (25)	0,1225
150 (6)	0,1204	2500 (40)	0,1225
200 (19)	0,1210		

В тонком придонном слое (в пределах 50 м от дна) наблюдается довольно значительное увеличение удельной щелочности. По данным Ваттенберга (Wattenberg, 1933), на глубинах 4000—5000 м прирост Alk/Cl по сравнению с глубинной водой (2000 м) составляет соответственно 0,0033—0,0042. На больших глубинах (свыше 4000 м) средний щелочно-хлорный коэффициент равен 0,126, а средняя величина щелочного резерва 2,425 мг-экв/л.

Ваттенберг связывает это явление с растворением карбоната кальция из донных отложений. Это мнение поддерживает и Кьюнен (см. Koszy, 1956). Растворение карбонатного детрита по вертикали обуславливает, однако, лишь постепенное повышение удельной щелочности в верхнем 2500-метровом слое. Впрочем, эта «постепенность» относительна, так как нередко наблюдается скачкообразное изменение биомассы планктона по вертикали, что, ес-

⁸ Средние величины для глубин 0—1000 м относятся в основном к станциям «Метеора» 199—308, т. е. к широтам от 8° ю. ш. до 16° с. ш. Данные для глубин 2500 м получены главным образом на станциях «Метеора» 192—298, т. е. между 9° ю. ш. и 4° с. ш.

тественно, отражается и на вертикальном ходе щелочности (Wattenberg, 1933).

Колебания Alk/Cl в поверхностных водах открытых неопресненных районов всех трех океанов не выходят за пределы значений 0,120—0,125. Кочи (Koczy, 1956) отмечает для экваториальных вод Тихого океана как минимум, вследствие мощного развития карбонатного планктона, величину 0,115. Таким образом, резких различий для коэффициента Alk/Cl для поверхностных вод трех океанов нет. Можно указать все же на несколько большую величину удельной щелочности в водах Тихого океана.

Средние величины удельной щелочности для «придонных вод»⁹ Атлантического океана составляют 0,126, для Индийского и Тихого океанов 0,129; максимальные величины, по-видимому, около 0,130 или чуть выше. Кочи считает коэффициент 0,1285 для глубинных вод Тихого океана максимальным, для истинных придонных вод в Тихом и Индийском океанах в качестве максимальной он называет величину 0,131.

Значительно большие колебания удельной щелочности наблюдаются в морях. Например, если в Красном море она не превышает 0,111—0,119 (Koczy, 1956), то в Черном и Азовском морях она равна соответственно 0,312 и 0,421. В опресненных районах морей величина удельной щелочности может быть еще выше.

Изменения удельной щелочности в океанах зависят от следующих факторов:

- 1) поступления карбонатов с речным стоком;
- 2) потребления известковым планктоном карбонатов в трофогенном слое, особенно в низких и средних широтах с частичным переходом карбонатного детрита в донные отложения;
- 3) растворения карбонатного детрита в промежуточных слоях и растворения карбонатных донных отложений в области недонасыщенных карбонатами придонных вод;
- 4) химической садки карбонатов в области прогретых мелководий;
- 5) подъема глубинных вод в областях дивергенций и опускания в областях конвергенций;
- 6) процессов образования и таяния льдов;
- 7) действия вулканогенных эгзотаций и сейсмических нарушений, связанных с прорывом кислых «летучих» (Rubey, 1951, 1964).

В морях большое влияние на вертикальное распределение щелочного резерва оказывает стратификация вод. Так, в Черном море с его резко выраженным плотностным расслоением наблюдается сильное увеличение щелочного резерва и удельной щелочности с глубиной, в то время как в Средиземном и Каспийском

⁹ Для Атлантического океана эти воды отстоят от дна не более чем на 100 м, в других океанах иногда больше.

морях, где изменение плотности по вертикали невелико, удельная щелочность с глубиной изменяется весьма мало.

В конечном итоге весь режим щелочности в Мировом океане (при данных физико-географических условиях) является уравновешенным: сколько карбонатов поступает в океан — столько же переходит в донные отложения. При ежегодном стоке речных вод в Мировой океан $36\,000\text{ км}^3$ и среднем содержании солей в нем 90 мг/л при расчете на CO_3^{2-} (Livingstone, 1963), из которых 46 мг составляют карбонаты, на 1 м^2 ложа океана осаждается $4,6\text{ г}$ карбонатов. Для сравнения укажем, что в Каспийском море осаждается в среднем в год $82\text{ г CaCO}_3/\text{м}^2$ и в Аральском море — около 170 г/м^2 . Так как на громадной площади Мирового океана, покрытой красной глиной, карбонаты практически не осаждаются, то фактическое среднее карбонатонакопление оказывается значительно большим.

ЩЕЛОЧНОСТЬ ГРУНТОВЫХ РАСТВОРОВ

Первое определение щелочного резерва грунтовых растворов морских осадков принадлежит, по-видимому, Меррею и Ирвину (Murray, Irvine, 1895). Однако систематическое определение щелочности стало проводиться только советскими исследователями. Начало было положено в 1933 г. работами комплексной экспедиции ВНИРО и Геологического института АН СССР на Южном Каспии (руководитель химических работ Бруевич). Пять проб было взято на двух разрезах (первый — о-в Жилой — мыс Куули и второй — Куринский камень — о-в Огурчинский) на глубинах от 11 до 975 м. Щелочной резерв грунтовых растворов составлял обычно значительное увеличение по отношению к придонной воде, например на станции 57 (второй разрез) до $7,32\text{ мг-экв/л}$ (слой 130—194 см, глубина 100 м) при щелочности придонной воды $3,99\text{ мг-экв/л}$.

Таким образом, уже первые исследования выявили характерную особенность распределения щелочности: увеличение щелочного резерва в грунтовых растворах по сравнению с придонной водой. Систематическое изучение распределения щелочности и биогенных элементов в грунтовых растворах было начато Бруевичем в экспедиции ВНИРО на Южном Каспии в 1936 г. Работы в этом направлении велись затем в Институте океанологии АН СССР (Бруевич, Зайцева, Шишкина) и ВНИРО (Горшкова); в настоящее время получены данные по всему Мировому океану.

Иностранные ученые, как правило, не уделяют внимания изучению щелочного резерва. Например, в монографиях Эмери и Риттенберга (Emery, Rittenberg, 1952), Риттенберга, Эмери и Орра (Rittenberg, Emery, Orr, 1955) нет данных по определению щелочности.

Таблица 6

Щелочной резерв грунтовых растворов морей и океанов

Место отбора проб и их характеристика	Горизонт, см	Алк, мг-экв/л	
		предельные значения	средние
Каспийское море (Бруевич, Виноградова, 1940, 1947)			
Красноводский залив	0-15	16,6-28,4	23,3
Тюб-караганский залив	0-15	10,2-48,6	35,8
Северный Каспий	0-15		18,8
Средний Каспий	0-15		11,4
Южный Каспий	0-15		5,5
Черное море (Зайцева, 1959; Шишкина, 1959)	0-20	4,41-20,41	8,50
	0-950	до 28,7	
Азовское море			
(Горшкова, 1955)	0,5-2	4,2-19,0	7,22
(Зайцева, 1959)	0-20	17,76-26,34	
(Горшкова, 1955)	30-57	до 21,2	16
(Зайцева, 1959)	0-653	до 34,80	
Таганрогский залив (Горшкова, 1955)		4,1-15,3	8,49
Средиземное море, илы алевритово-глинистые фораминиферовые, монолиты (Емельянов, Чумаков, 1962)	0-220	2,94-10,50	4,9
Балтийское море (Горшкова, 1957)			
современные осадки	0-140		10,9
древние моренные и ленточные глины	0-139		2,03
Норвежское море (Горшкова, 1960)			
илы коричневые	0-250	2,44-3,58	2,77
серые	0-274	2,00-8,9	3,79
Атлантический океан (Шишкина, Быкова, 1962)			
илы коричневые	0-411	1,5-3,2	2,5
серые	0-411	4,1-5,7	4,9
Охотское море (Бруевич, 1956)	0-15	2,22-4,82	2,77
Берингово море (Бруевич, Зайцева, 1958)	0-1636	до 73,76	
Тихий океан, северо-западная часть (Бруевич, Зайцева, 1960)			
осадки коричневые	0-15	0,82-3,04	2,07
	0-900	0,82-3,55	
серые	0-15	2,20-3,97	2,78
	0-900	2,20-25,87	

Величины щелочного резерва грунтовых растворов в районах с нормальной морской соленостью (табл. 6) варьирует в широких пределах: от 0 в красных глинах до 74 мг-экв/л и выше в черно-серых илах некоторых бухт, например в одной из Чукотских бухт с застойным режимом глубинных вод. В открытом море щелочность в толще осадков доходит до 42,95 в Беринговом море и 59,6 мг-экв/л в Охотском море. При этом в окраинных, средиземных морях и прибрежных районах Мирового океана щелочность грунтовых растворов не опускается ниже щелочности придонных вод.

Хотя величины щелочности по вертикали в грунте и обнаруживают нередко колебания в ту или иную сторону, в большинстве случаев щелочность грунтовых растворов книзу возрастает. Это относится, однако, лишь к морям, широко сообщающимся с океаном. В таком сильно отчлененном от океана море, как, например, Черное, щелочность в толще новоевксинских осадков уменьшается по сравнению с вышележащими древнечерноморскими и современными осадками. Это объясняется сильным опреснением моря в новоевксинское время.

ПРИЧИНЫ ПОВЫШЕНИЯ ЩЕЛОЧНОГО РЕЗЕРВА ГРУНТОВЫХ РАСТВОРОВ ПО СРАВНЕНИЮ С ПРИДОННОЙ ВОДОЙ

Как правило, щелочность в грунтовых растворах морских осадков выше, чем в морской придонной воде. Уже в верхнем 20-сантиметровом слое щелочность грунтовых растворов может достигать 20—26 мг-экв/л (Черное и Азовское моря), а в толще осадков — многих десятков миллиграмм-эквивалентов на литр (табл. 7). Можно подметить определенное соответствие между содержанием органического вещества и величиной щелочного резерва: с повышением содержания $S_{орг}$ щелочность грунтового раствора, как правило, повышается (см. табл. 7).

Довольно четкое представление о соотношении между содержанием в осадках органического углерода и щелочностью грунтового раствора мы можем почерпнуть также из данных по серым и коричневым осадкам северо-западной части Тихого океана (Бруевич, Зайцева, 1960). Таким образом, самый факт повышения щелочности грунтового раствора вместе с увеличением содержания органического углерода можно считать в общем случае твердо установленным. Однако этот вывод носит общий характер и справедлив лишь в отношении осадков одного и того же характера, т. е. осадков, содержащих органическое вещество сходного состава. На необходимость учитывать химическую природу органического вещества, если речь идет о процессах метаморфизации осадков, указывалось неоднократно (Остроумов, 1953).

Таблица 7

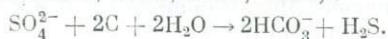
Щелочность грунтового раствора (Alk) и органический углерод (C_{орг}) в осадках Охотского и Берингова морей и Тихого океана

Район, станция	Горизонт, см	Alk, мг-экв/л	C _{орг} , %
Охотское море (Шишкина, 1958)			
1720	0-400 (7)	3,7	0,56
1724	15-408 (5)	4,0	0,47
1726	5-320 (5)	5,5	0,88
1770	20-270 (4)	9,1	0,54
1771	20-215 (4)	21,0	1,42
1780	10-400 (6)	28,1	1,49
1817	20-176 (3)	8,6	1,59
1835	20-275 (5)	13,7	2,02
1897	15-380 (6)	1,09	1,04
1907	35-530 (6)	19,1	1,22
1869	20-97 (2)	3,6	1,78
1870	86-195 (2)	15,8	1,72
Тихий океан (Шишкина, 1958)			
2136	35-251	8,72	0,59
2164	25-248	3,9	0,37
2203	15-338	7,0	0,32
Тихий океан, северо-западная часть (Бруевич, Зайцева, 1960)			
осадки коричневые	0-415 (34)	1,98	0,34
серые	10-315 (13)	3,78	0,77
Берингово море (Бруевич, Зайцева, 1960)			
1512	2-232	15,1	1,10

Примечания: Исходные данные по Alk и C_{орг} усреднены автором по всей длине колонки. Цифры в скобках — число проб.

На начальных стадиях захоронения детрита в осадках, пока идет процесс окисления и распада органического вещества до развития сульфатредукции, щелочной резерв грунтового раствора может повышаться лишь за счет воздействия свободной CO₂ на карбонаты осадков. В это время можно наблюдать повышение содержания как кальция, так и ионов HCO₃⁻ и CO₃²⁻ (щелочного резерва).

С началом восстановления сульфатов происходит увеличение щелочного резерва за счет сульфатредукции (Бунеев, 1944, 1956; Шишкина, 1955, 1957, 1958):



Таким образом, на первом этапе происходит небольшое повышение щелочного резерва и концентрации кальция, а на втором — сильное увеличение щелочного резерва и некоторое снижение содержания кальция (из-за выпадения части CaCO_3 в осадок) и уменьшение количества сульфатов. В начальной стадии диagenеза, когда идет только растворение карбоната кальция и нет сульфатредукции, весь прирост щелочности в первом приближении должен быть эквивалентен увеличению концентрации кальция. В дальнейшем сумма прироста щелочного резерва и количества CaCO_3 , выпавшего в осадок, должна быть эквивалентна уменьшению количества сульфатов в растворе. В этом случае количество карбоната кальция, выпавшего в осадок (в миллиграмм-эквивалентах), должно быть равно как разности между убылью сульфатов и приростом щелочного резерва, так и убыли кальция в растворе. Фактическая картина изменения этих параметров по мере развития сульфатредукции по вертикальному разрезу колонки видна из табл. 8.

Повышения содержания кальция не наблюдается даже в верхнем слое 10—60 см, по-видимому, в связи с ранним началом сульфатредукции. Количество сульфатов здесь же уменьшилось на 4,5 мг-экв/л по сравнению с придонной водой, а щелочность превысила предсульфатредукционную (~5 мг-экв/л). Теоретически некоторое количество CaCO_3 в слое 10—60 см должно было бы переходить в раствор, но анализ показывает, что этого практически не происходит.

В верхнем слое 10—60 см прирост щелочности сильно превышает убыль сульфатов; в слое 60—117 см эти величины становятся почти равными, с маленьким превышением убыли сульфатов над приростом щелочности. К низу колонки убыль сульфатов значительно обгоняет прирост щелочности, очевидно, за счет перехода CaCO_3 в осадок.

В слоях 60—117 и 117—172 см вычисленное количество выпавшего карбоната кальция почти точно соответствует фактическому уменьшению содержания кальция в грунтовом растворе. В слоях 172—226 и 470—480 см расчетные величины лишь незначительно отличаются от аналитических.

Таким образом, для самой верхней части колонки мы имеем случай резкого несоответствия между изменениями щелочного резерва, содержания сульфатов и кальция. В начальной стадии процесса восстановления сульфатов прирост щелочности совершенно не соответствует убыли сульфатов при практически неизменной величине кальция и, очевидно, имеет своим происхождением далеко не только сульфатредукцию. В то же время для нижней части колонки, т. е. для более глубокой стадии сульфатредукции, наблюдается гораздо лучшее соответствие между изменением щелочности и изменением сульфатов. Величине убыли сульфатов отвечает эк-

Таблица 8

Изменение щелочности и солевого состава грунтовых растворов
по мере развития процессов сульфатредукции на ст. 1780
НИС «Витязь» в Охотском море (1951 г.)

Объект, горизонт, см	В осадке, %		В грунтовом растворе, мг-экв/л				
	H ₂ O	C _{орг}	Cl	Alk	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺
Придонная вода			526	2,3	54,3		21,0
Грунт, 10—60	68,5	1,55	528	10,3	49,8	0,7	20,5
60—117	70,5	1,60	526	17,3	37,4	1,5	19,0
117—172	70,5	1,54	524	24,8	28,3	2,4	17,8
172—226	—	1,29	532	32,8	13,4	3,1	15,6
409—420	69,5	1,43	532	40,5	5,5	2,8	14,2
470—480	70,0	1,48	535	42,8	2,9	2,9	12,9

Объект, горизонт, см	Разница по сравнению с придонной водой, мг-экв/л				Рассчитанное количество CaCO ₃ (мг-экв/л), перешед- шее в осадок (—) или в растворе (+)
	ΔAlk	ΔSO ₄ ²⁻	ΔCa ²⁺	ΔNH ₄ ⁺	
Грунт, 10—60	+8,0	-4,5	-0,5	+0,7	-4,5+8,0=+3,5
60—117	+15,0	-16,9	-2,0	+1,5	-16,9+15,0=-1,9
117—172	+22,5	-26,0	-3,2	+2,4	-26,0+22,5=-3,5
172—226	+30,5	-40,9	-5,4	+3,1	-40,9+30,5=-10,4
409—420	+38,2	-48,8	-6,8	+2,8	-48,8+38,3=-10,5
470—480	+40,5	-51,4	-8,1	+2,9	-51,4+40,5=-10,9

вивалентная величина прироста щелочности, хотя по абсолютной величине ΔAlk и не равна ΔSO_4^{2-} , считая Δ от верхнего горизонта 10—60 см. С ростом сульфатредукции вычисленное количество осажденного CaCO₃ приближается к наблюдаемым величинам осажденного кальция.

Неувязки между вычисленным и фактическим количеством CaCO₃ нельзя относить за счет осаждающегося MgCO₃, так как количество карбоната магния в карбонатных осадках очень мало, а содержание магния в грунтовом растворе в колонке практически не изменяется.

При малом содержании органического углерода (0,45—0,60%)¹⁰ величина щелочности на 4-метровом горизонте при полном отсутствии сульфатредукции возрастает до 5 мг-экв/л. Таким образом,

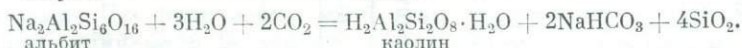
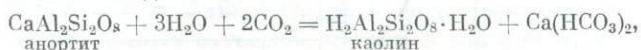
¹⁰ См. табл. 7 (ст. 1724).

небольшое или умеренное увеличение щелочного резерва имеет место и без сульфатредукции. Сильное развитие последней обуславливает резкое увеличение щелочного резерва до нескольких десятков миллиграмм-эквивалентов на литр.

В тех случаях, когда сульфаты почти полностью восстановлены и не могут служить источником повышения щелочности, она увеличивается с глубиной за счет накопления аммиака и растворения карбонатов. Такой случай в какой-то мере можно проследить на осадках Азовского моря (табл. 9) (Шипкина, 1961), хотя в данном случае повышение щелочного резерва значительно превышает увеличение содержания кальция и аммония.

При рассмотрении понятия «щелочной резерв» обычно молчаливо подразумевается, что анионы HCO_3^- и CO_3^{2-} имеют своим противопологом кальций и частично магний на том основании, что в осадок в море выделяется главным образом CaCO_3 и частично MgCO_3 . Как ассоциированы и ассоциированы ли вообще ионы HCO_3^- и CO_3^{2-} , мы не знаем (Брусиловский, 1963), однако фактические концентрации кальция в морской воде в 9 раз превышают величину ее щелочного резерва (в миллиграмм-эквивалентах на литр), а щелочность грунтовых растворов в нижних горизонтах осадков (слой 470—480 см, см. табл. 8) в 3,2 раза превышает концентрацию кальция, т. е. здесь кальций в качестве «противоиона» отстает на задний план. Все это лишний раз показывает, что при развитии сульфатредукции соотношение между главнейшими полами карбонатного равновесия резко изменяется.

Повышение щелочного резерва в умеренной степени происходит также и за счет процессов метаморфизации алюмосиликатного комплекса осадков:



Все алюмосиликаты щелочных и щелочноземельных элементов дают суспензии с высокой величиной рН (Карюкина, 1957; Смирнов, Матвеева, 1963). Это же относится и к коллоиднодисперсным минералам и глинам соответственного состава. Величина рН при этом повышается от кальциевых к натриевым и особенно к калиевым алюмосиликатам (от рН ~9 до рН ~10—11).

ПРИЧИНЫ ПониЖЕНИЯ ЩЕЛОЧНОСТИ ГРУНТОВЫХ РАСТВОРОВ ПО СРАВНЕНИЮ С ПРИДОННОЙ ВОДОЙ

Впервые понижение щелочного резерва иловых вод по сравнению с придонной водой было отмечено в 14-м рейсе НИС «Витязь» (1953 г.) в северо-западной части Тихого океана. Ранее это явле-

Таблица 9

Изменение щелочного резерва (Alk) по вертикали колонки осадков Азовского моря (ст.39)

Горизонт в грунте, см	В осадке, %			В грунтовых растворах, мг-экв/л					Разница по сравнению с горизонтом 8—30 см			
	H ₂ O	CaCO ₃	C _{орг}	Cl	Alk	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Alk	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺
8—30	66,8	3,7	1,81	202	26,3	2,1	2,4	5,3	0	0	0	0
157—179	78,7	2,3	1,80	211	34,8	2,1	3,4	6,4	8,5	0	1,0	1,1
281—304	52,2	4,7	1,09	221	32,0	1,4	3,1	6,5	5,7	-0,7	0,7	1,2

Таблица 10

Минимумы щелочного резерва грунтовых растворов осадков Тихого океана (НИС «Витязь», 1953—1958 гг.)

Рейс	Станция	Дата	Координаты		Глубина, м	Горизонт в грунте, см	Грунтовые растворы		Характеристика осадка
			с. ш.	в. д.			pH	Alk, мг-экв/л	
14	2116	22.V 1953 г.	45°16'5	156°16'1	5220	0—10		2,05	Светло-коричневый (красная глина)
19	3154	27.IX 1954 г.	41°09'2	167°06'8	5630	30—57		1,83	Светло-коричневый
20	3371	13.VI 1955 г.	50°50'2	162°26'7	5467	0—18		0,88	Темно-коричневый
22	3495	9.IX 1955 г.	26°15'6	145°53'2	5194	80—115		0,82	»
25	3729	7.IX 1957 г.	15°27'1	134°28'1	3951	237—260	6	0,00	Светло-коричневый
26	3793	26.XI 1957 г.	8°35'	174°15'8 з. д.	6008	3—20	7,48	0,42	Красная глина
27	3984	20.IV 1958 г.	7°44'4	150°54'	5127	65—92	6	0,00	Светло-коричневый
29	4087	24.X 1958 г.	35°01'7	169°30'3 з. д.	6070	332—347		0,23	Шоколадный
29	4096	27.X 1958 г.	34°55'8	160°46'2 з. д.	5840	18—35	6	0,00	»

ние никогда не отмечалось (Бруевич, Зайцева, 1960). Известные до тех пор величины щелочного резерва грунтовых растворов были в той или иной степени выше щелочного резерва придонных вод. В 14-м же рейсе на двух станциях в коричневых осадках («красная глина») в дночерпательных пробах и колонках были найдены величины щелочного резерва 2,05—2,06 мг-экв/л, т. е. ниже, чем в придонных водах (ст. 2116, глубина 5220 м, горизонт 0—10 см; ст. 2118, глубина 4850, горизонт 1—10 см). Обе станции расположены вблизи Курильских островов, к востоку от них. В экспедициях последующих лет в различных районах северной половины Тихого океана обнаруживались постепенно все более и более низкие величины щелочного резерва грунтовых растворов (табл. 10).

В табл. 11 приведен ряд данных по пониженным величинам щелочного резерва в грунтовых растворах Тихого океана. Координаты станций, данные по влажности осадков, хлорности и биогенным элементам в грунтовых растворах приведены в работах Бруевича и Зайцевой (1960, 1964).

Аномально низкие величины щелочного резерва свойственны в некоторой степени также и осадкам Атлантического океана в открытой его части (Шишкина, Быкова, 1962). Авторы приводят анализы грунтовых растворов из осадков пяти станций (глубины 4400—5600 м), взятых в 6-м рейсе НИС «М. Ломоносов» в 1959 г. в Европейской котловине океана. Толщина анализируемого слоя колонок колебалась от 123 (ст. 480) до 411 см (ст. 485). Авторы не приводят координат станций, но из вводной статьи Колесникова можно узнать, что наиболее интересующая нас ст. 480 находится где-то в центральной части Атлантического океана на разрезе Флорида — порт Дакар. Осадки здесь представлены коричневыми илами различных оттенков, частью в той или иной степени карбонатными. По физическим свойствам коричневые атлантические осадки отличаются от тихоокеанских заметно более низкой влажностью, что может быть связано и с более грубым механическим составом осадков и с их большей карбонатностью.

Щелочной резерв грунтовых растворов на четырех глубоководных атлантических станциях оказался близким к щелочному резерву придонных вод — 2,1—3,2 мг-экв/л (за исключением ст. 401, где щелочность в грунтовом растворе равна 5,7 мг-экв/л). Но на ст. 408, в слое 108—123 см, была отмечена щелочность ~1,5 мг-экв/л, т. е. очень близкая к щелочности грунтовых растворов глубоководных районов Тихого океана.

Хотя авторы и не приводят данных по количеству органического углерода, но можно предполагать, что оно в среднем выше, чем в осадках абиссальных районов Тихого океана. К тому же следует отметить, что разрез, на станциях которого были взяты пробы, лежит между северо-западной Африкой и северной частью Южной

Таблица 11

Щелочной резерв (Алк) грунтовых растворов осадков Тихого океана
(НИС «Витязь», 1955–1961 гг.)

Станция	Глубина, м	Горизонт в грунте, см	Алк, мг-экв/л	Характеристика осадка
Северо-западная часть Тихого океана				
3359	4880	5–20	1,17	Шоколадно-коричневый, нижний слой коричневый, плотный
3363	633	0–30	1,03	Темно-коричневый с темными прослоями
		97–127	2,41	Светло-серый
		200–230	2,44	»
		297–328	1,15	Кофейного цвета
		402–432	3,79	Светло-серый
		478–495	4,85	То же, с голубоватым оттенком
3371	6467	0–18	0,88	Темно-коричневый с буроватыми прослоями
		90–118	2,72	Светло-серый с зеленоватыми прослоями
		175–205	5,35	Светло-серый
		264–278	6,86	То же, участок 242–262 см разжижен
3377	5595	5–25	1,24	Темно-бурый, коричневый
3495	5194	0–10	1,72	Коричневый
		20–25	2,00	»
		10–30	1,31	Темно-коричневый, мягкий
		80–115	0,82	Коричневый
		160–180	0,82	»
		185–215	1,16	»
		260–285	1,26	Светло-коричневый
3498	2620	0–25	2,18	Светло-серый
		85–115	1,36	Светло-палево-серый
3506	3654	20–45	2,06	Светло-коричневый
		85–115	1,36	»
		285–315	1,56	»
		350–377	2,75	»
3530	4963	0–25	1,58	Светло-коричневый, тонкий
		85–115	2,72	То же, плотный
		185–215	1,50	»
		285–315	2,24	»
3532	4668	0–25	1,92	Шоколадный
		85–115	2,79	Серый с мелкой галькой
		200–230	1,41	Желтовато-серый, мраморновидный
		285–315	1,31	Серовато-коричневый

Таблица 11 (продолжение)

Станция	Глубина, м	Горизонт в грунте, см	Алк. мг-экв/л	Характеристика осадка
Западная тропическая и субтропическая части Тихого океана				
3631	5631	5-12	4,42	Глинистый, светло-шоколадный
		50-80	3,41	Мягкий, внизу буро-коричневый
		110-147	4,60	То же, более плотный
3685	5916	21,5-40	2,06	Глинистый, светло-коричневый, мягкий,
		81,5-97	0,84	внизу буровато-серый, плотный
		125,5-151	1,05	
		230-276	1,41	
		366-393	1,25	
		432-480	1,40	
3724	5503	162-180	1,23	Глинистый, светло-серый, буроватый,
		218-240	1,76	мягкий коричневый, глинистый
3729	3951	32-70	2,07	Глобигериновый, светло-коричневый
		150-180	2,60	То же
		237-260	0,00	»
3918	3164	3-24	1,49	»
		77-98	1,40	Известковый, глобигериновый, серовато-голубоватый
		164-180	0,89	То же, плотный
		215-233	1,30	Глобигериновый, плотный
3948	4103	10-40	1,50	Известковый светло-коричневый, мягкий
		125-150	0,88	Глинисто-известковый, темно-коричневый
		180-240	1,37	То же
		260-290	1,64	Известковый, глобигериновый, бежевый
3949	4272	0-15	2,25	Глинисто-известковый, коричневый, мягкий
		117-147	1,38	Известковый, светло-коричневый, плотный
		218-247	1,69	Глинистый, слабоизвестковый, коричневый, плотный
		273-298	2,00	Глобигериновый, бежевый, плотный
3953	3896	0-26	2,55	Глобигериновый, светло-коричневый, мягкий
		30-56	1,31	Известково-глинистый, серовато-голубого цвета
		122-152	1,77	То же, плотный
		210-230	1,81	То же
3984	5127	0-30	2,00	Известковый, коричневый, очень мягкий

Таблица 11 (продолжение)

Станция	Глубина, м	Горизонт в грунте, см	Алк. мг-экв/л	Характеристика осадка
3986	2190	65-92	0,00	Глинистый, светло-коричневый, очень плотный
		2-17	1,46	Известково-глинистый, светло-коричневый, мягкий
		20-40	1,98	Глинисто-известковый, светло-голубой, серый, плотный
		62-86	2,29	То же
		102-123	2,67	»
3993	4243	16-32	2,02	Слабоизвестковый, светло-коричневый, мягкий
		92-125	1,08	То же, серого цвета, плотный
		185-216	1,21	Глинистый, слабоизвестковый, серый, комковатый
3995	4854	26-45 } 47-60 }	2,10	Серый со светло-коричневым оттенком, мягкий
		115-128	2,60	Глинистый, серый
		160-187	2,00	Светло-коричневый с желтоватым оттенком, плотный
		260-285	1,37	То же
		4011	5950	0-22
		113-140	1,23	То же, плотный, вязкий
		228-252	0,97	То же, но очень плотный и вязкий
		315-340	1,39	»
Северо-восточная часть Тихого океана				
4075	5877	30-50	1,13	Шоколадный, с примесью алеврита, мягкий
		143-163	0,86	Коричневый, с примесью алеврита, плотный
		218-248	0,67	Светло-шоколадный
4084	5971	30-40	0,77	То же, однородный
		75-95	1,51	Светло-коричневый, мягкий
		225-240	1,05	То же, плотный
		284-299	0,52	То же, очень плотный
4087	6070	30-45	1,01	Шоколадный
		156-176	0,48	То же, очень плотный
		259-279	0,80	»
		332-347	0,23	»
4096	5840	18-35	0,00	Шоколадный, очень тонкий, однородный
		94-107	0,27	Светло-шоколадный, плотный, очень вязкий
		188-203	0,28	То же
		259-277	0,78	Шоколадный, очень тонкий, плотный, вязкий

Таблица 11 (продолжение)

Станция	Глубина, м	Горизонт в грунте, см	Alk, мг-экв/л	Характеристика осадка
4104	5427	30-45	0,79	Светло-коричневый, мягкий
		107-124	1,22	То же, пятнистый
		204-227	0,48	Темно-коричневый, плотный, крошащийся
		309-329	0,77	То же
4112	5158	30-50	0,67	Желтовато-коричневый, мягкий
		94-110	0,49	То же, серовато-коричневый
		195-211	0,94	Коричневый
		249-265	0,75	То же, зеленоватый, с песчаным зерном
4121	470	30-40	0,53	Алеврит крупный, почти черный
4147	3460	91-101,5	2,04	Темно-голубовато-серый, очень плотный
		0-11	1,25	Полужидкий, коричневый
		11-24	2,00	То же, серый, желтоватый
		24-33	1,77	Желтовато-серый, комковатый
		33-58	2,52	Серый, очень мягкий
4158	4658	58-73	2,41	Светло-серый, очень тонкий
		14-33	2,03	Желтовато-зеленый, очень тонкий
		78-100	0,97	Голубовато-серый, мягкий
4173	2835	174-194	1,40	Серый с фиолетовыми примазками, плотный
		40-54	1,40	Карбонатный, фораминиферовый, серовато-желтый
		97-128	2,56	Серый, плотный
4187	4272	202-216	0,47	Слабокарбонатный, темно-серый, плотный
		33-50	1,16	Светло-коричневый, плотный, вязкий
		102-132	1,77	То же, тонкий, плотный
		204-224	1,62	Пятнистый, светло-коричневый, палевый
4191	4569	306-326	2,02	То же, плотный
		0-11	1,11	Шоколадный, жидкий с марганцевыми конкрециями
		30-50	1,72	Темно-коричневый, мягкий
		85-114	1,83	Коричневый
		114-120	1,07	»
4221	4324	167-202	0,78	Коричневый, очень плотный
		202-213	1,45	То же
		213-236	0,88	»
		27-40	1,27	Шоколадный, очень мягкий
		90-110	0,78	Светло-шоколадный, тонкий, мягкий
		143-152	1,03	То же, очень плотный

Таблица 11 (продолжение)

Станция	Глубина, м	Горизонт в грунте, см	Алк. мг-экв/л	Характеристика осадка
4239	5071	35-52	1,01	Светло-коричневый, мягкий
		104-117	1,17	То же, плотный
		199-206	1,21	»
4241	4953	0-42	2,33	Светло-коричневый, мягкий с марганцевыми конкрециями
		52-76	1,57	Красновато-шоколадный, с мелкими марганцевыми конкрециями
		112-125 130-159	1,26	То же
4245	4645	0-10		
4263	3735	20-25	1,41	Светло-коричневый, мягкий, однородный
		0-10	1,22	Коричневый, жидкий
4266	3331	20-25	1,56	То же, очень мягкий, однородный
		23-40	2,40	Желтовато-зеленый, мягкий
4269	2880	85-102	1,58	То же, с примесью алеврита, неоднородный
		194-202	1,18	Зеленый, плотный, пластичный
		0-13	1,37	Карбонатный, желтовато-коричневый, мягкий
		30-58	1,62	То же, серый
		58-108	2,14	»
4279	4185	108-159	2,56	То же, зеленовато-серый, плотный
		159-211	1,31	То же, очень плотный
		211-262	1,79	»
		262-303	2,11	»
		0-10	1,26	Шоколадный, очень мягкий
		20-25	1,28	То же, тонкий, с марганцевыми конкрециями
4293	5277	40-50	2,70	Коричневый, мягкий
		105-113	1,14	То же, тонкий, с марганцевыми конкрециями
4311	5317	156-166	1,12	То же, плотный
		35-65	1,60	Светло-коричневый, с примесью черного песка
		132-152	1,05	То же, плотный, комковатый
		240-266	2,19	Светло-желтовато-коричневый, мягкий
		266-283	1,14	То же, плотный
4325	5153	283-303	1,77	То же, с примесью тонкого песка
		0-10	0,67	Коричневый, полужидкий
		20-25	1,44	То же, мягкий

Таблица 11 (продолжение)

Станция	Глубина, м	Горизонт в грунте, см	Алк, мг-экв/л	Характеристика осадка
4335	4958	40-50	1,76	Коричневый, плотный
		97-114	2,37	»
		190-207	1,47	То же, мелкокомковатый
		266-286	1,93	»
		0-10	0,28	То же, очень мягкий
		20-25	0,87	То же, вязкий
Центральная тропическая и субтропическая части Тихого океана				
3784	5262	0-22	0,47	Красная глина
		42-60	3,03	То же
		102-122	0,71	»
		160-180	0,85	»
		219-240	1,04	»
3787	5121	0-22	3,48	»
		24-42	1,79	То же, на горизонте 36-44 см марганцевые конкреции
		47-60	1,57	Красная глина
		72-96	0,65	То же
3791	5563	3-20	2,19	»
		37-50	1,64	»
		116-124	1,60	»
		126-140	1,18	»
		162-180	1,70	»
3793	6008	3-20	0,42	»
		62-82	1,07	»
		140-156	1,15	»
		246-260	0,62	»
		302-320	1,68	»
3793а	6008	2-10	0,50	»
		22-30	0,86	»
		55-60	1,12	»
		100-110	1,69	»
		150-160	2,13	»
		220-230	2,31	»
		260-270	2,49	»
320-330	2,27	»		
3834	4383	0-12	1,62	Глибигериновый, на горизонте 6-13 см прослой вулканического пепла
		22-35	0,70	То же
		42-55	0,87	»

Таблица 11 (окончание)

Станция	Глубина, м	Горизонт в грунте, см	Alk, мг-экв/л	Характеристика осадка
3836	3546	2-10	2,00	Глобигериновый
		56-72	1,46	»
		111-132	1,40	»
		168-193	2,61	»
3872	5738	0-8	2,09	Красная глина
		20-30	1,42	То же
		50-60	1,69	»
		90-100	2,00	»
		110-126	2,06	»
3874	5500	0-20	1,21	»
3875	3240	0-12	1,74	Глобигериновый
3875	3240	20-33	1,04	»
		40-62	1,13	»
		62-82	1,80	»
3876	5110	0-20	1,49	Красная глина
5098	4332	30-38	2,20	Белый, слегка кремового оттенка, до горизонта 232 см чередование карбонатных и слабокислотных и фораминиферо-глинистых илов; на горизонте 252-278 см — слабодиазомовый, бескарбонатный, ниже — темно-серый, глинистый
		90-100	2,50	
		250-262	2,02	
		307-317	1,32	
5105	3797	60-75	2,12	Светло-коричневый, фораминиферовый, ниже чередование фораминиферового ила с фораминиферовым песком; с горизонта 254 см — бескарбонатные прослойки типа красной глубоководной глины
		148-159	1,62	
		230-235	2,05	
		274-284	2,05	
		423-532	1,11	
		483-493	1,72	

Америки, т. е. в районе периодического энергичного переноса пылевого материала с северо-востока на юго-запад.

Судя по имеющимся весьма неполным данным, процесс, приводящий на Тихом океане в его абиссальных районах к образованию аномально низких величин щелочности грунтовых растворов, в Атлантическом океане выражен более слабо¹¹.

¹¹ В связи с этим Бруевич указывал на более широкое распространение красных глин и меньшую карбонатность осадков в Тихом океане по сравнению с Атлантическим. — *Прим. ред.*

Пониженные величины щелочности (< 2 мг-экв/л) встречаются во всех типах осадков — коричневых и серых, т. е. окисленных и восстановленных, бескарбонатных и карбонатных. Минимумы пониженного щелочного резерва распределяются на различных горизонтах в колонке грунта — от верхних 10 см колонки осадков и до нескольких метров (см. табл. 9).

В настоящее время у нас пока нет объективных данных для того, чтобы объяснить подчас весьма причудливые распределения очень низких величин щелочного резерва по той или иной колонке грунта. Однако общее обязательное условие появления низких величин щелочного резерва в осадках совершенно ясно — это минимальное наличие в них органического вещества, причем весьма стойкого и очень малореакционноспособного. С этим условием связано и другое — это удаленность от береговых продуктивных районов и привязка преимущественно к большим глубинам.

Область пониженных величин щелочности тяготеет к большим глубинам — больше 4 и особенно больше 5 км, и, следовательно, возможность образования низких величин щелочного резерва (ниже щелочности придонных вод) связана прежде всего с абиссальными и ультраабиссальными районами океана. Судя по работам Емельянова и Чумакова (1962), даже в таком малопродуктивном море, как Средиземное, и притом на больших его глубинах (до 2570 м), щелочной резерв грунтовых растворов всегда выше, хотя бы всего на несколько десятых миллиграмм-эквивалентов на литр, чем щелочность придонных вод. Наименьшая найденная здесь щелочность грунтового раствора — 2,94 мг-экв/л при щелочности придонной воды 2,71 мг-экв/л.

Максимальные величины щелочного резерва связаны с процессами сульфатредукции, сопровождающимися резким повышением рН. По данным Бруевича и Зайцевой (1958), рН в монолите восстановленного осадка Берингова моря на ст. 967 в горизонте 710—720 см достигал 8,75. По данным Мангейма (Manheim, 1961), рН осадков залива Балтийского моря Кирк-фиорда (близ Стокгольма) на горизонтах 100—200 см доходил до 9,00—9,22 при рН придонной воды 7,05.

Из рассмотрения данных по распределению щелочности в Тихом океане в колонках 78 станций (Бруевич, Зайцева, 1960, 1964) в трех случаях мы имели полное исчезновение щелочного резерва — на ст. 3729, 3984 и 4096 (см. табл. 10, 11). Это значит, что рН на этих горизонтах был меньше 6. Следовательно, в осадках, очень бедных органическим веществом и содержащих высшие окислы марганца, происходит процесс, обуславливающий столь низкие величины рН и уменьшение щелочного резерва. Наиболее резко выраженные минимумы щелочного резерва вплоть до нулевых значений относятся к осадкам шоколадного и светло-коричневого цвета. Первые представляют типичную глубоководную красную

глину, вторые — светло-коричневые, по-видимому, разубожены карбонатами и, судя по цвету, также обогащены высшими окислами марганца (Mn^{4+}) и железа (Fe^{3+}).

Таким образом, намечается тенденция — с повышением содержания органического вещества и его лабильности повышается щелочной резерв и рН, с понижением содержания органики понижается щелочность и рН. Конечно, о точном линейном соотношении количества $C_{орг}$ и изменения щелочного резерва и рН говорить не приходится, так как качественная характеристика органического вещества включает целый ряд параметров, а повышение рН определяется не одной сульфатредукцией, но и другими процессами (например, гальмиролизом). Изучение изменения рН в океанских и морских осадках, в частности в Тихом океане, было предметом работ ряда авторов.

Измерения величин рН и окислительно-восстановительного потенциала Eh в коричневых илах северной части Баренцева моря были сделаны Трофимовым (1939). Он определял изменения рН и Eh в профилях осадка сантиметр за сантиметром. Это позволило обнаружить в пределах нескольких сантиметров в переходном слое ила сравнительно резкое его подкисление — до рН 6,0—6,5. Подкисленный слой располагается в области наивысшего значения Eh и резко выклинивается (по значению рН) как кверху, так и книзу. Максимальный градиент изменения рН в грунте был равен 0,5 рН на 1 см длины колонки.

Как отмечает автор, это явление для моря представляется совершенно исключительным и объясняется окислением органического вещества осадка в переходном слое от коричневого ила к серому подстилающему и накоплением здесь свободной CO_2 . Резко подкисленный переходный слой обнаружен далеко не на всех станциях, что указывает на неустойчивость самого явления и зависимость его от ряда пока еще не учтенных факторов.

Выводы Трофимова нельзя распространять на обширную область залегающих океанских красных глин. При больших мощностях красной глины и ничтожном содержании в них органического вещества подкисление за счет образования CO_2 играет, по-видимому, весьма подчиненную роль. Процессы подкисления осадка на границе между окисленным и восстановленным слоями интересно было бы детально исследовать в северо-западной части Тихого океана, где коричневые илы отличаются сравнительно небольшой мощностью.

Бруевичем (1938) были измерены величины рН поверхностного слоя серых осадков к северу от Шпицбергена и в северной части Баренцева моря; они оказались равными 7,60—8,08, в среднем 7,87 при рН придонных вод 8,10 (соленость 34,5—35‰, температура 0—3°С). Величины рН коричневых осадков не могли быть измерены из-за применявшейся методики — хингидронный электрод

не пригоден для определения рН в присутствии высших окислов марганца.

ЗоБеллом (ZoBell, 1946a, b) отмечены повышения рН в монолитах осадков Тихого океана до 8,9 и понижение до 7,3. Эмери и Риттенберг (Emery, Rittenberg, 1952), работая в малопредставительном для всего открытого Тихого океана прикалифорнийском районе, приводят среднюю величину рН для верха монолитов — 7,59 (7,40—7,9). Пределы колебаний рН для всей длины монолита от 7,3 до 8,5, т. е. величин рН в кислотной области в этом не очень глубоководном, прилегающем к материку районе, обнаружено не было. Области минимальных величин рН при этом совпадали с зонами минимальной бактериальной деятельности.

По Кочи (Koczy, 1956), к северу от о-ва Таити величины рН осадков, типичные для бескарбонатной глубоководной красной глины, равна 6,9, при исключительно низком щелочно-хлорном коэффициенте придонной воды, равном 0,123, и очень высокой для этого района солености, 34,9‰. Щелочной резерв (вычисленный) равен всего 2,396, вместо средней величины для глубинных вод Тихого океана 2,49 мг-экв/л. Как заключает Кочи, в этом месте к придонным водам прибавлены «летучие» компоненты («volatiles») — по терминологии Руби (Rube, 1951, 1964).

Для объяснения столь низких величин рН осадков Тихого океана нет необходимости привлекать воздействие магматических эксталяций — причина, очевидно, кроется в процессах диагенеза осадков.

Бордовский (1960) в верхнем слое глобигеринового ила в центральной части Тихого океана (НИС «Витязь», ст. 3840, глубина 1230 м) отметил как минимальную величину рН 6,74 при высоком значении Eh (+317 мв) и щелочности, равной 3,00 мг-экв/л. Максимальная в поверхностном слое величина рН 8,48 была им найдена в алевроитово-глинистом иле в желобе Кермадек (станция 3818, глубина 9098 м) при Eh = +377 мв и щелочности 2,5 мг-экв/л. Эти исключительно высокие цифры рН при нормальной величине щелочного резерва нуждаются, по-видимому, в дополнительной проверке.

Романкевич и Петров (1961) определяли рН и Eh в северо-восточной части Тихого океана (29-й рейс НИС «Витязь»). Для 57 проб коричневых осадков величина рН по всем колонкам в среднем составляет 7,18, для 59 проб серых осадков — в среднем 7,88 (при лабораторной температуре 20° С).

Гордеев (1962) дает минимальную величину рН 6,8 в красной глине на ст. 309 к югу от Кокосовых островов (НИС «Обь», ст. 309). Почти столь же низкие величины рН 6,85—6,95 были найдены в диатомовых и глинистых известковых илах. По данным Железновой и Шишкиной (1964), в Индийском океане минимальные величины рН наблюдались в коричневых осадках — 6,91—6,99

на горизонтах 120—290 см (НИС «Витязь», ст. 4901, глубина 5378 м). Такие низкие величины рН наблюдались при совершенно различных величинах Eh : $(+586) \div (+623)$ мв (ст. 4901, горизонт 533 см, рН 6,91) и -283 мв (ст. 4861, горизонт 980 см, рН 6,97). В той же работе авторы упоминают о величине рН 6,47 в фораминиферовых осадках (НИС «Витязь», 31-й рейс). Данных по щелочному резерву авторы не приводят.

Для объяснения причин образования аномально низких величин щелочности грунтовых растворов (ниже щелочности придонных вод) могут быть привлечены различные процессы, которые протекают или могут протекать в осадках.

Возможным фактором понижения щелочности грунтовых растворов может считаться влияние аниона вновь возникшей сильной кислоты, например азотной, образующейся в процессе нитрификации аммонийных солей грунтового раствора. Предположение это не является невероятным, так как нитраты в грунтовых растворах некоторых осадков западной части Тихого океана были найдены Риттенбергом и др. (Rittenberg, Emery, Orr, 1955).

Появление свободного сильного аниона в грунтовых растворах возможно вследствие окисления аммонийных солей до нитратов за счет кислорода высших окислов марганца как наиболее сильного окислителя, имеющегося в коричневых осадках. Кроме того, в верхних слоях этих осадков весьма вероятно также наличие растворенного кислорода в связи с очень малым его потреблением. К сожалению, определение растворенного кислорода здесь до сих пор не производилось.

Содержание аммонийного азота в верхнем слое коричневых осадков в среднем составляет 1,20 мг N/l. Это количество может представлять собой остаток после возможного окисления части аммонийных солей до нитратов. В серых осадках аммонийного азота больше (3,1 мг N/l), чем в коричневых, не только за счет меньшего окисления аммонийных солей, но и за счет более высоких концентраций органического вещества. Содержание аммонийного азота в толще коричневых осадков доходит до 5—6 мг/l, в исключительных случаях до 8—10 мг/l, в серых осадках оно еще выше. Количество обменного и растворенного аммония примерно одинаково (Зайцева, 1956). На основании имеющихся данных можно считать, что возможное количество нитрифицируемого аммонийного азота не превышает 5 мг N/l. Это соответствует убыли щелочного резерва в 0,35 мг-экв/l. Сумма нитратов и нитритов в грунтовых растворах красных глин Тихого океана была равна в среднем 0,35 мг N/l, в том числе нитритов 0,07—0,10 мг N/l (НИС «Витязь», 25-й рейс). Содержание нитритов при этом было резко повышено по сравнению с морской водой, содержание же нитратов приблизительно одинаково. Сопоставление этих величин с фактическим уменьшением щелочности в коричневых осадках

ясно показывает, что падение щелочного резерва не может быть объяснено нитрификацией аммонийных солей.

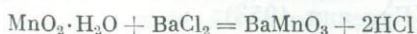
Иначе обстоит дело с ролью высших гидратированных окислов марганца. По Гольдбергу и Аррениусу (Goldberg, Arrhenius 1958), более 90% марганца в морской воде находится в растворенном виде и лишь незначительная часть — во взвеси, причем растворенный марганец двухвалентен. Окисление последнего Гольдберг и Аррениус связывают с каталитическим действием гидроокислов железа на поверхности раздела осадок—морская вода согласно реакции:



Продукты окисления гидрата закиси марганца — высшие окислы марганца — послужили предметом чрезвычайно многочисленных исследований, особенно во второй половине XIX в. Вследствие разнообразия валентности марганца те или иные высшие окислы его могут трактоваться весьма различным образом. Например, гидратированная двуокись марганца обладает кислотными свойствами и может рассматриваться как метамарганцеватистая H_2MnO_3 и ортомарганцеватистая H_4MnO_4 кислоты.

Согласно исследованиям индийских ученых Саркара и Дхара и давним работам Ван-Беммелена (см. Роде, 1952), марганцеватистая кислота не только разлагает растворимые и нерастворимые карбонаты, но и переводит нейтральные соли щелочных и щелочноземельных металлов в кислые вследствие предпочтительной адсорбции оснований по сравнению с кислотами.

Хлопин (см. Роде, 1952) дал описание действия гидратированной двуокиси марганца на раствор хлористого бария



в точном согласии с упомянутыми выше работами Саркара и Дхара и Ван-Беммелена.

В соответствии с представлениями о кислой природе гидратированной двуокиси марганца находятся и немногочисленные данные о величинах pH в коричневых осадках Тихого океана (Бруевич, Зайцева, 1960), равных 6,94—7,4; на трех станциях величины pH были ниже 6.

Причиной понижения щелочного резерва в грунтовых растворах океанских осадков могло быть и уничтожение пересыщения карбонатами придонных океанских вод при их захоронении в осадок — выпадение в осадок среднего карбоната кальция и освобождение свободной CO_2 . Однако понижение щелочного резерва и величины pH грунтового раствора при этом происходит в сравнительно небольших пределах (Бруевич, Зайцева, 1960).

Шишкина (1964) считает, что щелочной резерв может уменьшаться в связи с повышением содержания CaSO_4 в грунтовом

растворе вследствие выщелачивания гипса из карбонатного материала биогенного происхождения, как это было показано Волковым и Остроумовым (1961). При этом она предполагает, что «переходящий в иловую воду ион кальция понижает растворимость CaCO_3 и вызывает его осаждение» (Шишкина, 1964). Переходить в раствор CaSO_4 действительно может, так как морская вода далеко не насыщена гипсом [согласно диссертации Бунеева (1944), в морскую воду до насыщения может быть добавлено 3,08 г CaSO_4 на литр]. Однако расчет показывает, что количественное влияние добавленного сульфата кальция на концентрацию кальция очень невелико. Очевидно, что незначительное изменение концентрации сульфатов в грунтовых растворах не может явиться причиной уменьшения, а иногда и полного исчезновения щелочного резерва.

При рассмотрении возможных факторов, влияющих на понижение рН и щелочности грунтовых растворов открытых частей океана, следует обратить внимание на высокую степень диссоциации коллоидной кремнекислоты (Рабинович, Ласкин, 1928). Первая константа диссоциации коллоидной кремнекислоты, определенная из кривых потенциометрического титрования, порядка $2 \cdot 10^{-4}$, т. е. приблизительно в 200 000 раз выше константы для истинно-растворенной кремнекислоты. Это подтверждают старые наблюдения Греема, сделанные в 1862 г., что коллоидная кремнекислота при равных эквивалентных концентрациях дает растворы несколько более кислые, чем угольная, т. е. уже в гипергенных условиях может вытеснять последнюю. Можно отметить также близость первой константы диссоциации коллоидной кремнекислоты и истинной первой константы диссоциации углекислоты, по Тиллю и Штохеккеру, $-5 \cdot 10^{-4}$ (Бруевич, 1953).

Вопрос о возможном влиянии кислотности коллоидной кремнекислоты на понижение щелочного резерва грунтовых растворов, очевидно, может быть решен только путем постановки работ по изучению форм кремнекислоты в морской воде и грунтовых растворах и по изучению физико-химии коллоидной кремнекислоты. Следует, однако, иметь в виду, что имеющиеся литературные данные говорят скорее о постепенном переходе в щелочной среде коллоидной кремнекислоты в истинно-растворенную.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РАБОТЫ

Нами были проведены сравнительные экспериментальные работы для определения основных факторов, влияющих на понижение щелочного резерва¹².

¹² Подробное описание методики и хода эксперимента см. в работе Бруевича и Кулик (1967).

Первые наши опыты были поставлены на натуральной поверхностной тихоокеанской воде и сводились к изучению влияния некоторых гидроокислов, осажденных в самой морской воде, на изменение величины щелочного резерва.

Опыты по изучению влияния гидратов высших окислов марганца на понижение щелочности морской воды позволили выявить роль количества осадка, избытка марганца над щелочью, роль хлористого и сернокислого марганца и времени контактирования.

В опытах с морской водой избыток соли марганца над эквивалентным количеством едкого натра составлял обычно 10%. Первоначальная величина pH морской воды была равна 7,6, а щелочность — 2,32 мг-экв/л. После прибавления реактивов (10,5 мл 1 N $MnCl_2$ и 9,45 мл 1 N NaOH) величина pH через 10 суток практически оставалась почти без изменения, щелочность же падала с 2,32 до 0,78—0,81 мг-экв/л. Увеличение количества прибавляемых реактивов в 2 раза, т. е. создание более узкого отношения концентраций гидроокислов марганца в морской воде и в осадке, повело к более сильному понижению остаточной щелочности до 0,10 мг-экв/л.

Повышение количества $MnCl_2$ по отношению к едкому натру до 20% сверх эквивалентного не изменило существенно остаточной щелочности.

Опыты по осаждению гидроокислов марганца из хлористого и сернокислого марганца показали значительно меньшую остаточную щелочность при работе с сернокислым марганцем. Определение pH стеклянным электродом выявило значительно большую кислотность последнего реактива: 1 N раствор $MnCl_2$ дает pH 5,43, 1 N $MnSO_4$ — pH 3,09, т. е. величина pH раствора $MnCl_2$ находится близко к переходному пункту титрования со смешанным индикатором при определении щелочности. Все опыты по взаимодействию морской воды с выделенными гидроокислами марганца показали уменьшение первоначальной величины щелочности.

Вследствие влияния реактивов на изменение щелочного резерва морской воды дальнейшие опыты производились при смешении пасты выделенных и отмытых гидроокислов марганца с морской водой (табл. 12). Аналогичные опыты были поставлены также с гидроокислами $Fe(OH)_3$ и $Al(OH)_3$ (табл. 13, 14).

При отмывке гидроокислов марганца конечное значение pH промывных вод колебалось в пределах 6,4—6,8, щелочной резерв — в пределах 0,06—0,11 мг-экв/л; для железа pH 6,0—6,2, щелочной резерв 0,002—0,016 мг-экв/л; для алюминия pH 5,7—6,0, щелочной резерв 0,002—0,004 мг-экв/л.

Взаимодействие отмытых гидроокислов марганца с натуральной морской водой также вызывало понижение щелочного ре-

Таблица 12

Уменьшение щелочного резерва натуральной морской воды через сутки при введении в нее отмытой пасты окисленных гидроокислов марганца (начальные рН 7,8; Alk=2,33 мг-экв/л)

Mn(OH) ₂ , г *	рН	Остаточная Alk, мг-экв/л	Mn(OH) ₂ , г *	рН	Остаточная Alk, мг-экв/л
0,295	7,6	2,05	1,71	7,6	0,82
0,297	7,6	1,98	3,38	7,1	0,43
1,56	7,6	0,85	4,22	7,0	0,37

*Количество пасты вещества в расчете на сухой вес, прибавленное к 100 мл морской воды.

Таблица 13

Уменьшение щелочного резерва натуральной морской воды через сутки при введении в нее отмытой пасты гидроокиси железа (начальные рН 7,8; Alk=2,33 мг-экв/л)

Fe(OH) ₃ , г *	рН	Остаточная Alk, мг-экв/л
0,25	7,8	0,72
1,36	7,0	0,16
1,48	6,8	0,10
2,59	6,8	0,09
2,93	6,8	0,07

* См. примечание к табл. 12.

Таблица 14

Уменьшение щелочного резерва натуральной морской воды через сутки при введении в нее отмытой пасты гидроокиси алюминия (начальные рН 8,07; Alk=2,39 мг-экв/л)

Al(OH) ₃ , г *	рН	Остаточная Alk, мг-экв/л
0,23	6,5	0,63
0,24	6,7	0,68
0,26	6,7	0,68
0,33	6,5	0,61

* См. примечание к табл. 12; морской воды взято 200 мл.

зерва. Последнее было тем сильнее, чем больше было прибавлено пасты гидроокислов марганца. С увеличением этой прибавки уменьшалась и величина рН, что наблюдалось и в опытах Саркара и Дхара (см. Роде, 1952).

Уменьшение щелочного резерва и понижение рН вызывала и обработка морской воды гидроокисью железа Fe(OH)₃.

Несколько иную картину показала обработка морской воды гидроокисью алюминия. Уже при прибавке небольшого количества гидроокиси алюминия (~25 г в сухом весе на 200 мл морской воды) величина рН центрифугата снижалась до 6,5—6,7, а щелочной резерв до 0,60—0,68 мг-экв/л. Вопрос о наличии в морских осадках и тем более в осадках открытого океана сво-

Таблица 15

Изменение pH и щелочного резерва морской воды при контакте с карбонатом кальция

Контакт с CaCO ₃	pH	Alk, мг-экв/л
До контакта	8,7	2,387
Через 3 суток	7,98	2,012
10 суток	7,90	1,806
18 месяцев	7,80	1,645

бодной гидроокиси алюминия остается открытым, так что наши данные имеют пока лишь теоретический интерес.

Действие электродиализованных гидроокислов марганца, железа и алюминия (Рожкова, Серебрякова, 1953) на морскую воду в общих чертах было аналогично действию недиаализованных отмытых осадков гидроокислов тех же металлов. Электродиализованные окислы марганца и железа понижали щелочной резерв несколько менее энергично, чем просто отмытые дистиллированной водой. Для алюминия эти различия были менее заметны.

Все предыдущие опыты были произведены на натуральных морских (тихоокеанских) водах. Вследствие возможности пересыщения этих вод карбонатом кальция и влияния выпадения карбонатов на понижение величины pH и щелочности нами были поставлены опыты по изучению влияния отмытых паст гидроокислов марганца, железа и алюминия на изменение щелочного резерва морской воды, находившейся в контакте с карбонатом кальция (табл. 15).

Гидроокислы, в отличие от предыдущих опытов, осаждались при прибавлении едкого натра не при заранее определенном недостатке его (~10%) по сравнению с солями металлов, а по достижении pH~8 или несколько ниже. При окончании промывки гидроокислов дистиллированной водой величины щелочного резерва (мг-экв/л) и pH были соответственно следующими: для гидроокислов марганца 0,077—0,138 и pH 6,6—6,98; для железа 0,038—0,061 и pH 6,25—6,60; для алюминия 0,00—0,069 и pH 6,5—6,8.

При контакте морской воды с гидроокислами металлов постоянные величины pH и щелочности достигались для марганца на 20-е сутки контакта, для железа — на 16-е сутки и для алюминия — на 20-е сутки.

В опытах на вполне достигшей равновесия с CaCO₃ (18-месячный контакт) морской воде также наблюдалось резко выра-

женное понижение щелочного резерва и pH. Содержание кальция также понизилось. При обработке морской воды гидратами окислов марганца и железа понижение концентраций карбонатов и кальция в эквивалентной форме не было одинаковым. Для марганца и железа снижение концентраций кальция более значительно, чем уменьшение количества ионов HCO_3^- . Для $\text{Al}(\text{OH})_3$ падения концентраций HCO_3^- и Ca^{2+} более или менее близки к эквивалентным. Очень большие величины изменения концентрации ионов HCO_3^- и Ca^{2+} по сравнению с весом гидроокислов ($\sim 150-500$ мг-экв/л на 100 г гидроокислов) указывают на химическую реакцию между твердой фазой гидроокислов и бикарбонатами раствора с выделением свободной CO_2 и сильным понижением pH.

Нами была исследована адсорбция бикарбонатного иона из дистиллированной (с прибавлением NaHCO_3) и морской воды, на глинах и коллоидно-дисперсных минералах — асканите, бентоните, каолините, вермикулите и олигоклазе.

В опытах на дистиллированной воде с добавкой 0—0,1 N NaHCO_3 (10 г глины+100 мл раствора) обнаруживалось следующее. При нулевом щелочном резерве щелочность раствора непрерывно повышалась в течение 10—13 дней за счет растворения карбонатов и других минералов глин. При концентрации NaHCO_3 от 0,01 N и выше щелочной резерв суспензии с течением времени непрерывно падал за счет адсорбции. Падение щелочного резерва продолжалось более 13 дней.

При таких же опытах с морской водой (35‰ солености) при нулевом щелочном резерве (вода была предварительно нейтрализована) также наблюдалось повышение щелочного резерва. Равновесие достигалось в течение 3—7 дней.

Аналогичный эффект понижения щелочного резерва показала и обработка морской воды сернокислым барием, обладающим, как известно, большой адсорбционной способностью. Обработка 75 мл морской воды 10 г сухого сернокислого бария вызывала понижение щелочного резерва с 2,89 до 2,17 мг-экв/л. Гораздо большее влияние оказывал свежесажженный из морской воды BaSO_4 : при полном осаждении всех сульфатов щелочной резерв падал с 2,39 до 0,15 мг-экв/л, а pH с 8,0 до 7,0. Очевидно, при адсорбции бикарбонатов непосредственно адсорбируется ион CO_3^{2-} , а эквивалентное количество H_2CO_3 остается в растворе и понижает pH.

ВЫВОДЫ

1. Изучение поведения щелочного резерва в водах и грунтовых растворах Мирового океана особенно актуально как вследствие распространения карбонатов в зоне гипергенеза и в гидросфере, так и особенно вследствие их высокой мобильности в растворенном состоянии.

2. Подавляющая часть щелочного резерва океанских вод (>94%) падает на соли угольной кислоты, далее в убывающем порядке идут бораты, силикаты и фосфаты. В сероводородных зонах сульфидная щелочность может занимать первое место после карбонатной.

3. Противоположность карбонатного облика континентального речного и самого Мирового океана характеризуется следующими цифрами: в то время как щелочно-хлорный коэффициент вод океана приблизительно в 100 раз ниже, чем для речного стока, щелочной резерв океанских вод в 2,5 раза выше, чем речного стока.

4. Щелочно-хлорные коэффициенты поверхностных вод Атлантического, Индийского и Тихого океанов за исключением вод прибрежных, арктических и антарктических районов в среднем очень близки между собой и составляют (в мг-экв/л) 0,122—0,123, реже 0,120—0,125. Значительно большие колебания отмечались в опресненных эпиконтинентальных морях. Увеличение щелочно-хлорного коэффициента в придонных водах Атлантического океана (в среднем до 0,126) выражено значительно меньше, чем в Индийском и Тихом океанах (в среднем до 0,129).

5. Величина щелочного резерва в грунтовых растворах океанов и морей гораздо выше, чем в морских водах, и доходит до нескольких десятков миллиграмм-эквивалентов на литр. Основной причиной этого резкого повышения является сульфатредукция в морских осадках.

6. Увеличение щелочного резерва грунтового раствора, происходящее за счет сульфатредукции, должно быть эквивалентно уменьшению сульфатов минус количество CaCO_3 , переходящего в осадок. В начальной стадии диагенеза, когда идет только растворение карбоната кальция и еще нет сульфатредукции, весь прирост щелочного резерва в первом приближении должен быть эквивалентен увеличению концентраций кальция — процесс аналогичен образованию щелочного резерва в речном стоке. Фактическая картина является несколько более сложной вследствие влияния вторичных процессов, но все же близка к теоретической схеме.

7. В процессах далеко зашедшей сульфатредукции в грунтовых растворах концентрация карбонатных и бикарбонатных ионов резко превышает концентрацию кальция, так что «противоионом» бикарбонатных ионов является главным образом натрий.

8. На громадных пространствах дна Мирового океана вдали от берегов, там, где осадки характеризуются минимальным содержанием органического вещества, притом очень стойкого и мало-реакционноспособного, наблюдается замечательное явление — щелочной резерв грунтовых растворов по своей величине становится ниже, чем в придонных морских водах. Это явление в особенности свойственно красным глинам, но наблюдается также, и притом в хорошо выраженной степени, и в других абиссальных осадках вплоть до «белых» фораминиферовых илов. Величины щелочного резерва против $\sim 2,5$ мг-экв/л в придонных водах океана понижаются до величин < 2 , нередко < 1 мг-экв/л, в отдельных случаях происходит полное исчезновение щелочного резерва.

9. Анализ возможных причин этого понижения показал, что таковыми не могут быть ни процессы окисления аммиака грунтовых растворов, ни уничтожение пересыщения карбонатами придонных вод, ни наблюдающееся иногда повышение содержания сульфата кальция в грунтовых растворах, который в принципе может вызвать осаждение среднего карбоната кальция. Причиной понижения щелочного резерва может быть кислая природа гидратированной двуокиси марганца, рассматриваемой как мета- и ортомарганцеватистые кислоты. Это может удовлетворительно объяснить понижение щелочного резерва в области красных глин. Однако явление понижения щелочного резерва наблюдается во всех глубоководных осадках океана, а не только в красной глине.

10. Произведенные экспериментальные работы показали очень легкую адсорбируемость бикарбонатных ионов на гидроокислах марганца, железа и алюминия, отмытых обычным способом и электродиализованных. Адсорбция бикарбонатных ионов происходила также на коллоидно-дисперсных минералах и глинах — на асканите, бентоните, каолините, вермикулите, олигоклазе. Опыты показали также сильное уменьшение щелочного резерва морской воды и при контакте со свежесаживаемыми труднорастворимыми осадками типа BaSO_4 .

11. При адсорбции бикарбонатов морской воды, когда щелочность резко снижена (до величины < 1 мг-экв/л) рН среды также падает с 8 до 7 и ниже. Адсорбция сопровождается освобождением эквивалентного количества свободной CO_2 , т. е. адсорбируется не ион HCO_3^- , а ион CO_3^{2-} .

12. Понижение щелочного резерва грунтовых растворов в открытых глубоководных районах Мирового океана обусловлено процессом адсорбции карбонатных ионов грунтовых растворов тонкой фракцией осадков и прежде всего свежей поверхностью продуктов подводного выветривания. В области распространения красных глин адсорбция карбонатных ионов действует совместно

с влиянием кислотной природы гидратированной двуокиси марганца.

Понижение щелочного резерва грунтового раствора несовместимо с увеличением содержания в осадках лабильного органического вещества, распад которого приводит к растворению карбонатов и к сульфатредукции, т. е. к увеличению щелочного резерва.

ЛИТЕРАТУРА

- Блинов Л. К.* 1966. Гидрохимия Аральского моря. Л., Гидрометеиздат.
- Бордовский О. К.* 1960. К химии осадков центральной части Тихого океана.— Труды Ин-та океанологии АН СССР, т. 42.
- Бруевич С. В.* 1931. Гидрохимические работы Государственного океанографического института в Баренцевом море в 1927—1930 гг.— Докл. I сессии Гос. океанограф. ин-та, № 1.
- Бруевич С. В.* 1933. Методика химической океанографии. М., Изд. Центр. упр. единой гидрометслужбы СССР.
- Бруевич С. В.* 1937. Гидрохимия Среднего и Южного Каспия. М.—Л., Изд-во АН СССР.
- Бруевич С. В.* 1938. Окислительно-восстановительный потенциал и pH осадков Баренцева и Карского морей.— Докл. АН СССР, т. 19, № 8.
- Бруевич С. В.* 1953. К геохимии кремния в море.— Изв. АН СССР, серия геол., № 4.
- Бруевич С. В.* 1956. К химии осадков Охотского моря.— Труды Ин-та океанологии АН СССР, т. 17.
- Бруевич С. В.* 1966. Основной солевой состав вод Тихого океана.— В кн.: Тихий океан, т. 3. Химия Тихого океана. М., «Наука».
- Бруевич С. В., Виноградова Е. Г.* 1940. Накопление биогенных элементов в грунтовых растворах северного Каспия в связи с характером грунтов.— Докл. АН СССР, т. 27, № 6.
- Бруевич С. В., Виноградова Е. Г.* 1947. Химический состав грунтовых растворов Каспийского моря. Сообщ. 1, 2.— Гидрохимические материалы, т. 13.
- Бруевич С. В., Демченко С. К.* 1944. Инструкция по производству химических исследований в морской воде.— Серия пособий и руководств Аркт. н.-и. ин-та, вып. 7. М., Изд-во Главсевморпути.
- Бруевич С. В., Зайцева Е. Ж.* 1958. К химии осадков Берингова моря.— Труды Ин-та океанологии АН СССР, т. 26.
- Бруевич С. В., Зайцева Е. Д.* 1960. К химии осадков северо-западной части Тихого океана.— Труды Ин-та океанологии АН СССР, т. 42.
- Бруевич С. В., Зайцева Е. Д.* 1964. Биогенные элементы в грунтовых растворах Тихого океана.— Труды Ин-та океанологии АН СССР, т. 67.
- Бруевич С. В., Кулик Е. З.* 1967. О причинах понижения щелочного резерва грунтовых растворов глубоководных океанских осадков.— Геохимия, № 6.
- Брусиловский С. А.* 1963. О миграционных формациях элементов в природных водах.— Гидрохимические материалы, т. 35.
- Бунеев А. Н.* 1944. Морская вода в стратосфере и генезис минеральных вод. Докт. дисс. М., ИОНХ АН СССР.
- Бунеев А. Н.* 1956. Основы гидрогеохимии минеральных вод осадочных отложений. М., Медгиз.
- Волков И. И., Остроумов Э. А.* 1961. Распределение сульфидов в донных отложениях Тихого океана.— Океанологические исследования, № 2.
- Воронков П. П., Свигашев А. И.* 1941. Метод определения общей щелочности морской воды по Ваттенбергу, измененный ГТИ.— В кн.: Вопросы химии моря. Л., Гидрометеиздат.

- Глебович Т. А. 1946. Бор в море.— Труды Биогеохим. лаборатории АН СССР, т. 8.
- Гордеев Е. И. 1962. Определение рН и окислительно-восстановительного потенциала в океанских осадках.— Труды Ин-та океанологии АН СССР, т. 55.
- Горшкова Т. И. 1955. Химический состав грунтовых растворов Азовского моря и Таганрогского залива.— Труды ВНИРО, т. 31.
- Горшкова Т. И. 1957. Химический состав грунтовых растворов Балтийского моря.— Докл. АН СССР, т. 113, № 4.
- Горшкова Т. И. 1960. Химический состав грунтовых растворов Норвежского моря.— Океанологические исследования, № 2.
- Гурьянова А. П., Мусина А. А. 1960. Основные черты распределения кислорода и щелочности в воде атлантического происхождения арктических морей.— Труды Аркт. и антаркт. н.-и. ин-та, т. 218.
- Дей К., Селбин Д. 1969. Теоретическая неорганическая химия. М., «Химия».
- Добржанская М. А. 1960. Основные черты гидрохимического режима Черного моря.— Труды Севаст. биол. станции АН СССР, т. 13.
- Егорова В. А., Лукашев Ю. Ф. 1966. Химия Средиземного моря. Фонды Ин-та океанологии АН СССР.
- Емельянов Е. М., Чумаков В. Д. 1962. Некоторые данные по изучению иловых вод Мраморного и Средиземного морей.— Докл. АН СССР, т. 143, № 3.
- Железнова А. А., Шишкина О. В. 1964. Окислительно-восстановительный потенциал и активная реакция северной части Индийского океана.— Труды Ин-та океанологии АН СССР, т. 64.
- Зайцева Е. Д. 1956. Обменный аммоний в осадках Тихого океана.— Докл. АН СССР, т. 111, № 1.
- Зайцева Е. Д. 1959. Щелочность и биогенные элементы в грунтовых растворах осадков северо-восточной части Черного моря.— В кн.: К познанию диагенеза осадков. М., Изд-во АН СССР.
- Иваненков В. И. 1964. Гидрохимия Берингова моря. М., «Наука».
- Карюкова В. М. 1957. Определение минералов по рН их суспензий.— В кн.: Современные методы минералогического исследования горных пород, руд и минералов. М., Госгеолтехиздат.
- Кондырев Н. В. 1933. Руководство по гидрохимическим определениям в море. Л., Изд-во Гидрограф. Упр. ВМФ СССР.
- Красинцева В. В., Шишкина О. В. 1959. К вопросу о распределении бора в морских осадках.— Докл. АН СССР, т. 128, № 4.
- Лактионов А. Ф. 1931. О свойствах морского льда.— Труды Ин-та по изучению Севера, вып. 49.
- Лобза П. Г. 1937. Щелочность воды северо-восточной части Карского моря.— Труды Всес. аркт. ин-та, т. 83.
- Лобза П. Г. 1944. Сравнительные данные определения щелочности морской воды разными методами.— Проблемы Арктики, № 2.
- Мусина А. А. 1960. Гидрохимическая характеристика Арктического бассейна.— Труды Аркт. и антаркт. н.-и. ин-та, т. 218.
- Остроумов Э. А. 1953. О форме соединений серы в отложениях Черного моря.— Труды Ин-та океанологии АН СССР, т. 7.
- Рабинович А. И., Ласкин И. Е. 1928. Исследования по электрохимии коллоидов. I. Некоторые электрохимические свойства коллоидальной кремнекислоты.— Труды Физико-химического ин-та им. Л. Я. Карпова, вып. 8.
- Реми Г. 1963. Курс неорганической химии, т. 1. М., ИЛ.
- Роде Е. Я. 1952. Кислородные соединения марганца. М., Изд-во АН СССР.
- Рожкова Е. Д., Серебрякова М. Б. 1953. Руководство по применению электродиализа для изучения горных пород, руд и минералов. М., изд. ВИМС.

- Романкевич Е. А., Петров Н. В. 1961. Окислительно-восстановительный потенциал и pH осадков северо-восточной части Тихого океана.— Труды Ин-та океанологии АН СССР, т. 45.
- Скопинцев Б. А., Максимова М. П. 1966. Расчет содержания свободной CO_2 и отдельных форм сернистых соединений в воде Черного моря.— Тезисы III конференции по химии моря, 18—23 ноября 1965 г. М., «Наука».
- Смирнов Я. Б., Матвеева Л. А. 1963. О нейтрализующей способности горных пород.— В кн.: Гидрогеохимические материалы. М., Изд-во АН СССР.
- Старикова Н. Д. 1956. Органическое вещество в жидкой фазе современных осадков Охотского моря.— Докл. АН СССР, т. 108, № 5.
- Старикова Н. Д. 1959. Органическое вещество жидкой фазы осадков северо-западной части Тихого океана.— Труды Ин-та океанологии АН СССР, т. 33.
- Старикова Н. Д. 1961. Органическое вещество в жидкой фазе морских и океанских осадков.— Труды Ин-та океанологии АН СССР, т. 50.
- Трофимов А. В. 1939. Окислительная активность и pH коричневых осадков Баренцева моря.— Докл. АН СССР, т. 23, № 9.
- Цурикова А. П. 1962. Результаты сравнительного определения щелочности морской воды различными методами.— Труды Гос. океанограф. ин-та ГУГМС СССР, вып. 68.
- Цурикова А. П., Шульгина Е. Ф. 1964. Гидрохимия Азовского моря. Л., Гидрометеоиздат.
- Шишкина О. В. 1955. О солевом составе вод, формирующихся в морских осадках.— Докл. АН СССР, т. 105, № 6.
- Шишкина О. В. 1957. Иловые воды Тихого океана и прилегающих морей.— Докл. АН СССР, т. 112, № 3.
- Шишкина О. В. 1958. О солевом составе пловых вод дальневосточных морей и прилегающей части Тихого океана.— Труды Ин-та океанологии АН СССР, т. 26.
- Шишкина О. В. 1959. Метаморфизация химического состава пловых вод Черного моря. I.— В кн.: К познанию диагенеза морских осадков. М., Изд-во АН СССР.
- Шишкина О. В. 1961. Некоторые данные о солевом составе иловых вод Азовского моря.— Океанология, т. 1, вып. 4.
- Шишкина О. В. 1964. Химический состав океанических иловых вод.— Геохимия, № 6.
- Шишкина О. В., Быкова В. С. 1962. О химическом составе иловых вод Атлантического океана.— Труды Морского гидрофиз. ин-та АН УССР, т. 25.
- Anderson D. H., Robinson R. J. 1946. Rapid electrometric determination of the alkalinity of sea water.— Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., v. 18, N 12.
- Barth F. W. 1952. Theoretical petrology. New York, John Wiley and sons.
- Brenneke W. 1921. Die ozeanographischen Arbeiten der deutschen antarktischen Expedition 1911—1912. Hamburg, Arch. Dtsch. Seewarte.
- Conway E. J. 1942. Mean geochemical data in relation to oceanic evolution.— Proc. Roy. Irish Acad., v. 48.
- Emery K. O., Rittenberg S. C. 1952. Early diagenesis of California basin sediments in relation to origin of oil.— Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol., v. 36, N 5.
- Goldberg E. D., Arrhenius G. O. S. 1958. Chemistry of Pacific pelagic sediments.— Geochim. et cosmochim. acta, v. 13, N 2/3.
- Harvey H. W. 1955. The chemistry and fertility of sea waters. Cambridge, Univ. Press.
- Hutchinson G. E. 1954. The Earth as a Planet. Chicago, Univ. Press.
- Koczy F. F. 1950. The specific alkalinity.— Deep-sea Res., v. 3, N 14.
- Koyama C., Thompson T. G. 1959. Organic acids of sea water.— Intern. Oceanogr. Congr., 1959. Washington, Preprints. Am. Assoc. Advanc. Sci.

- Livingstone D. A.* 1963. Data of geochemistry. Sixth edition. Chemical composition of rivers and lakes. Washington, U. S. Govern. print. office.
- Lyman J.* 1959. Chemical considerations. Physical and chemical properties of sea water. Washington, Nat. Acad. Sci.—Nat. Res. Council, Publ. 600.
- Manheim F.* 1961. In situ measurements of pH and *Eh* in natural waters and sediments.—Stockholm Contribs in Geol., v. 8, N 3.
- Murray J., Irvine L.* 1895. On the chemical changes which take place in the composition of the sea water associated with blue muds on the floor of the ocean.—Trans. Roy. Soc. Edinburgh, v. 37.
- Palitzsch Sv.* 1923. The ocean waters.—Int. Rev. Ges. Hydrobiol. und Hydrograph., Bd 11, N 5-6.
- Postma H.* 1958. The Snellius expedition, v. 2. Oceanographic results, pt 8. Chemical results. Leiden.
- Postma H.* 1959. The Snellius expedition, v. 4. Chemical results, Tables. Leiden.
- Rakestraw N. W.* 1949. The conception of alkalinity or excess base of sea water.—J. Marine Res., v. 8, N 1.
- Revell R., Suess H. E.* 1957. Carbon dioxide exchanged between atmosphere and ocean.—Tellus, v. 9, N 1.
- Rittenberg S. C., Emery K. O., Orr W. L.* 1955. Regeneration of nutrients in sediments of marine basins.—Deep-sea Res., v. 3.
- Rubey W. W.* 1951. Geologic history of sea water.—Bull. Geol. Soc. America, v. 62.
- Rubey W. W.* 1964. Geologic history of sea water. The origin and evolution of atmospheres and oceans. New York—London—Sydney, John Wiley and sons.
- Ruppin E.* 1909. Die Alkalinität des Meereswassers.—Wiss. Meeresuntersuch., Bd. 10, Abt. Kiel.
- Ruppin F.* 1912. Die hydrographischen chemischen Methoden.—Wiss. Meeresuntersuch., Bd. 14, Abt. Kiel.
- Schulz B.* 1922. Aus dem Archiv der Deutschen Seewarte, Bd 40, N 2. Hamburg.
- Schulz B.* 1930. Die Alkalinität des Oberflächenwassers der Nordsee des Nordatlantik.—Conseil perman intern., explor. mer. Rapports et proc. verb., v. 67. Copenhagen.
- Sorensen S. P. L.* 1909. Enzymstudien. II Mitteilung. Über die Messung und die Bedeutung der Wasserstoffionen Konzentration bei enzymatischen Prozessen.—Biochem. Z., Bd 21.
- Strickland J. D. H., Parsons T. R.* 1968. A practical handbook of seawater analysis.—Fish. Res. Board Canada Bull., N 167.
- Sverdrup H. U., Johnson M. W., Fleming R. H.* 1942. The oceans. New York, Prentice Hall.
- Tornøe H.* 1880. The Norwegian North Atlantic Expedition «Christiania» (1876—1878).
- Wattenberg H.* 1930. Über die Bestimmung der Alkalinität des Meereswassers.—Ann. Hydrogr., Bd 8.
- Wattenberg H.* 1933. Kalziumkarbonat und Kohlensäuregehalt des Meereswassers.—Wiss. Ergebn. Dtsch. Atlant. Exped. «Meteor» (1925—1927), Bd 8.
- Wiese W.* 1930. Zur Kenntnis der Alkalinität des Meeres.—Ann. Hydrogr., Aug.—Sept.
- ZoBell C. E.* 1946a. Studies on redoxpotential of marine sediments.—Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol., N 30.
- ZoBell C. E.* 1946b. Marine microbiology. U.S.A. Massachusetts, Waltham.

V. ОСАДКИ И ОСАДКОНАКОПЛЕНИЕ

(на примере Каспийского моря)

ОСНОВНЫЕ ЧЕРТЫ ОСАДКООБРАЗОВАНИЯ НА КАСПИЙСКОМ МОРЕ (ПО РАСПРЕДЕЛЕНИЮ КАРБОНАТОВ, Fe, Mn и P В МОРСКИХ ОСАДКАХ)

Совместно с Е. Г. Виноградовой

ДАН СССР, 1946, т. 52, № 9, стр. 795—798

Изучение распределения в осадках Каспийского моря карбонатов и легко подвижных форм Fe, Mn и P, определявшихся методом солянокислых вытяжек¹, дало возможность наметить основные пути накопления осадков в этом море. Исследованию подверглись в течение 1935—1940 гг. осадки на 78 станциях Каспийского моря.

Осадки Каспийского моря слагаются в основном из осадков морских флювиогенных (твердые речные выносы), талассогенных (образовавшихся в самом море из раствора) и морских эоловых. Количество флювиогенных осадков составляет около 120 млн. т, или ~ 300 г на 1 м^2 дна моря, считая на всю акваторию без Кара-Богаз-Гола и в предположении, что весь твердый речной сток достигает моря. Фактически весьма значительная часть наносов отлагается вблизи устьев рек. Подавляющая часть этих осадков приходится на горные реки Кавказского побережья.

Состав твердого речного стока может быть characterized как прямыми, пока еще малочисленными, анализами речных взвешенных веществ, так и составом флювиогенных осадков в районе влияния данной реки. Аномально высокое содержание марганца в осадках Южного Каспия заставляет предполагать сильное обогащение марганцем Куринского стока.

Основу талассогенных осадков составляют аутигенные карбонаты, которых выпадает ~ 82 г CaCO_3 на 1 м^2 акватории, за вычетом того, что отлагается в Кара-Богаз-Голе. Кроме того, из растворенного речного стока выпадает на дно моря в год фосфора $0,067 \text{ г/м}^2$ (за счет минерального и органического фосфора, растворенного в речной воде) и кремния $2,8 \text{ г/м}^2$.

¹ Часовое кипячение 1—1,5 г сухого грунта с 30 мл 10%-ной HCl. Это дает $\sim 100\%$ P и Mn и $\sim 75\%$ Fe.

Биоаутигенные карбонаты представлены обильными отложениями раковин моллюсков². Появление в осадках ракуши сопровождается увеличением карбонатности и падением некарбонатных компонентов осадков.

Эоловые осадки, имеющие особенно большое значение для восточной части моря, приносятся главным образом из среднеазиатских пустынь и пустынных степей, частично же, несомненно, являются следствием развевания ветром продуктов эрозии высококарбонатных горных пород и почв восточного Прикаспия, в частности Усть-Урта. Высокая стабильность содержания фосфора и марганца во всех осадках восточной части моря и в значительной степени железа в восточной части Северного и Среднего Каспия (при выражении в процентах от нерастворимого в HCl остатка), несмотря на сильно колеблющуюся карбонатность, приводит к выводу, что некарбонатные компоненты этих эолово-талассогенных осадков — в основном эолового происхождения. Состав этих эоловых осадков, вычисленный отдельно для районов от Мертвого Култука до Южного Каспия, дал весьма стабильные результаты, в среднем: 1,49% Fe, 0,042% Mn и 0,78% P от абсолютно сухого вещества при средней карбонатности 16,5%. Результат близок к прямым анализам почв Средней Азии.

Таков в основном химический состав компонентов, образующих осадки Каспийского моря. Последние по своему характеру, в соответствии с физико-географической обстановкой, резко делятся на две основные группы: на малокарбонатные, в основном флювиогенные, осадки всей западной (мелководной) и центральной (глубоководной) частей моря и высококарбонатные эолово-талассогенные осадки всей восточной части моря от Мертвого Култука и Тюб-Карагана на севере до южной части Южного Каспия. Восточные склоны глубоководных котловин центральной части занимают промежуточное положение — в их сложении ясно заметны обе группы осадков³. Северо-западная, западная и южная части моря находятся под определяющим влиянием обильного речного стока; в восточной мелководной, особенно обширной в Южном Каспии, части моря практически нет влияния речного стока, и здесь на обширных прогретых мелководьях бурно текут процессы выпадения аутигенных карбонатов.

Помимо хемогенных карбонатов, значительную роль играет и резко облегченное в этих условиях развитие моллюсков, образующих мощные отложения ракуши.

² Таблицы опущены.— *Прим. ред.*

³ На глубине около 50 м на восточном склоне котловины Южного Каспия, на разрезе о-в Кууринский Камень — о-в Огурчинский донные отложения образованы на $\frac{2}{3}$ эолово-талассогенными и на $\frac{1}{3}$ флювиогенными осадками (расчет по отношению фосфора к силикатному остову).

Флювиогенные осадки западной части моря характерны высоким содержанием Fe, Mn и P — следствие высокого содержания кластического материала и низкой карбонатности. Эолово-талассогенные осадки восточной части характерны приблизительно в 4 раза более высокой карбонатностью и в 3 раза меньшим содержанием Fe и Mn; наименее велико различие в фосфоре. В процентном отношении к силикатному остову флювиогенные осадки значительно богаче эолово-талассогенных в отношении Fe и Mn и почти в 2 раза беднее фосфором. В карбонатообразовании осадков западной части моря карбонаты твердого речного стока играют определяющую роль. Роль эоловых карбонатов в эолово-талассогенных осадках восточной части, составляющих не более $\frac{1}{20}$ от талассогенных карбонатов всего моря, наоборот, сравнительно мала.

Выяснение химических особенностей основных компонентов современных морских осадков позволяет детализировать для обстановок геологического прошлого условия образования ископаемых осадков. Надежность такой расшифровки могла бы быть значительно увеличена при условии выяснения современного морского осадкообразования на более обширном и разнообразном типовом материале⁴.

⁴ Процессы современного осадкообразования в Каспийском море детально рассмотрены в монографии Л. И. Лебедева, Е. Г. Маева, О. К. Бордовского, Л. С. Кулаковой «Осадки Каспийского моря». М., «Наука», 1973.—
Прим ред.

ИЗМЕНЕНИЯ В ХАРАКТЕРЕ ОСАДКООБРАЗОВАНИЯ НА КАСПИЙСКОМ МОРЕ В ИСТОРИЧЕСКОЕ ВРЕМЯ

ДАН СССР, 1946, т. 52, № 8, стр. 701—704

При работах по химии осадков Каспийского моря нами в 1935—1940 гг. были взяты трубкой Экмана и потом исследованы монолиты на 25 станциях Каспийского моря. Изучавшиеся нами колебания химического состава осадков по вертикали отражают общие изменения физико-географической обстановки на море.

Вертикальный ход изменения компонентов каспийских осадков, помимо целого ряда региональных деталей, указывает на следующие изменения более или менее общего характера¹. На ряде станций Северного Каспия — на станциях Тюб-Караганского залива Гх 81, Гх 83, Гх 85, Гх 92, на Лбищенском свале (ст. 19) отмечается обеднение карбонатами верхних горизонтов, особенно четко заметное в Тюб-Караганском заливе. Это указывает на усиление в последнее время в рассматриваемом районе приноса золотого материала с суши. Быстрорастущие флювиогенные осадки западной части Северного и особенно Среднего Каспия весьма однородны по вертикали и не указывают на сколько-нибудь существенное изменение в условиях осадконакопления в течение последних столетий.

На Южном Каспии, в области ложа моря, восточного склона и восточного мелководья обнаружено увеличение карбонатности и уменьшение Fe, Mn и P.

В области ложа моря в северной котловине Южного Каспия (ст. 26) имеет место энергично выраженный переход от малокарбонатного верхнего слоя мощностью в 40 см (17—21% CaCO₃) к высококарбонатному слою от 50 см и ниже (45,6% CaCO₃).

В области южной котловины Южного Каспия (ст. Гх 50) осадки малокарбонатны, однородны, и подстилания высококарбонатными осадками в пределах мощности монолита в 110 см не обнаружено.

В области восточного склона (ст. 28 и Гх 48) увеличение карбонатности книзу столь же несомненно, но менее резко выражено. Толщина верхнего слоя 40 см.

То же явление, но в более плавном виде наблюдается и на восточном мелководье.

Наибольший интерес представляет резкое возрастание карбонатности в нижних горизонтах в области котловины Южного Каспия (ст. 26). Естественная, на первый взгляд, теория «ополз-

¹ Таблица опущена.— Прим. ред.

ней» с западного склона должна быть решительно отвергнута по следующим соображениям. На том же разрезе о-в Куринский — о-в Огурчинский (к востоку от нашей ст.26) на глубине 860 м, по данным Горшковой, наблюдается то же самое: карбонатность в верхнем 40-сантиметровом слое 19,4—17,4%, на 60-м сантиметре — 43,2% (других определений не было). Для «оползня» подъем вверх на 100 м чрезмерен. В области котловины Среднего Каспия, по данным Саркисяна (монолиты до 2,5 м), на наибольших глубинах разрезов мыс Песчаный — мыс Буйнак и особенно Дербент — Суэ на глубоких горизонтах залегают осадки резко более высококарбонатные и более грубого механического состава. Характер осадков и здесь исключает теорию оползня. Следовательно, приходится признать, что это явление уменьшения карбонатности осадков в последнюю эпоху носит характер, общий для всего Среднего и Южного Каспия, и не связано с оползнями. Поскольку в условиях осадкообразования на Каспии смена карбонатности есть изменение в данном месте интенсивности выпадения флювиогенных и эолово-талассогенных осадков, для указанного выше явления есть только одно объяснение: в последнюю, примыкающую к нашему времени эпоху произошло ясное увеличение зоны распространения твердых речных выносов с запада на восток. Это относится к области ложа моря и нижней части восточного склона. Уменьшение карбонатности на восточном мелководье Южного Каспия произошло вследствие наступившего увеличения интенсивности выпадения малокарбонатных эоловых осадков с высоким содержанием Fe, Mn и P по сравнению с чисто талассогенными, высококарбонатными осадками — вследствие усиления восточных ветров.

Оба явления естественнее всего объясняются одной общей причиной — предполагаемым общим усилением циркуляции атмосферы за последнее тысячелетие. Последнее, вследствие повышения давления в области зимнего сибирского антициклона, связано с усилением на Каспии зимних восточных ветров, приносящих эоловые наносы из Средней Азии. С другой стороны, всякое усиление перемещения на Каспии верхнего слоя воды в западном направлении вызывает усиление компенсационного движения глубинных вод, несущих взвешенную мусть, на восток.

Ориентировочно последняя эпоха малой карбонатности охватывает промежуток около 1000 лет, эпоха перехода была весьма краткой — около 200—300 лет. Насколько далеко вглубь прошлого уходит эпоха высокой карбонатности, на основании имеющихся данных сказать пока нельзя.

АТМОСФЕРНАЯ ПЫЛЬ НАД КАСПИЙСКИМ МОРЕМ (К ВОПРОСУ О МОРСКОМ ОСАДКООБРАЗОВАНИИ)

Совместно с М. П. Гудковым

Изв. АН СССР, серия геогр., 1954, № 4, стр. 18—28

Среди факторов образования морских донных отложений одним из важных и наименее изученных является осаждение атмосферной пыли на зеркало моря и переход ее в донные отложения. Удельный вес этого фактора неодинаков для морей различного физико-географического облика. Так, он мал для морей с высокой ролью материала, приносимого речным стоком и льдом, и повышается с уменьшением значения этих последних факторов. Особенно крупную роль он должен играть для открытых, удаленных от берегов частей Мирового океана, с очень слабым влиянием взвешенных веществ речного стока.

Вопрос об относительной роли взвеси материкового стока и атмосферной пыли в формировании аллогенной части океанских осадков все еще не разрешен с достаточной степенью надежности. Скопинцев (1946, 1947а, 1947б) указал на возможность дальнего транспорта взвеси речных вод, основываясь на своих опытах по изучению влияния коагулирующего действия морской воды на речные взвеси. С другой стороны, уже давно внимание исследователей было привлечено к выяснению роли золотого материала в формировании пелагических осадков. Очень большое значение придавали атмосферной пыли в образовании морских осадков Адден (Udden, 1894, 1898), Туле (Thoulet, 1908) и Фри (Free, 1917), расценивая их роль для открытых пространств океана выше, чем роль речных взвесей.

Расчеты Аддена показали, что способность ветра к переносу твердого материала над сушей значительно превышает таковую же способность всех рек суши. Так, по его расчетам, атмосферный перенос пыли над долиной Миссисипи в 1000 раз выше водного переноса на этой же самой площади. Принимая, что поддерживающая способность среды возрастает с шестой степенью скорости, Твенхофел (Twenhofel, 1939) указывал, что ветер должен иметь только в 3 раза большую скорость, чем вода, чтобы поддерживающая способность на единицу объема для этих двух сред была равна. О транспортирующей силе ветра см. также работу Калинске (Kalinske, 1943).

Наличие обширных пустынных песчаных областей в зонах аридного климата, высокие скорости ветра и беспрепятственность воздушной транспортировки материала, измельченного до размерности пелита и сикта, дают огромную возможность воздушного переноса материала в морском осадкообразовании. Свод-

ные данные по этому вопросу приведены Кленовой (1948), Бергом (1947), Радчевской (Radczewski, 1939) и др.

Данные по визуальным наблюдениям над осаждением атмосферной пыли на поверхности морей и океанов приводятся рядом авторов. Очень красочно описывает Дарвин (1935) выпадение атмосферной пыли в Атлантическом океане к востоку и к юго-востоку от о-вов Зеленого мыса: «...Иногда она создает до того непроницаемый мрак, что корабли не раз садились на мель. Нередко случалось, что она садилась на корабли, находившиеся на несколько сот и даже 1000 миль от африканского берега, а также в таких местах, которые удалены друг от друга на 1600 миль в долготном направлении». В другой работе он пишет: «В заключение могу заметить, что тот факт, что такие значительные количества пыли периодически переносятся ветром из года в год на такие громадные расстояния в Атлантическом океане, представляет большой интерес в том отношении, что показывает, как видимо ничтожная причина может повести к образованию обширных осадочных отложений» (Дарвин, 1936).

Наличие в осадках Атлантического океана эолового материала, принесенного из Африки, было впоследствии подтверждено исследованиями «Метеора» (Coggens, 1934). Очень многочисленны данные о проникновении североафриканской пыли в пределы Южной Европы. Имеются указания и о проникновении ее в далекие районы северо-востока Европейской части СССР (Абельс, 1905).

Нансен (1939) еще студентом наблюдал во время плавания в Гренландском море на «Викинге» в 1882 г. налеты минеральной пыли на поверхности арктических льдов. Аналогичное наблюдение в отношении наличия минеральной пыли на дрейфующих льдах морей Сибирского шельфа сделал Свердруп (1930) во время плавания «Мод». Влодавец (1936) наблюдал атмосферную пыль на поверхности льда близ о-ва Колючина в Чукотском море. Во время плавания китобойной флотилии «Слава» пылевые налеты наблюдались и на поверхности антарктических айсбергов (личное сообщение В. С. Назарова).

Далеко не только одни песчаные пустыни и степи районов аридного климата являются источником громадных иногда количеств пыли, поступающей в атмосферу и переносимой ею. Культурные почвы в районах недостаточного увлажнения также являются источником поступления нередко огромных количеств твердого материала в атмосферу. Явления выдувания почв в области нашего Юго-Востока, в США и других областях земного шара нашли отражение в обширнейшей литературе по этому вопросу (см. Берг, 1947). Весьма детально рассматривая перенос атмосферной пыли над поверхностью материков, Берг приходит к следующему конечному выводу: «Значительная часть пыли

увлекается воздушными массами в высокие слои атмосферы, до высот 7000 м и более, ...переносится на значительные расстояния и попадает в конце концов в океан» (1947, стр. 248). Берг очень верно подметил основное в миграции атмосферной пыли — океан является «ловушкой» для пыли. Адден (Udden, 1894), много занимавшийся изучением геологической роли атмосферной пыли, отметил, что количество пыли, приносимое в океан атмосферой, выше количеств взвесей, приносимых всем речным материковым стоком. Действительно, транспортные возможности атмосферы по переносу атмосферной пыли в открытые районы океана, вероятно, значительно превышают возможности переноса пелитовой фракции речного стока в океан. Основную роль в снабжении океана эоловым материалом играет, вероятно, не осаднение пыли, содержащейся в воздухе в обычных условиях, а те высокие концентрации пыли, которые создаются в атмосфере в результате сильных «песчаных» бурь («мгла» нашего Юго-Востока). Снабжение океана эоловым материалом должно протекать крайне неравномерно.

К частному случаю влияния атмосферной пыли на процесс осадкообразования в море относится выпадение атмосферной пыли на зеркало Каспийского моря. Этот частный случай тем более интересен, что в восточной части Среднего и Южного Каспия влияние материкового стока крайне незначительно, и основным фактором осадкообразования является аутигенный эоловый материал.

Для этих районов удалось установить и количественную роль эоловых осадков в процессе осадкообразования на основании косвенных данных (Бруевич, 1949а).

Тем больший интерес, конечно, представляют прямые наблюдения над эоловым переносом материала на акватории Каспия.

Первой, насколько мы знаем, работой в этом направлении были наблюдения Аполлова (1927) в северной части Каспийского моря. Не производя анализа осадков, собранных им летом 1925 г. на шаланде вблизи 12-футового рейда, он дал количественно величину эолового наноса — в нашем пересчете — 555 г/м^2 в год.

Федосов (1950) во время ледового перехода в феврале 1941 г. от района дельты Волги к п-ову Бузачи наблюдал атмосферную пыль, выпавшую на поверхность дрейфующих льдов при сильном штормовом восточно-юго-восточном ветре. По его мнению, пыль была принесена с полупустынных восточных и южных берегов Северного Каспия. Автор приводит химический и механический анализ пыли.

Николаев и Руденко (1939) наблюдали выпадение атмосферной пыли на соляную поверхность Тинакского озера (к северу от Астрахани) в сентябре 1938 г. во время продолжительной

«моряны» (юго-восточные ветры, дующие с моря). Авторы дают химический и механический анализ собранного материала, но не приводят количества материала на единицу площади.

Бруевичем (1949а) на основании химических анализов осадков Каспийского моря и Кара-Богаз-Гола были вычислены приближенно количества атмосферной пыли, выпадающие в течение года на различных станциях восточной части Каспийского моря.

При изучении эоловых осадков, выпадающих на зеркало Каспия, особый интерес представляет та очень тонкая пыль, которая иногда, при юго-восточных ветрах, заполняет обширные массы воздуха в юго-восточных районах Европейской части СССР и, в частности, в районе Каспийского моря («мгла»).

В районах дельты Волги собирание этой пыли облегчается тем, что при некоторых метеорологических условиях (очевидно, при значительном повышении влажности воздуха и уменьшении скорости ветра) пыль из мглистого воздуха начинает осаждаться на различных предметах, в частности на листьях деревьев, откуда она легко может быть собрана. Мы имели возможность произвести два сбора атмосферной пыли — 14 апреля 1950 г. и 27 апреля 1951 г.

Синоптические условия поднятия пыли в апреле 1950 г. описаны А. Д. Заморским (1952). Сбор пыли произведен М. П. Гудковым в устье Иголкинского банка в восточной части дельты Волги после сильной «моряны», достигавшей силы 8—9 баллов. «Моряна» дула 12, 13, 14 и 15 апреля. Направление ветра в течение суток менялось: с утра ветер дул с востока и к середине дня — с юго-востока. В конце дня и особенно на закате солнца воздух настолько был насыщен пылью, что солнца совершенно не было видно. Ночью ветер стихал, но пыль в воздухе по-прежнему оставалась во взвешенном состоянии: свет на улицах был матовым.

Такого количества выпавших осадков не наблюдалось на протяжении многих лет. Сбор осадков сделан 14 апреля 1950 г. с 3—4-летней ивы на острове в авандельте Иголкинского банка. Площадь острова не превышала 500 м^2 , а осадки собраны с площади 10 м^2 . Густота насаждений ивы не превышала 20—25 штук на 1 м^2 ; высота — 2,5—3 м и толщина в прикорневой части — 10—15 мм. Весь кустарник в это время был пепельно-серого цвета. Осадки были собраны путем стряхивания их с ивы на полог (бударочный парус), разостланный на земле. При этом 25—30% осадка оставалось на коре — настолько сильно было сцепление частиц пыли. Сбор происходил при штилевой погоде — рано утром. Всего собрано с 10 м^2 380 г осадка. Во многих случаях толщина осадка на коре ивы и на ветвях достигала 1,5—2 мм.

По данным Заморского (1952), «район оседания солоноватой белой пыли имел протяжение от Самарской Луки до низовьев Волги. Дальше на запад (в районе Воронежа) отмечалось только

помутнение воздуха. Наибольшее удаление пыли от возможного очага ее поднятия обычно не превышало 100—200 км, но для района Куйбышева оно достигало 400 км. Мгла же ощущаясь на расстоянии до 500—600 км от очага поднятия пыли». Бурный ветер и развитие пылевых бурь отмечались по всему северному побережью Каспийского моря от форта Шевченко до Махачкалы начиная с 4 апреля 1950 г.

В районе Астрахани в период 1—20 апреля 1950 г. ветры были только в пределах юго-восточной четверти компаса силой до 4—6 баллов. Заморский связывает происхождение пыли с поднятием ее в воздух «в районе соленых и горько-соленых озер, простирающихся на север от Каспия в условиях антициклонального ветрового поднятия пыли». Принимая во внимание, что район дельты Волги в течение первых двух декад апреля находился исключительно в области юго-восточных ветров, согласиться с таким мнением невозможно. Очевидно, источник этой «мглы» имел более отдаленное происхождение и находился, по видимому, к востоку от Каспийского моря.

Меньше данных мы имеем в отношении пыли, собранной 27 апреля 1951 г. Сбор был произведен аналогичным способом с трехлетней ивы на краю центральной части волжской дельты на морской косе «Жеребец» Белужьего банка. Пыль была принесена переменными, преимущественно восточными и юго-восточными ветрами и держалась в воздухе менее 10 дней.

20 апреля при западных и северо-западных ветрах пыль также продолжала держаться в воздухе. Солнечный свет, хотя и был рассеянным, но все же гораздо более ярким, чем в 1950 г. Золотые осадки 1950 г. были более липкими и снимались с коры с большим трудом, осадки же 1951 г. снимались с коры в виде крупинок. Эти особенности, очевидно, связаны как с различиями их химического состава, так и с условиями коагуляции этих аэрозолей в воздухе при различной влажности воздуха. Чтобы освободиться от органических включений, собранный материал просеивался в лаборатории через набор сит. В высушенном состоянии обе пробы представляют очень светлый порошок серовато-желтоватого оттенка. Просмотр под микроскопом пробы 1950 г. показал, что основную массу составляют комковатые, довольно пористые рыхлые образования, состоящие из пелитовых частиц. Часто внутри комочков обнаруживаются волокна и растительные остатки. Среди пылевой в основной массе встречаются остроугольные неправильной формы зерна кварца. Зерна кальцита были полуокатаны, и только очень небольшое число их было вполне окатанным.

Микроскопический просмотр пробы 1951 г. показал, что основную массу составляют комочки глинистого вещества. Карбонаты представлены отдельными угловатыми зернами. У мел-

кой фракции встречаются остроугольные зерна кварца, некоторые с волнистым строением. Незначительную примесь составляют обрывки волокон растений. Минералогический состав фракций крупнее 0,01 мм пробы 1950 г., по определениям С. И. Малинина, рисуется (в %) следующим образом:

Карбонаты	83	Магнетит	0,01
Кварц	11	Турмалин	0,03
Обломки кремнистой породы мелкозернистого строения (типа яшмы)	3	Углистые обломки	0,01
Биотит гидратизированный	0,3	Эпидот	0,01
Гематит	0,04	Циркон	0,01
		Рутил	0,01
		Обломки глинистых пород	2,2

Большинство обломков угловаты, некоторые слегка окатаны. Карбонат мелкозернистого строения принадлежит, несомненно, кальциту и очень интенсивно насыщает все фракции осадка. Таким образом, в крупной фракции растворимой части осадка подавляющая часть материала представлена карбонатами.

Гранулометрический состав этой пробы сбора 1950 г. следующий (данные Малинина):

Фракция, мм	Содержание, %	Фракция, мм	Содержание, %
>0,1	Нет	0,005—0,001	14,2
0,1—0,05	5,4	<0,001	39,7
0,05—0,01	13,9		
0,01—0,005	26,6	В том числе <0,01	80,7%

Как видим, в пробе 1950 г. резко преобладают пелитовые частицы размером <0,01 мм, что находится в сильном противоречии с широко распространенным мнением о гранулометрическом составе золотых материалов как осадков с преобладанием алевритовых частиц, главным образом фракции 0,01—0,05 мм.

Впрочем, Берг (1947, стр. 160), уточняя вопрос о механическом составе лёсса, ветровое происхождение которого он отрицает, указывает, что в типичных лёссах содержание фракции 0,01 мм практически колеблется в пределах от 12 до 89%.

По данным Влодавца (1936), минеральный налет на льдах Чукотского моря, наблюдавшийся им в 1932 г., имел следующий гранулометрический состав:

Фракция, мм	Содержание, %	Фракция, мм	Содержание, %	Фракция, мм	Содержание, %
1-0,5	0,005	0,05-0,02	22,12	0,002-0,001	34,14
0,5-0,2	0,015	0,02-0,01	7,24	<0,001	6,84
0,2-0,1	0,18	0,01-0,005	15,10	В том числе <0,01	64,80%
0,1-0,05	5,64	0,005-0,002	8,72		

Золотый осадок, собранный Федосовым (1950) на льдах Северного Каспия в 1941 г., имел следующий гранулометрический состав:

Фракция, мм	Содержание, %	Фракция, мм	Содержание, %
>0,1	Следы	0,01-0,001	21,7
0,1-0,05	19,6	<0,001	16,7
0,05-0,01	42,0	В том числе <0,01	38,4%

Суайнфорд и Фрей (Swineford, Freye, 1943), наблюдавшие выпадение атмосферной пыли в г. Мид в штате Канзас, дают следующий гранулометрический состав этой пыли:

Фракция, мм	Содержание, %	Фракция, мм	Содержание, %
>0,5	0,19	0,0156-0,0078	5,63
0,5-0,25	0,38	0,0078-0,0039	3,89
0,25-0,125	1,64	0,0039-0,00195	5,31
0,125-0,0625	8,45	0,00195-0,00098	2,67
0,0625-0,0312	41,75	0,00098	5,55
0,0312-0,0156	24,91	В том числе <0,015	23,05%

При громадном количестве гранулометрических анализов почв, которым приписывается с большим или меньшим основанием золотое происхождение, анализы собственно атмосферной пыли весьма немногочисленны.

Во всяком случае гранулометрический анализ бесспорно эолового материала, притом тонко диспергированного и заполнившего громадные массы атмосферы на огромном протяжении (проба 1950 г.), оказался в полном противоречии с литературными данными о гранулометрическом составе эоловых осадков. В пробе 1950 г. пелитовая фракция заняла $>80\%$, а на долю мелкого и более крупного алеврита (0,01—0,10 мм) пришлось всего $\sim 19\%$.

Минеральный осадок на льдах Северного Ледовитого океана (Влодавец) также оказался в большей части представленным не алевритом, а пелитовой фракцией.

В то же время налет пыли на льдах Северного Каспия (Федосов, 1950) оказался в преобладающей части алевритовым — фракция 0,01—0,10 мм составляла в нем $\sim 62\%$. Судя по карбонатности, этот осадок был принесен с близкого расстояния — с восточных и южных берегов Северного Каспия, весьма богатых карбонатами (карбонатные псевдопески). Интересна и микроскопическая картина осадков. Зерна кварца в резко подавляющей части остроугольны и неокатаны, в то время как более мягкий кальцит представлен в значительной степени полуокатанными зернами и в редких случаях — вполне окатанными. Таким образом, материал осадка подвергался сравнительно слабому механическому воздействию.

Можно предполагать, что эоловый материал, переносимый на сравнительно близкие расстояния при ветрах местного значения, представлен преимущественно алевритом, а при еще более ограниченном переносе и песчаным материалом. На дальние же расстояния в атмосферных процессах большого масштаба переносится преимущественно пелитовый эоловый материал. Таким образом, гранулометрический состав сам по себе, в отрыве от условий переноса, еще не является абсолютным руководящим признаком происхождения переносного материала. Во всяком случае гранулометрический состав вообще не может являться индексом для различия эолового и флювиогенного материала.

Химический состав проб атмосферной пыли представлен в таблице. Несомненно, интересно сравнение химического состава эолового материала со средним составом земной коры. Так как обе пробы карбонатны и содержат растворимые соли, то прямое сравнение их состава со средним составом земной коры невозможно. Для осуществления такого сравнения нами в соответствующих графах таблицы дан средний состав земной коры по Кларку, приведенный к содержанию SiO_2 в каждой из наших проб.

Особенно интересен состав осадков 1950 г., разнесенных атмосферой на громадной площади. В анализе 1950 г. обращает внимание очень высокое содержание сульфатов натрия и в меньшей степени карбонатов кальция и отчасти магния. Пересчет

Химический анализ атмосферной пыли (%), собранной в дельте Волги
14 апреля 1950 г. и 27 апреля 1951 г. (в пересчете на высушенную
при 105° С навеску), в сравнении со средним составом земной коры

	1950 г.		1951 г.		
	пыль	А	пыль	Б	В
Гигроскопическая вода	1,92	—	4,74	—	—
Потеря при прокаливании при 900° С	11,20	—	21,34	—	—
в том числе CO ₂ карбонатов	6,40	—	12,85	—	—
SiO ₂	15,82	15,82	32,77	32,77	59,17
Fe ₂ O ₃	2,19	1,92	3,22	4,00	7,23
Al ₂ O ₃	3,83	4,09	8,12	8,45	15,34
TiO ₂	0,02	0,27	0,04	0,56	1,04
MnO	0,02	0,03	0,09	0,06	0,12
CaO	8,26	1,36	12,8	2,84	5,10
MgO	2,77	0,92	5,62	1,93	3,45
K ₂ O	1,04	0,99	1,81	1,72	3,10
Na ₂ O	21,08	0,99	1,44	2,05	3,72
SO ₄	29,78	0,05	10,14	0,10	0,18
P _{общ}	0,04	0,03	0,10	0,07	0,12
Cl	1,67	0,01	0,21	0,03	0,05
Органический углерод	0,95	—	2,15	—	—
Органическое вещество (по углероду)	1,64	—	3,71	—	—
Общий азот (по Кьельдалю)	0,12	—	—	—	—
Сухой остаток водной вы- тяжки	55,41	—	10,93	—	—
pH водной суспензии	9,3	—	—	—	—

Примечание. А — средний состав земной коры по Кларку, приведенный к содержанию кремнекислоты в анализе 1950 г. Б — то же, приведенное к анализу 1951 г. В — средний состав земной коры по Кларку, пересчитанный нами для сравнения с анализами атмосферной пыли из элементарной формы в форму окислов.

результатов анализа показал, что в пробе сверх обычного силикатного материала содержалось 14,2% карбонатов и 46,1% растворимых солей, а именно:

Карбонат кальция	12,3	}	14,2
Карбонат магния	1,86		
Сернокислый натрий	40,70	}	46,1
Сернокислый магний	2,76		
Хлористый натрий	2,65		

Всего 60,3

Этот необычайный осадок почти наполовину состоял из сульфатов натрия и отчасти магния.

Анализ осадков 1951 г. показал, что содержание значительных количеств растворимых сульфатов в золовых осадках над Каспием отнюдь не такое уже исключительно редкое явление.

Таким образом, вместе с атмосферной пылью переносятся и большие количества растворимых солей — сверх того количества растворимых солей, которые поступают в воздух при испарении брызг морской воды (Блинов, 1950).

Особого внимания заслуживает рассмотрение карбонатности золового наноса в Каспийском море. Если пересчитаем содержание CO_2 в осадках 1950 и 1951 гг. на CaCO_3 , как это делалось в ряде других исследований, и приведем карбонатность к материалу, лишенному растворимых солей, то карбонатность осадков 1950 г. будет равна 26,8 и 32,9% в осадках 1951 г.

Основываясь на средней карбонатности суглинков Голодной степи и песков Каракумов, Бруевич (1949а) принял среднюю многолетнюю карбонатность золового материала, выпадающего в Среднем и Южном Каспии, равной 16,5% CaCO_3 .

Карбонатность золового осадка на льдах Северного Каспия (Федосов, 1950), принесенного с близлежащих восточных и южных берегов Северного Каспия, была равна 38,2% CaCO_3 . К сожалению, нам неизвестна общая карбонатность золового наноса на поверхность Тинакского озера близ Астрахани (Николаев, Руденко, 1939). Карбонатность же фракции 0,001 мм равна 12,0% в пересчете на CaCO_3 . Общая карбонатность, по-видимому, выше этой величины, так как высокодисперсная фракция осадков этого района обогащена главным образом глинистым материалом. Таким образом, данные по карбонатности золовых осадков в районе Северного Каспия указывают на сравнительно высокую их карбонатность.

Для сравнения приведем данные по карбонатности пыли, собиравшейся над Атлантическим океаном. Корренс (Correns, 1937) дает минералогический состав 6 проб атмосферной пыли, выпадавшей в Атлантическом океане в 30-х годах между $15^{\circ}36'$ с. ш. и $27^{\circ}40'$ с. ш. и между $14^{\circ}57'$ з. д. и $17^{\circ}39'$ з. д. Содержание карбоната кальция колеблется от 25 до 40%, т. е. было близким к карбонатности наших проб 1950 и 1951 гг., считая и материал, лишенный растворимых солей.

В заключение приведем некоторые соображения относительно количества атмосферной пыли, выпадавшей в дельте Волги в 1950 и 1951 гг. С 1 м^2 площади ивняка было собрано пыли в 1950 г. 34,6 г., в 1951 г. — 9,3 г. Считая, что это количество составляет ~30% от всей осевшей пыли, получаем общее количество пыли в 1950 г. ~115 г/м², в 1951 г. ~31 г/м² и в пересчете на бессолевого состав в 1950 г. 56 г/м², в 1951 г. 27 г/м². Ко-

личество выпавших карбонатов в пересчете CO_2 на CaCO_3 составило в апреле 1950 г. $\sim 17 \text{ г/м}^2$, в апреле 1951 г. $\sim 9,1 \text{ г/м}^2$.

Насколько велико это количество, показывает сравнение с количеством осадков, в среднем ежегодно выпадающим в пределах Северного Каспия по данным Бруевича (1949а). Среднее количество эолового карбоната кальция, ежегодно выпадающее в заливе Кайдак, составляло на большинстве станций 60—135 $\text{г CaCO}_3/\text{м}^2$; то же в Тюб-Караганском заливе Северного Каспия — 35—135 г/м^2 .

Общее ежегодное количество осадков, выпадающих в Каспийском море, составляло: для всего залива Кайдак в среднем 1090 г/м^2 , в Тюб-Караганском заливе 450—1230 г , в открытой части Северного Каспия, несомненно, значительно меньше, чем в заливах, в восточной части Среднего Каспия на большинстве станций 200—450 г/м^2 .

Среднее количество карбоната кальция, осаждающееся на 1 м^2 в год для всего Каспийского моря (при стоке воды в Кара-Богаз-Гол $\sim 11 \text{ км}^3$ в год), в целом составляло около 82 г/м^2 .

Глубоководный ил Черного моря, по данным Архангельского и Страхова (1938), образуется, согласно нашему пересчету, со скоростью $\sim 190 \text{ г}$ сухого материала на 1 м^2 в год (Бруевич, 1949а). Скорость выпадения аллогенного материала (атмосферная пыль, вулканический пепел и бескарбонатный терригенный материал) в открытых глубоководных районах Мирового океана (пелагические осадки) по расчетам Бруевича (1949б) составляет 2,5 г/м^2 в год.

Таким образом, как видим, роль атмосферной пыли, время от времени поднимаемой в воздух сильными ветрами, весьма велика. В апреле 1950 г. державшаяся в районе Астрахани в течение нескольких дней мгла дала осадок бессолевого материала весом 56 г/м^2 . Это составляет 30% от количества твердого бессолевого материала, осаждающегося в течение года в центральных частях Черного моря, и более чем 20-кратное количество по отношению к материалу, осаждающемуся в течение года в открытых центральных частях Мирового океана.

ЛИТЕРАТУРА

- Абельс Г. Ф. 1905. О выпадении африканской пыли в Пермской губернии 12 марта 1901 г.— Зап. Уральского о-ва любит. естествозн., т. 25.
- Аполлов В. А. 1927. Влияние эоловой аккумуляции на обмеление Северной части Каспийского моря.— Изв. Центр. гидромет. бюро, вып. 7. М., Изд. Центр. упр. единой гидрометслужбы СССР.
- Архангельский А. Д., Страхов Н. М. 1938. Геологическое строение и история развития Черного моря. М.— Л., Изд-во АН СССР.
- Берг Л. С. 1947. Климат и жизнь, изд. 2. М., Географгиз.
- Блинов Л. К. 1950. О поступлении морских солей в атмосферу и о значении

- ветра в солевом балансе Каспийского моря.— Труды Гос. океанограф. ин-та, вып. 15 (27).
- Блинов Л. К.* 1951. О влиянии моря на засоление почв и вод суши.— Вопросы географии, сб. 26. М., Географгиз.
- Бруевич С. В.* 1949а. Скорость образования донных отложений на Каспийском море.— Изв. АН СССР, серия геогр. и геофиз., т. 13, № 1.
- Бруевич С. В.* 1949б. Скорость образования донных отложений в Мировом океане.— Труды Ин-та океанологии АН СССР, т. 3.
- Бруевич С. В., Виноградова Е. Г.* 1949. Осадкообразование в Каспийском море.— Труды Ин-та океанологии АН СССР, т. 3.
- Влодавец В. И.* 1936. Заметка о навешном минеральном осадке на льдах.— Труды Арктического ин-та, т. 33.
- Дарвин Ч.* 1935. Путешествие натуралиста вокруг света. М.— Л., Изд-во биологич. и медицинской лит-ры.
- Дарвин Ч.* 1936. Сообщение о пыли, которая часто падает на суда в Атлантическом океане.— Соч., т. 2. М.— Л., Изд-во биологич. и мед. лит-ры.
- Заморский А. Д.* 1952. Осаждение солевой пыли.— Метеорология и гидрология, № 9.
- Кленова М. В.* 1948. Геология моря. М., Учпедгиз.
- Нансен Ф.* 1939. Среди тюленей и белых медведей. Л., Изд-во Главсевморпути.
- Николаев В. И., Руденко Е. И.* 1939. Адсорбционные свойства пылевых частиц, приносимых ветром в соляные озера и входящих в состав илов.— Докл. АН СССР, т. 25, № 7.
- Свердруп Х. П.* 1930. Плавание на судне «Мод» в водах моря Лаптевых и Восточно-Сибирского моря.— Материалы комиссии по изучению Якутской АССР, вып. 30, Л., Изд-во АН СССР.
- Скопинцев Б. А.* 1946. О коагуляции терригенных взвешенных частиц речного стока в морской воде.— Изв. АН СССР, сер. геогр. и геофиз., т. 10, № 4.
- Скопинцев Б. А.* 1947а. Об осаждении паводочных взвесей р. Волги в морской воде.— Метеорология и гидрология, № 1.
- Скопинцев Б. А.* 1947б. О коагуляции гумусовых веществ речного стока в морской воде.— Изв. АН СССР, серия геогр. и геофиз., т. 11, № 1.
- Федосов М. В.* 1950. Эоловая аккумуляция на Северном Каспии.— Докл. АН СССР, т. 75, № 6.
- Correns C. W.* 1934. Woraus besteht der Tiefseeboden.— In: Tiefseebuch. Inst. Meereskunde. Berlin.
- Correns C. W.* 1937. Die Sediment des Äquatorialen atlantischen Ozeans.— In: Wissenschaftliche Ergebnisse der deutschen atlantischen Expedition auf dem Forschungs- und Vermessungsschiff Meteor, Bd 3, T. 3. Berlin — Leipzig.
- Free E. E.* 1917. The movement of soil material by the wind.— Bull. U. S. Dept. Agric. Bur. Soils, N 68.
- Kalinske A. A.* 1943. Turbulence and the transition of sand and silt by wind.— Ann. N. Y. Acad. Sci., v. 44, N 1.
- Radczewski O. E.* 1939. Eolian deposits in marine sediments. Recent marine sediments. P. D. Trask (Ed.). London.
- Swineford A., Frye J.* 1943. A mechanical analysis of wind blown dust.— Amer. Scientist, v. 243, N 5.
- Thoulet J.* 1908а. Origine éolienne des minéraux fins contenus dans les fonds marine.— C. r. Acad. sci., t. 146.
- Thoulet J.* 1908b. De l'influence du vent dans le remplissage du lit de l'océan.— C. r. Acad. sci., t. 146.
- Twenhofel W. H.* 1939. Principles of sedimentation. New York — London.
- Udden J. A.* 1894. Erosion, transportation and sedimentation by the atmosphere.— J. Geol., v. 2.
- Udden J. A.* 1898. The mechanical composition of wind blown deposits.— Augustiana Library Publ., N 1.

VI. ГИДРОХИМИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СОСТАВЛЯЮЩИЕ ХИМИЧЕСКОГО БАЛАНСА

ХИМИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ВОД ИНДИЙСКОГО И ТИХОГО ОКЕАНОВ И АНТАРКТИЧЕСКОГО РАЙОНА

Совместно с В. Н. Иваненковым, А. Н. Богоявленским,
А. Н. Гусаровой, В. А. Конновым, В. В. Сапожниковым, А. М. Черняковой
Второй Международный океанографический конгресс.
Тезисы докладов. М., «Наука», 1966, стр. 65—67

Гидрохимические исследования океанов, проведенные в последние десятилетия, позволили выявить во всех климатических зонах океанов главные черты распределения по вертикали и площади растворенного кислорода, биогенных элементов (соединений азота, кремния, фосфора), активной реакции, щелочного резерва, части микроэлементов, взвешенного и растворенного органического вещества¹. Для некоторых районов океанов и морей имеется представление о суточной, сезонной и многолетней изменчивости содержания химических элементов и скорости биохимических процессов. Выявлена качественная зависимость между изменением концентрации химических элементов и факторами, управляющими этой изменчивостью.

Несмотря на большую временную изменчивость и большие различия содержания химических элементов по площади океана, можно выделить наиболее общую особенность химического строения вод океана — трехслойную химическую структуру для большинства районов океана. В верхнем слое — в поверхностных водах — находятся максимальные концентрации кислорода, максимальные величины рН и минимальные величины биогенных элементов, растворенной CO_2 и щелочного резерва. В промежуточном слое — в подповерхностных и промежуточных водах, а в Антарктике в глубинных водах — располагаются минимальные концентрации кислорода, минимальные величины рН, максимальные концентрации растворенного неорганического фосфора, нитратов и растворенной CO_2 . В нижнем слое — в глубинных и придонных водах, а в Антарктике в придонных водах концентрации кислорода, кремниевой кислоты, величины рН и щелочного ре-

¹ См. работы Богоявленского (1963, 1966); Гусаровой (1966); Гусаровой, Иваненкова, Коннова, Сапожникова, Черняковой (1966); Иваненкова (1966); Иваненкова, Губина (1960); Коннова (1966); Сапожникова (1966); Скопинцева (1966); Скопинцева, Тимофеевой (1961); Стариковой (1966); Черняковой (1966). — *Прим. ред.*

зерва возрастают ко дну, а концентрации фосфатов и нитратов уменьшаются или остаются такими же, как и в промежуточном слое.

В тех районах океана, куда поступают промежуточные воды субантарктического, субарктического или субтропического происхождения, обогащенные кислородом и обедненные биогенными элементами и растворенной CO_2 , образуется промежуточный максимум кислорода и рН, промежуточный минимум концентраций биогенных элементов или крайне малые величины вертикальных градиентов концентраций биогенных элементов.

Химические структуры различаются по концентрациям химических элементов в слоях, по глубине положения границ слоев, по величине вертикальных градиентов на границах раздела между слоями.

По химической структуре океаны можно подразделить на крупные химико-океанографические районы: антарктический, субантарктический, южный субтропический, южный тропический, экваториальный, северный тропический, северный субтропический, субарктический и арктический. В Индийском океане, из-за его географического положения, последние два района отсутствуют. Во всех океанах восточные части указанных выше районов существенно отличаются по своей структуре от западных частей, за исключением кольца антарктических и субантарктических вод. Химико-океанографические районы, выделенные по вертикальным химическим структурам вод, отделяются друг от друга мощными постоянно существующими зонами конвергенции и дивергенции.

Каждый слой любой химической структуры во всех химико-океанографических районах океанов подвержен изменчивости под влиянием меняющихся в течение суток, сезонов и ряда лет физических и биологических условий. К сожалению, суточных и многосуточных станций, сезонных и многолетних съемок какого-либо района открытого океана выполнено очень мало, а их химические материалы не всегда надежны по ряду причин.

Изменчивость в концентрации кислорода, биогенных элементов и величин рН под влиянием суточного биологического цикла захватывает только слой фотосинтеза. Она заметна только в высокопродуктивных районах океана. Суточные колебания содержания химических элементов под влиянием внутренних волн заметны до самых больших глубин, до которых производили суточные и многосуточные наблюдения (до 1000—2000 м). По-видимому, она есть и на больших глубинах.

Сезонная изменчивость концентрации химических элементов, вызываемая сезонной сменой физических и биологических условий, максимальна в высоких и умеренных широтах, где она проникает до 500—1000 м. В низких широтах, в частности в

восточной части экваториальной и северотропической зоне Индийского океана, где наблюдается коренная смена динамических условий под влиянием смены муссонов, сезонные изменения концентрации химических элементов захватывают слой от поверхности до 1500 м.

Наблюдающаяся большая изменчивость содержания некоторых химических элементов в глубинных водах (глубже 2000 м) вероятнее всего является фиктивной и отражает допускаяемые в разных экспедициях случайные и систематические ошибки.

Важнейшими задачами гидрохимических исследований Тихого и Индийского океанов с их антарктической зоной становятся: а) повышение точности и достоверности химических данных, без чего невозможно решение любых задач и особенно вопросов изменчивости; б) проведение длительных и всесторонних исследований в узловых районах океанов и на полигонах для изучения химических процессов, баланса и прогноза гидрохимического режима.

ЛИТЕРАТУРА

- Богоявленский А. Н. 1963. Распределение кислорода в водах Южного океана.— Океанология, т. 3, вып. 2.
- Богоявленский А. Н. 1966. Распределение и миграция растворенной кремниевой кислоты в океанах.— В кн.: Геохимия кремнезема. М., «Наука».
- Гусарова А. Н. 1966. Кремний.— В кн.: Химия Тихого океана, ч. 1, гл. 7. М., «Наука».
- Гусарова А. Н., Иваненков В. Н., Коннов В. А., Сапожников В. В., Чернякова А. М. 1966. Основные закономерности распределения химических элементов в водах Тихого океана.— В кн.: Химия Тихого океана, ч. 1, гл. 8. М., «Наука».
- Иваненков В. Н. 1966. Карбонатная система.— В кн.: Химия Тихого океана, ч. 1, гл. 3. М., «Наука».
- Иваненков В. Н., Губин Ф. А. 1960. Водные массы и гидрохимия западной и южной частей Индийского океана.— Труды Морского гидрофизич. ин-та, т. 22.
- Коннов В. А. 1966. Азот и его формы.— В кн.: Химия Тихого океана, ч. 1, гл. 6. М., «Наука».
- Сапожников В. В. 1966. Неорганический фосфор.— В кн.: Химия Тихого океана, ч. 1, гл. 5. М., «Наука».
- Скопинцев Б. А. 1966. Некоторые соображения о распределении и состоянии органического вещества в водах океана.— Океанология, т. 6, вып. 3.
- Скопинцев Б. А., Тимофеева С. Н. 1961. Содержание органического вещества в водах Балтийского и Северного морей, в субтропической и тропической областях северной части Атлантического океана.— Труды Морского гидрофизич. ин-та, т. 22.
- Старикова Н. Д. 1966. Растворенное органическое вещество.— В кн.: Химия Тихого океана, ч. 1, гл. 10. М., «Наука».
- Чернякова А. М. 1966. Растворенный кислород.— В кн.: Химия Тихого океана, ч. 1, гл. 4. М., «Наука».

О БАЛАНСЕ БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В КАСПИЙСКОМ МОРЕ

Сб. «Элементы химического баланса Каспийского моря».
Труды по комплексному изучению Каспийского моря,
вып. 14. М., Изд-во АН СССР, 1941, стр. 66—75

Химический баланс такого замкнутого водоема, как Каспийское море, может быть сведен к внешнему и внутреннему балансу. К внешнему относится получение вещества извне с речным и подземным стоком, с атмосферными осадками, из газов атмосферы и из донных отложений и отдача в атмосферу и в донные отложения. Некоторые стороны этого баланса в Каспийском море уже становятся известными.

Наличие внутреннего баланса в Каспийском море основывается на существовании отдельных водных масс, расположенных как в горизонтальном, так и в вертикальном направлениях. Первые — это водные массы отдельных морфологических частей Каспия — мелководного Северного и двух глубоководных — Среднего и Южного, разделенных Апшеронским порогом. Обмен вещества в этих водных массах горизонтального деления осуществляется путем постоянных и дрейфовых течений. Обмен вещества между водными массами вертикального деления — верхней зоной обеднения биогенными элементами и нижней зоной аккумуляции биогенных элементов — совершается главным образом за счет турбулентного перемешивания и отчасти за счет ветрового. Обмен вещества внутри самой зоны обеднения совершается за счет ветрового перемешивания и вертикальной циркуляции температурного происхождения, имеющей годовой цикл.

В пределах зоны обеднения сезонное перемешивание за счет зимнего охлаждения, происходящее ежегодно и достаточно интенсивно, тем не менее не является способом вовлечения в верхние слои биогенных элементов из расположенной ниже зоны аккумуляции. В этом отношении большой интерес для нас представляет более медленное турбулентное перемешивание на границе зоны обеднения и зоны аккумуляции, являющееся основным источником химического обмена между этими двумя зонами. Именно этот обмен обуславливает возможность жизни в обеих этих зонах вследствие подачи питательных солей из зоны аккумуляции в зону обеднения и растворенного кислорода из зоны обеднения в верхнюю половину зоны аккумуляции.

Работы Штокмана по выведению коэффициента турбулентного перемешивания для глубоководных частей моря дают первую возможность подойти к количественному выяснению хими-

ческого обмена между структурными зонами Каспийского моря¹.

Элементы внешнего баланса биогенных элементов в море.
Для подведения полного баланса мы располагаем пока лишь данными по речному стоку, и то лишь в начальной стадии собирания этих материалов. Баланс кальция и магния в Каспийском море, по крайней мере в общих чертах, известен нам значительно лучше. Данные эти обработаны в специальной статье (Бруевич, Белёв, 1941). Что касается содержания биогенных элементов, прежде всего азота и фосфора, в донных отложениях Каспия, то данные эти пока крайне незначительны и не позволяют еще перейти к вопросу о балансе биогенных элементов в водоеме. Для предварительной характеристики внешнего баланса биогенных элементов в Каспии мы можем привести сравнительные данные по ежегодному приносу биогенных элементов Волгой и атмосферными осадками и по содержанию их в растворенном состоянии в воде всего моря. Как видно из таблицы, запасы биогенных элементов, имеющих во всем море, в сотни раз превышают годичный приход биогенных элементов с волжским стоком. На долю последнего, можно полагать, приходится около $\frac{4}{5}$ всего ежегодного прихода биогенных элементов с речным стоком в Каспий. Однако, как известно, лишь биогенные элементы верхнего 100-метрового слоя принимают непосредственное участие в созидании нового органического вещества, и в нем лишь верхний, 50-метровый, слой является ареной, где создается почти все первичное живое вещество моря. С другой стороны, из всех районов Каспийского моря особой биологической продуктивностью выделяется Северный Каспий, который дает больше половины всей добычи рыбы в море. Количество биогенных элементов, содержащихся в водах Северного Каспия, как видим из таблицы, близко подходит к ежегодному приносу биогенных элементов с волжским стоком.

Хотя, как мы знаем, высокие количества биогенных элементов, вносимые реками, и не разносятся по морю равномерно с водным стоком, а потребляются в подавляющей части фитопланктоном, усиленно развивающимся на стыке опресненных и морских вод, тем не менее влияние волжского стока на баланс биогенных элементов должно играть громадную роль.

¹ См. по этому вопросу работу Штокмана (1940) «О турбулентном обмене в средней и южной части Каспийского моря». Согласно его данным, коэффициент турбулентной температуропроводности в центральной части южного Каспия составляет для слоя 0—50 м 0,88 и для слоя 50—100 м в среднем 2,55 единиц CGS. Большой коэффициент в слое 50—100 м связан с наличием резкого изменения плотностей в верхнем слое, тормозящего обмен в вертикальном направлении. Для слоя 400—700 м в Среднем Каспии Штокман дает коэффициент 0,3 CGS.

В согласии с известными уже данными из таблицы видим, что скорее всего в Северном Каспии потребляются минеральный фосфор, нитриты и кремний. Медленнее потребляется аммиачный азот и больше всего накапливается органический азот. В противоречии со сложившимися представлениями находится лишь отсутствие накопления органического фосфора в Северном Каспии. Возможно, что низкие величины, принятые нами для содержания органического фосфора в Северном Каспии, основаны на недостаточном аналитическом материале.

Содержание биогенных элементов в верхнем 50-метровом слое всего Каспия в несколько раз, а для аммиачного азота в 42 раза превышает содержание его в волжском стоке.

Общий запас биогенных элементов во всем море, в подавляющей части сконцентрированный в зоне аккумуляции, играет лишь роль трудно доступного и очень мало используемого резерва биогенных элементов. Для фосфатов и нитратов количество их в зоне аккумуляции в десятки раз превосходит количество их в верхних 50 м.

Известный интерес представляет выяснение роли азотистых соединений, приносимых с атмосферными осадками, по сравнению с теми азотистыми соединениями, которые приносятся с речным стоком. За отсутствием данных по химическому составу атмосферных вод в районе Каспия мы, в целях ориентировки в этом вопросе, приняли средние величины по литературным данным: для аммиачного азота 0,4 мг/л, для нитратного азота 0,2 мг/л и для хлоридов 2 мг Cl/л. Истинное содержание их в каспийских метеорных осадках может обнаружить очень сильное отклонение от принятых нами величин вследствие колебаний химического состава дождя и снега. Данные по азоту приближаются скорее к низшим величинам, чем к высшим из известных в литературе. Количество атмосферных осадков принято по Брегману и Михалевскому равным в среднем 86,7 км³ в год (200 мм на зеркало Каспия).

Вычисленное таким образом количество нитратов, ежегодно вносимых в Каспийское море с атмосферными осадками, превышает количество, внесенное Волгой в 1937 г., приблизительно в 1,6 раза, а для аммиачного азота почти в 3 раза. Для одного лишь Северного Каспия, площадь которого составляет 27,7% от всей акватории моря, осадки дают количество аммиачного азота, почти равное количеству их в речном стоке, а для нитратов — несколько менее половины содержания в волжском стоке. Таким образом, азот, приносимый атмосферными осадками, играет в азотном балансе Северного Каспия весьма крупную роль. Как известно, количество азота, выпадающее на площадь культурных земель, играет также существенную роль в химическом балансе почв.

**Приход биогенных элементов в Каспийское море с речным стоком
и атмосферными осадками и содержание их в море (в тыс. т)**

Элементы	Приход в год		Содержание			
	с волк- ским стоком *1	с атмо- сферными осадка- ми *2	Северный Каспий	все море		в живом веще- стве
				0—50 м	до дна	
Фосфор						
растворенный	6,4	—	6,7 *5	46 *5	2 100	—
минеральный						
растворенный	(6,1?)	—	(4,2) *5	(370) *8	2 000 *9	—
органический						
суммарный	—	—	(11)	(420)	(4 100)	83
Кремний						
растворенный	600	—	(700)	5200	93 000	—
коллоидный	—	—	—	—	24 000 *10	—
Азот						
нитратный	10,6	17 *3	(?) *6	(100)	6 200	—
аммонийный	12	35 *4	28 *7	(500)	3 000 *7	—
органический	52	—	350 *10	(6000) *10	240 000 *10	—
детритный	(118)	—	—	—	—	—
суммарный	192,6	—	(385)	(6600)	(50 000)	810
Органическое ве- щество						
взвешенное	1500	—	—	—	—	—
растворенное	(5600)	—	—	—	—	—
суммарное	7100	—	—	—	1 200 000 *11	840

*1 За 1937 г.

*2 Принято, по Г. Р. Брегману и А. И. Михалевскому, среднее количество атмо-
сферных осадков 200 мм, или 86,7 км³, на все зеркало моря.

*3 Принято среднее содержание нитратного азота 0,2 мг/л.

*4 Принято среднее количество аммиачного азота 0,4 мг/л.

*5 Для зимы 1934 г.

*6 Крайне ориентировочная величина. Цифры варьируют в очень больших пределах.

*7 Принято среднее содержание аммиачного азота ~ 40 мг N/м³.*8 Зима 1934 г. Среднее содержание органического фосфора в Среднем и Южном
Каспии для слоя 0—25 м ~ 30 мг P/м³, по Е. Г. Виноградовой (кроме самой юж-
ной части Южного Каспия).*9 Принято, по предварительным данным Е. Г. Виноградовой, среднее содержание
органического фосфора во всем море ~ 25 мг P/м³.*10 Принято, согласно данным, которые можно получить из наблюдений Я. К. Голлоло-
бова в Каспийском море, что коллоидная кремниевая кислота в среднем из 23 опреде-
лений составляет 25,5% от растворенной. Количество органического азота, со-
гласно данным В. Г. Дацко для Среднего и Южного Каспия и данным С. В. Бруевича

Говоря о соотношении между приходом азота с атмосферными осадками и приходом его с речным стоком, можно вкратце остановиться и на роли атмосферных осадков в происхождении некоторых химических элементов речного стока. Если предположить, что нитраты, аммиачные соли и хлориды, содержащиеся в волжском стоке, приходят только за счет атмосферных осадков, то содержание их в момент выпадения на землю было бы равно содержанию в волжском стоке, умноженному на коэффициент стока (0,416 для Волги). Сравнение вычисленного таким образом количества азота и хлора с их количеством, содержащимся в атмосферных осадках, показывает, сколько вещества было внесено почвой или аккумуляровано в почве или материковых водоемах. Как видим из данных, приведенных ниже, атмосферные осадки дают количество хлоридов, примерно равное тому, которое вода получает в почве и вследствие деятельности человека:

	Cl, мг/л	NNO ₃ , мг/л	NNH ₄ , мг/л
Среднее содержание в волжском стоке (за 1937 г.)	10,86	0,071	0,079
То же количество, умноженное на коэффициент стока р. Волги 0,416	4,5	0,030	0,033
Среднее возможное содержание в атмосферных осадках	2	0,200	0,400

Количество же азота, аммиака и нитратов не только не возрастает, но значительно уменьшается, т. е. аккумуляруется в почве и в илах материковых водоемов сверх того количества, которое образуется при фиксации атмосферного азота.

Общие черты внешнего баланса биогенных элементов Каспия могут быть сведены вкратце к следующему. Основными поставщиками азота в Каспий являются речной сток и атмосферные осадки. Общее количество азота растворенных и взвешенных веществ годовичного речного стока выше, чем количество их в годовичных атмосферных осадках, но содержание наиболее ценных

и М. В. Федосова для Северного Каспия (удвоенное содержание альбуминоидного азота), принято равным 0,5 мг N/л.

*¹¹ Среднее количество органического вещества в Каспийском море, согласно Дацко, 15,1 мг/л. Последующие определения органического вещества в водах Каспийского моря дали среднюю величину растворенного органического углерода 6 мг C/л или ~12 мг растворенного органического вещества в 1 л. В пересчете на объем всего моря количество растворенного органического вещества составит 1 млрд. т (Дацко В. Г. 1959 г. Органическое вещество в водах южных морей СССР. М., Изд-во АН СССР).— Прим. ред.

видов азота — растворенных нитратов и аммиачных солей — в атмосферных осадках больше, чем в речном стоке. Основным поставщиком прочих главнейших биогенных элементов — фосфора, кремния, железа, алюминия и др. — является речной сток. Содержание основных биогенных элементов — азота и фосфора — в глубинных водах Каспия гораздо ниже, чем в родственном Каспию Черном море. Так, содержание аммиачного азота в глубинных водах Каспия ниже 100 мг/м^3 , в Черном море, по Чигирину, — в среднем 1262 мг/м^3 . Содержание фосфатного фосфора в Каспии не выше 80 мг/м^3 , в Черном море, по Чигирину, — 273 мг/м^3 . Казалось бы, это различие можно объяснить тем, что Каспийское море в отношении накопления биогенных элементов «моложе» современного Черного моря. Однако для этого утверждения нет основания, и причина этого различия между обоими морями заключается в гораздо более быстром обороте глубинных и поверхностных вод Каспия по сравнению с Черным морем.

Если опираться на данные по волжскому биогенному стоку в Каспий за 1937 г. и считать, что он составляет $\frac{2}{5}$ всего биогенного речного стока, то все запасы растворенных азотистых соединений отвечают приносу реками и атмосферными осадками за 340 лет ($\text{NO}_3 + \text{NH}_4 +$ азот органических растворенных веществ). Запасы фосфора минерального и органического отвечают приносу реками за 240 лет (растворенные соединения фосфора). Таким образом, считая, что Каспий в виде самостоятельного отчлененного водоема существует около 13 000 лет, приходим к выводу, что отсутствие дальнейшего повышения содержания фосфора и азота в море объясняется не «молодостью» водоема, а является следствием уже давно достигнутого подвижного равновесия в отношении прихода-расхода биогенных элементов. Это положение могло бы быть подтверждено прямым анализом донных осадков Каспия на основные биогенные элементы совместно с кальцием и магнием, судьба которых в Каспии нам известна лучше.

Вывод об отсутствии дальнейшего роста содержания биогенных элементов в глубинных водах Каспия, основанный на соотношении между приносом биогенных элементов речным стоком и общим запасом их в морской воде, находится в полном соответствии и с тем, что нам известно о динамике водных масс в море. Наличие растворенного кислорода в области наибольших глубин до дна или почти до самого дна указывает на то, что вся водная масса Каспия до максимальных глубин находится в состоянии медленной циркуляции. В этих условиях высокая концентрация биогенных элементов на больших глубинах не связана неразрывно с данными водными массами, а является лишь качеством, свойственным данной глубине, и обуславливается процессами подвижного равновесия на данной глубине.

Так обстоит дело со всем морем в целом, и тем более такое положение — динамическое равновесие — должно иметь место на Северном Каспии, мелководном водоеме, где процессы равновесия достигаются гораздо быстрее. Следует, однако, иметь в виду, что динамическое равновесие в отношении прихода-расхода биогенных элементов является лишь некоторой воображаемой точкой равновесия, около которой в обе стороны происходят фактические изменения химического прихода-расхода. Пульсации в величине волжского стока и выпадения атмосферных осадков, изменения в напоре среднекаспийских вод и колебания уровня моря определяют степень отклонения от среднего равновесия и наступления нового равновесия. Примеры такого резко выраженного отклонения от средних условий мы имеем как раз в последние годы, когда падение уровня моря обусловило сильное увеличение концентрации биогенных элементов в Северном Каспии. В приходе-расходе биогенных элементов в Северном Каспии нам еще очень неясна судьба азота и фосфора детрита и растворенных органических веществ и мобильность этих видов запаса биогенных элементов после оседания детрита и перехода в донные отложения. По-видимому, все же судьба волжских взвешенных веществ близка к судьбе детрита, образовавшегося на стыке опресненных и морских вод и образующегося при отмирании энергично развивающегося здесь фитопланктона. Разница в судьбе этих групп взвешенных веществ отчасти сводится к различным районам оседания, отчасти же, и главным образом, зависит от их различного химического облика. В волжских взвешенных веществах много минерального фосфора, органическое же вещество его должно быть более старым и, следовательно, более устойчивым в отношении отдачи фосфора и азота в раствор; детрит, образовавшийся в море, «моложе» и должен гораздо легче отдавать фосфаты и аммиак. Эта последующая медленная отдача биогенных элементов донных отложений движущимся над грунтом водным массам, как можно предполагать, является основным путем транспортирования биогенных элементов из Северного Каспия в Средний.

В отношении элементов **внутреннего баланса** биогенных элементов мы можем ограничиться здесь лишь немногими соображениями.

Внутренний баланс вещества в Каспийском море в наиболее важной для общего обмена части осуществляется главным образом путем турбулентного перемешивания. Применение учения о турбулентном перемешивании к решению задач химического обмена и обратно — использование гидрохимических данных для решения задач динамической океанографии было начато Зейвелом (Seiwell, 1935) для западной части Северной Атлантики и с успехом развивается им в дальнейших работах. У нас вопро-

сами турбулентного перемешивания, в частности именно для Каспийского моря, занимался Штокман, впервые давший коэффициент обмена движения, тепла и вещества для северной части Среднего Каспия (Штокман, 1936). Для Южного Каспия, для глубоководных станций разреза Куринский Камень — о-в Огурчинский Штокман дает коэффициенты турбулентного перемешивания для двух случаев: 0,56 и 2,2 единицы CGS (личное сообщение). Нами на основе данных Штокмана было подсчитано количество биогенных элементов, переносимых от горизонта 200 м к горизонту 100 м, для глубоководных станций разреза Куринский Камень — о-в Огурчинский по данным для августа 1933 г. В это время горизонт 100 м лежал в зоне обеднения, горизонт 200 м — в зоне аккумуляции биогенных элементов. Средние концентрации на отдельных горизонтах были следующие:

Горизонт, м	PPO_4 , мг/м ³	NNO_3 , мг/м ³	SiSiO_2 , мг/м ³
100	6,8	14,5	265
200	26	119,5	572

Принимая коэффициент турбулентного перемешивания равным 2 единицам, получаем следующие величины передачи биогенных элементов от горизонта 200 м к горизонту 100 м и содержание их в верхнем 150-метровом слое:

	мг/м ² в год	мг/м ³
Фосфор	1200	8
Азот нитратов	6500	43
Кремний	19 400	129

Если принять, что эти количества приносятся в верхнюю зону с водой 200-метрового горизонта, то верхняя 150-метровая толща зоны обеднения биогенными элементами окажется в течение года обедненной на следующую часть (в %) своего объема:

По фосфору на	31
» нитратам »	37
» кремнию »	34

В среднем на 34%, или $\sim 1/3$ объема.

Рассмотрение распределения биогенных элементов по вертикали может дать некоторый материал для критики этих цифр. Так, распределение фосфатов от 200 м до дна в августе 1933 г. было выражено весьма точно прямой линией. Экстраполяция этой прямой распределения фосфатов до поверхности дает «теоретическую» величину содержания фосфатов в поверхностном слое: 5 мг P/м³. Очевидно, таково должно было бы быть «нор-

мальное» содержание фосфатов в поверхностном слое, если бы фосфаты во время вегетативного периода не потреблялись фитопланктоном. Полагая, что разница между «нормальным», графически экстраполированным, и действительным содержанием фосфата на каждом горизонте отвечает количеству фосфора, доставленному турбулентным перемешиванием, потребляемому организмами и обратно переводимому с отмершими организмами в зону аккумуляции, получаем общую величину переноса фосфора равной $150 \cdot 5 = 750 \text{ мг Р/м}^2$ в год². Отсюда коэффициент турбулентного перемешивания получается равным $\sim 1,25$ единицы CGS.

Таким образом, более вероятная величина коэффициента турбулентного перемешивания среди определенных Штокманом 0,56—2,2 единицы CGS, по-видимому, лежит около 1.

В таком случае обмен верхней 150-метровой зоны с нижней зоной аккумуляции для 1933 г. составляет $\sim 17\%$ объема верхней зоны. В действительности этот обмен, по-видимому, должен быть еще меньше.

Дальнейшее объединение чисто гидрологических и гидрохимических методов, можно думать, позволит значительно уточнить величины внутреннего водного и химического обмена в Каспийском море.

ЛИТЕРАТУРА

- Бруевич С. В., Белёв А. И. 1941. Карбонаты кальция в донных отложениях Южного Каспия.— В кн.: Элементы химического баланса Каспийского моря. Труды по комплексному изучению Каспийского моря, вып. 14. М.—Л., Изд-во АН СССР.
- Штокман В. Б. 1936. Турбулентный обмен в районе Аграханского полуострова в Каспийском море.— Геофизика, т. 6, вып. 4(22).
- Штокман В. Б. 1940. О турбулентном обмене в средней и южной части Каспийского моря.— Изв. АН СССР, серия геогр. и геофиз., № 4.
- Seiwell H. R. 1935. The cycle of phosphorus in the Western basin of the North Atlantic. Phosphate Phosphorus.— Papers Phys. Oceanogr. and Meteorol., v. 3, N 4.

² 5 мг Р/м^3 представляет среднюю разницу «теоретического» и реального содержания фосфора в верхнем 150-метровом слое для августа 1933 г. на разрезе Куринский Камень — о-в Огурчинский.

О СОДЕРЖАНИИ CO_2 В АТМОСФЕРЕ НАД ТИХИМ И ИНДИЙСКИМ ОКЕАНАМИ И В РАЙОНЕ ЧЕРНОГО МОРЯ

Совместно с С. В. Люпаревым
ДАН СССР, 1961, т. 136, № 2, стр. 405—407

Геофизическая роль изменения содержания CO_2 в атмосфере, определившаяся еще в середине XIX в. в работах Тиндалля (Tyndall, 1861), привлекала в дальнейшем все возрастающее внимание. С 1954 г. начались регулярные определения содержания CO_2 в районе Скандинавии и Финляндии. Значительно активизировались эти работы в период Международного геофизического года (1957—1958 гг.). Характер, а частично и результаты этих работ уже получили отражение в литературе (Fonselius, Koroleff, 1955).

В связи с тем, что судьба атмосферной CO_2 тесно связана с регулирующей ролью Мирового океана, особенный интерес среди океанографов вызвал вопрос о свободной CO_2 , накапливающейся в атмосфере при сжигании промышленного топлива. В СССР определения CO_2 в атмосфере над океанами и в приморских районах производятся также химиками-океанографами — в химическом отделе Института океанологии АН СССР¹.

Все определения производились химическим методом — поглощением CO_2 гидроокисью бария с последующим титрованием остатка барита соляной кислотой.

Определения двуокиси углерода в атмосферном воздухе выражались в миллионных долях объема и отнесены к абсолютно сухому воздуху.

При сравнении содержания CO_2 в атмосфере и верхнем слое океанской воды вычислялось парциальное давление p_{CO_2} в миллионных долях атмосферы (в воздухе, насыщенном водяным паром).

При определении CO_2 в экспедициях на «Витязе» пробы воздуха брались на высоте 4 м над уровнем моря.

Аналитические определения производились на «Витязе» С. В. Люпаревым, на Черноморской экспериментальной станции Института океанологии близ Геленджика — В. А. Егоровой и Е. А. Водолазовой.

Западная часть Тихого океана, к востоку от Японских, Филиппинских и Молуккских островов, преимущественно между 130° и 152° в. д. и к югу, до Новой Гвинеи; всего 56 определе-

¹ Эти работы были продолжены (с помощью инфракрасного газоанализатора) в районе Геленджика (Лукашев, 1964), в Тихом океане (Иваненков, Лукашев, Снопков, 1973), в Атлантическом океане (Ляхин, Иваненков, 1975) и ведутся и в настоящее время. — *Прим. ред.*

ний CO_2 , не считая параллельных (материалы 27-го рейса э/с «Витязь»; март — июнь 1958 г.).

Определения производились с помощью газового титриметра ТГ-5М с двумя последовательно расположенными поглотительными камерами. Полнота поглощения CO_2 в первой камере $\sim 98-99\%$ CO_2 . Объем воздуха 200 мл. Концентрация барита и соляной кислоты 0,02 N. Индикатор фенолфталеин. Объем барита в поглотителе 5 мл. Воздух нагнетался в резиновый шар и оттуда поступал в анализатор. Среднее содержание CO_2 выводилось из 2—3 и более параллельных определений. Среднее из максимальных разниц между параллельными определениями (при 3—5 параллельных) составляет 4,7%.

Среднее содержание CO_2 в различных широтных поясах западной части Тихого океана было следующее:

0—10° с. ш.	$352 \cdot 10^{-6}$ (29 определений)
10—20° с. ш.	$362 \cdot 10^{-6}$ (20 »)
20—25° с. ш.	$342 \cdot 10^{-6}$ (7 »)
Среднее	$354 \cdot 10^{-6}$ (56 определений)

Наблюдения в 27-м рейсе показали: а) ясное увеличение содержания CO_2 в низких широтах над океаном по сравнению со средними и высокими широтами; б) уменьшение содержания CO_2 в воздухе при прохождении фронтов воздушных масс и резком изменении направления ветров. Это можно объяснить повышенным содержанием CO_2 в низких широтах в приводном слое по сравнению с содержанием ее в более высоких слоях атмосферы; в) сравнительное постоянство содержания CO_2 внутри данной воздушной массы. Различие (2—3%) не превышает ошибки анализа.

Индийский океан, к северу от 16° ю. ш., всего 129 определений, не считая параллельных. Материалы 31-го рейса «Витязя»; октябрь 1959 г. — апрель 1960 г.

Метод определения CO_2 был также химическим, но пропускание воздуха в поглотитель с баритом производилось через пористую стеклянную пластинку. Конструкция аппарата позволяла повторное пропускание воздуха через один и тот же поглотитель. Титрование барита (объем 0,5 мл) производилось 0,1 N соляной кислотой из ультрамикробюретки объемом 0,1 мл. Полнота поглощения 100%. Совпадение повторных определений — в пределах 1—2%. Результаты определений сводятся в основном к следующему: а) различные воздушные массы над Индийским океаном характеризуются различным содержанием CO_2 — тропический воздух северного полушария содержит $354 \cdot 10^{-6}$ долей (среднее из 40 проб); южная тропическая масса воздуха содержит значительно меньше CO_2 — $329 \cdot 10^{-6}$ долей

(среднее из 89 проб); б) общее среднее содержание CO_2 из 129 проб $337 \cdot 10^{-6}$ долей (парциальное давление CO_2 во влажном воздухе $326 \cdot 10^{-6}$ атм).

Таким образом, как эти данные, так и данные по Тихому океану подтверждают общие соображения Буха (Buch, 1948) о повышенном содержании CO_2 в низких широтах по сравнению со средними и арктическими широтами.

В низких широтах Индийского океана парциальное давление CO_2 в поверхностном слое океанской воды $418 \cdot 10^{-6}$ атм, т. е. значительно выше, чем в атмосфере, вследствие чего в этих широтах происходит выделение CO_2 из океана в атмосферу.

Черное море; март — сентябрь 1959 г.; восточное побережье, близ г. Геленджик, в 13 м от моря; всего 46 определений.

Определения CO_2 , производимые также по химической методике, дали следующие результаты: а) концентрация CO_2 в воздухе за это время колебалась от $240 \cdot 10^{-6}$ до $380 \cdot 10^{-6}$ долей; б) среднее содержание CO_2 за весь период наблюдений равно $324 \cdot 10^{-6}$ долей.

Таким образом, среднее содержание CO_2 в воздухе близ Геленджика практически совпадает с содержанием CO_2 в Скандинавских странах по данным за 1955—1960 гг.

В июле — августе 1959 г. была предпринята совместная автомобильная экспедиция Института океанологии и Радиового института АН СССР по северному побережью Черного моря, от г. Геленджик до р. Дунай. На обратном пути были исследованы районы от г. Запорожье на Днепре до горного хребта Яйла в Крыму.

Пределы колебания содержания CO_2 от $272 \cdot 10^{-6}$ у г. Измаил на р. Дунай ($22,5^\circ \text{C}$; 753 мм рт. ст.) до $390 \cdot 10^{-6}$ в нижнем течении р. Кубань, у с. Троицкое (31°C ; период устойчивой очень жаркой погоды; 748 мм рт. ст.). Среднее содержание CO_2 во всех 33 пробах $326 \cdot 10^{-6}$. Среднее содержание в пробах воздуха, возможно, морского происхождения $315 \cdot 10^{-6}$ (11 проб), то же — при штительных погодах — $329 \cdot 10^{-6}$ (6 проб), то же — в континентальном воздухе — $334 \cdot 10^{-6}$ (15 проб).

Среднее из четырех проб, взятых на Ай-Петри (хребет Яйла, Крым) 25—26/VIII 1959 г., равно $320 \cdot 10^{-6}$.

Таким образом, средние величины содержания CO_2 в атмосферном воздухе в районе Причерноморья, в обширном районе от р. Кубань до р. Дунай, $326 \cdot 10^{-6}$, почти равно среднему содержанию CO_2 у берега моря близ г. Геленджик, $324 \cdot 10^{-6}$. Эти величины практически совпадают со средними годовыми величинами для Скандинавии (1955 г. — $329 \cdot 10^{-6}$; 1956 г. — $322 \cdot 10^{-6}$; 1957 г. — $323 \cdot 10^{-6}$; 1958 г. — $315 \cdot 10^{-6}$).

Наши данные, полученные с помощью химической методики, будучи в полном соответствии с аналогичными определениями в Скандинавии (Стокгольм и Хельсинки), а также

с данными других исследователей, пользовавшихся прямыми определениями, находятся в то же время в значительном противоречии с результатами определений CO_2 , произведенных с помощью инфракрасных анализаторов. Последние наблюдения, проводившиеся американскими океанографами, показали меньшие абсолютные величины и ничтожные различия в содержании CO_2 в атмосферном воздухе как в очень большом диапазоне широт от Антарктики до Аляски, так и по временам года (status of special studies in meteorology, 1959). Содержание CO_2 на американской станции «Little America» в Антарктиде, на Гавайских островах и в районе Аляски весной находилось в пределах $(313-315) \cdot 10^{-6}$, поздним летом и осенью — в пределах $(310-313) \cdot 10^{-6}$ и только в Северном Ледовитом океане падало до $307 \cdot 10^{-6}$.

Наблюдения Вудсхольского океанографического института показали заметные изменения в содержании CO_2 по высоте (Атлантика, р-н Массачусетс) — в среднем $\sim 10 \cdot 10^{-6}$ и нередко выше. Минимум CO_2 часто наблюдался между 300 и 1000 м над уровнем моря. В то же время в работах Вудсхольского института не было обнаружено корреляции между содержанием CO_2 и характером воздушных масс, что находится в противоречии с нашими наблюдениями.

ЛИТЕРАТУРА

- Иваненков В. И., Лукашев Ю. Ф., Снопков В. Г. 1973. Направление обмена CO_2 между океаном и атмосферой в северных субтропиках Тихого океана.— В кн.: Исследования по химии моря. М., «Наука».
- Лукашев Ю. Ф. 1964. Об инструментальных определениях содержания двуокси углерода в атмосфере в районе г. Геленджик.— В кн.: Методы морских гидрохимических исследований. М., «Наука».
- Ляжин Ю. И., Иваненков В. И. 1975. Направление обмена CO_2 между океаном и атмосферой. Элементы карбонатной системы в водах Атлантического океана.— В кн.: Химико-океанографические исследования морей и океанов. М., «Наука».

- Buch K. 1948. Introduction to symposium on the circulation of carbon dioxide in the atmosphere and the Sea.— Geophysica (Helsinki), v. 3.
- Fonselius S., Koroleff F. 1955. Microdetermination of CO_2 in the air.— Tellus, v. 7, N 2.
- Tyndall J. 1861. On the absorbtion and radiation heat by gases and vepners and on the physical connection of radiation absorbtion and conduction.— Philos. Mag., ser. 4, v. 22.
- Status of special studies in meteorology. 1959.— Trans. Amer. Geophys. Union, v. 40b, N 1.

ХИМИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕЖДУ ОКЕАНОМ И АТМОСФЕРОЙ

Совместно с Е. З. Кулик

Океанология, 1967, т. 7, вып. 3, стр. 363—377

ВВЕДЕНИЕ

При изучении химических процессов, происходящих в море, долгое время оставались в тени процессы на границе океан — атмосфера. Между тем в плане долговременных изменений солевого состава океанской воды эти процессы играют существенную роль в химическом балансе Мирового океана. Рассматривая все хлориды как «циклические» соли¹ и исходя из запаса хлора (Cl + Br) в Мировом океане и в его грунтовых растворах (Полдерварт, 1957) в $3,1 \cdot 10^{16}$ т и из годового стока хлора² в $2 \cdot 10^8$ т, весь хлор в океане обменивается за 110 млн. лет. За последний миллиард лет существования Мирового океана ($\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{5}$ всего геологического времени) все растворенные в нем хлориды, составляющие в виде NaCl 77% всего солевого состава, обмениваются весьма грубо ориентировочно ~9—10 раз.

Так как судьбу хлора (в подавляющей части в виде хлористого натрия) разделяют и все солевые компоненты состава океанской воды, то ясно, как велика роль химического обмена с атмосферой, какой напряженной жизнью живет вся гидросфера планеты и, в частности, такая на первый взгляд «косная» химическая система, как солевой состав Мирового океана.

Следует указать (как это будет показано ниже), что «механическое» испарение³ сопровождается не только переходом солей морской воды в атмосферу, но и качественным изменением их состава, что и составляет самую сущность солевого обмена между океаном и атмосферой, а через нее — с сушей. Считая весь хлор речного стока «циклическим», мы подразумеваем, что в первом приближении количество хлора, переходящего из океана на сушу, равно количеству хлора Мирового речного стока.

¹ Понятие «циклические» соли поясняется ниже.

² При содержании хлора (Cl+Br) в Мировом речном стоке 7,8 мг/л и объеме Мирового речного стока 36 000 км³/год (Бруевич, 1961; Львович, 1945, 1960; Livingstone, 1963), Алекин (1966) считает общее содержание хлора в годовом речном стоке равным $2,28 \cdot 10^8$ т.

³ Термин «механическое» испарение введен Zubovым; он пишет: «...при испарении, вызванном разбрызгивающим действием ветра (у берегов это явление еще сильнее благодаря прибою), которое правильнее назвать «механическим» испарением, часть морских солей попадает в атмосферу... Количество таких «циклических» солей недостаточно для уравновешивания опресняющего действия испарения, но вовсе не так мало» (Зубов, 1938). Аналогичный термин — «механический вынос солей» — употребляет и Беляев (1959).

Не представляет труда подсчитать интенсивность хлорообмена через один погонный километр береговой линии в год. Общая сумма хлора, поступающего с суши в океан в течение года, как указано выше, равна $2,8 \cdot 10^8 \text{ т}^4$.

При длине береговой линии всех континентов приблизительно 250 тыс. км через один погонный километр поступает $2,8 \cdot 10^8 / 250\,000 = 1100 \text{ т Cl/км}$, что отвечает приблизительно 2000 т морских солей на то же расстояние за год.

Эрикссон (Eriksson, 1959, стр. 403), базируясь на измерениях в Хило на Гавайских островах (ноябрь — декабрь 1954 г.), высчитал скорость переноса солей через 1 км береговой черты в 5,4 т в день, отвечающей 1970 т солей в год, что практически совпадает с вычисленной нами средней годовой величиной для всего Мирового океана.

Согласно Блинову (1960), через 1 км береговой линии Каспийского моря при ветре 6 м/сек с моря на сушу приносится в сутки 52 т солей, или $52 \cdot 365 = 19\,000 \text{ т}$ солей в год, что составляет 30% годового поступления солей в Каспийское море и на один порядок выше вычисленной нами средней величины для годового переноса. Если принять для Каспийского моря величину переноса, подсчитанную для Мирового океана, то ветровой вынос солей из Каспийского моря составит $\sim 3\%$ в год, вместо приводимых Блиновым 30%, что уже значительно более правдоподобно.

Беляев (1959) дает другой расчет выноса солей из моря на континент, опираясь на экспериментальные данные по Черному морю. В качестве средней величины он принимает 100 г солей на 1 дм береговой линии, нормальной к направлению ветра, в год, что составляет 1 т на погонный километр в год. Даже при принимаемом этим автором верхнем пределе выноса солей, на два порядка большем средней величины, это составит лишь 100 т/год вместо вычисленной средней величины $\sim 2000 \text{ т/год}$.

⁴ Отсюда можно подсчитать количество солей, снимаемых в среднем за год с 1 м^2 поверхности океана и переходящих на сушу. Если общее количество солей, переходящее в виде аэрозолей с океана на сушу, равно количеству хлора речного стока $2,8 \cdot 10^8 \cdot 1,8 \text{ т. т. е. } \sim 500 \text{ млн. т}$, то с 1 м^2 поверхности океана снимается солей $5,1 \cdot 10^8 \cdot 10^6 / 361 \cdot 10^8 \cdot 10^6 = 1,4 \text{ г/м}^2 \cdot \text{год}$. Эрикссон (Eriksson, 1959, стр. 357), исходя из количества солевых частиц в атмосфере и скорости их падения, для общего количества солей, продуцируемых всей поверхностью океана, дает величину порядка 1 млрд. т/год, т. е. $\sim 2,8 \text{ г/м}^2$. Эрикссон указывает, что 90% этого количества выпадает в осадки над океаном и только 10% поступает на сушу и в виде речного стока возвращается в океан. Если принять данные Эрикссона (10%), то годовое количество обменного хлора в системе океан — суша составляет $\sim 50 \text{ млн. т}$ хлора, что приблизительно в 5 раз меньше контрольной цифры, определенной по стоку хлора с речным сносом с суши.

Таблица 1

**Солевой состав Мирового речного стока, по Ливингстону
(Livingstone, 1963) ***

HCO ₃	CO ₃	SO ₄	Cl	NO ₃	Ca	Mg	Na	K	Fe	SiO ₂	Σ
Солевой состав, мг/л											
58,4	(28,7)	11,2	7,8	1	15	4,1	6,3	2,3	0,67	13,1	120 (90,3)
Анионы, мг-экв/л											
0,958		0,223	0,220	0,017							1,428
Катионы, мг-экв/л											
					0,750	0,342	0,274	0,059	—	—	1,425
* Алекин (1966) для среднего состава речного стока дает несколько иные цифры (мг/л) по сравнению с Ливингстоном:											
		Ca	Mg	Na+K	HCO ₃	SO ₄	Cl	Σ			
		13,9	3,3	6,1	47,6	11,9	6,4	89,2			

При каждой отдельной конкретной обстановке (интенсивность ветрового поля, характер береговой зоны) величина переноса солей с моря на сушу может колебаться в очень широких пределах.

Разумеется, представляет интерес не только количество солей мирового речного стока, приносимого в обменном процессе с континента в океан, но и состав его, представленный в последней сводке Ливингстона (Livingstone, 1963) (табл. 1). Данные эти подсчитаны нами в виде солевых комбинаций, что имеет значение при учете выноса солей из океана (табл. 2).

Содержание хлористого натрия в бескарбонатном речном стоке составляет по весу 42,6% от суммы солей, то же в океанской воде — 77%. Содержание же хлора (Cl) и сульфатов (SO₄) в речном стоке и океанской воде характеризуется следующими величинами (вес. % от суммы солей):

Ионы	Реки	Океан
Cl	26	55
SO ₄	37	7,7
SO ₄ /Cl	1,4	0,14

Цифры эти чрезвычайно поучительны и показывают, что океан, питая реки за счет испарения с его поверхности, удерживает хлор и отдает в атмосферу пресловутый «избыток сульфатов». Выяснению того, как это происходит, и посвящена в значительной степени настоящая работа.

Таблица 2
Бескарбонатный состав солей рек, приносимых с суши в океан

Соль	Содержание		Соль	Содержание	
	мг/л	мг-эка/л		мг/л	мг-эка/л
NaCl	12,86	1,220	K ₂ SO ₄	3,92	0,045
Na ₂ SO ₄	3,85	0,054	KNO ₃	1,40	0,014
MgSO ₄	8,07	0,134	С у м м а	30,40	0,467

Около полутора десятилетий назад появилось много работ, посвященных изучению пузырьков воздуха в морской воде и связанных с этим поверхностно-активных явлений. Отметим работы Уаймена и др. (Wyman et al., 1952), Кнелмана и др. (Knelman et al., 1954), Бланшарда (Blanchard, 1954 а и b; Blanchard, Woodcock, 1957), Мезона (Mason, 1954), Кинтцлера и др. (Kientzler et al., 1957).

Кнелман и др. (Knelman et al., 1954) отмечают два механизма, действующие при образовании пузырьков; в результате первого продуцируются брызги диаметром ~ 60 мк. Другой механизм дает капельки ~ 1 мм. Наблюдения Кнелмана и соавторов подтвердились и другими исследователями. Все наблюдатели сходятся на том, что при разрушении пузырька из его поверхности выбрасывается струйка, которая, разрушаясь, дает мелкие капельки, составляющие 10—15% размера пузырька. Выброс струи — основная причина образования ядер конденсации, а простое лопанье больших пузырьков дает большие капли, которые потом падают обратно на поверхность моря. Критический размер пузырька, эжектируемый струйкой капель, составляет 4 мк (Hayami, Toba, 1958).

При указанном разрушении пузырьков происходит перераспределение ионов солевого состава, обуславливающее различие между составом морской воды и аэрозолей, из нее образовавшихся.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

Фосфаты. В соответствии с имеющимися литературными данными были произведены проверочные опыты по влиянию аэрирования морской воды — тихоокеанской и черноморской — на содержание фосфатов в оставшейся после аэрирования морской воде и собранных в мельчайших брызгах («капель»).

Таблица 3

Изменение содержания фосфора при распылении морской воды

Вода	Содержание P, мг/м ³			(P/Cl) · 10 ⁶		
	I	II	III	I	II	III
Тихоокеанская	69	65	99	3,45	3,22	4,63
Черноморская						
1-я проба	75	70	91	7,9	7,4	9,3
2-я »	81	77	102	8,0	7,6	9,4
3-я »	81	75	106	7,9	7,3	9,3

Примечание: I — в исходной воде до распыления, II — в оставшейся воде после распыления, III — в собранной «капели».

При эксперименте атмосферный воздух пропускался через стеклянную пористую пластинку (стеклянный фильтр № 3) диаметром 9 см, погруженную в сосуд с морской водой. Водяная пыль собиралась на наклонно поставленное стекло и образовывала постепенно капли, стекавшие вниз и далее анализирувавшиеся на фосфаты и хлор (последнее для учета величины испарения). Расстояние между стеклянным фильтром и наклонным стеклом было ~15—20 см. К морской воде для уменьшения поверхностного натяжения добавляли *n*-ксилол, без которого эксперимент чрезвычайно затягивался. Результаты этих опытов (табл. 3) показывают, что эффект перехода фосфатов из морской воды в аэрозоли выражен совершенно ясно. Разница между содержанием фосфатов в «капели» и в оставшейся воде по отношению к последней составляет соответственно 44, 27, 23 и 27%. Результаты эти находятся в соответствии с литературными данными (Baylor, Suttcliffe, Hirschfeld, 1962), и, таким образом, факт перехода фосфатов из морской воды в аэрозоли не подлежит сомнению.

Макроионы в дистилляте черноморской воды. Вместо механического распыления морской воды мы перешли к анализу солей, увлекаемых паром при кипячении морской воды с дефлегматором. Беляевым (1959) было показано, что испарение собственно электролитов морской воды дает совершенно ничтожную упругость пара. Таким образом, влиянием сублимации хлористого натрия по сравнению с механическим переносом его с мельчайшими частицами воды можно совершенно пренебречь.

Поверхностная проба черноморской воды была взята 10.VIII 1966 г. в Голубой бухте близ Геленджика. Перегонка производилась в кварцевом перегонном аппарате; всего было собрано 17 л

Таблица 4

Химический состав дистиллята из поверхностной черноморской воды
(Голубая бухта близ Геленджика, 10.VIII 1966 г.)

Alk, мг-экв/л	(Alk/Cl) · ·10 ³	Na, мг/л	K, мг/л	Na/K	Cl, мг/л	Br, мг/л	Cl/Br	SO ₄ , мг/л	SO ₄ /Cl
Дистиллят									
0,00326	11,9	0,14	0,06	2,3	0,273	0,00217 * ¹ 0,00215	126	0,099	0,36
Поверхностная вода * ²									
-	-	-	-	30,8	-	34,2	305	-	0,136

*¹ Верхняя цифра отвечает результату, полученному из одинарной пробы, нижняя — из двойной.

*² По данным Кондырева и Юрьева (Бруевич, 1953).

дистиллята. По мере упаривания содержимое кварцевой колбы заменялось новой порцией черноморской воды, т. е. соотношение солей в ней не изменялось. Полученный дистиллят далее упаривался без кипения в стаканах на песчаной бане в 100 раз, т. е. до объема 170 мл. Данные анализа этого упаренного дистиллята представлены в табл. 4.

Методика анализа была следующая. Щелочность пробы объемом 10 мл определялась титрованием 0,01 N соляной кислотой со смешанным индикатором (метиловый красный + метиленовая голубая), натрий и калий — пламенно-фотометрически (на базе спектрографа ИСП-51), хлор — титрованием 0,1 N раствором азотнокислой ртути(II) в азотнокислой среде с индикатором дифенилкарбазоном и бромфениловым голубым (Резников, Муликовская, Соколов, 1963). При этом были введены следующие отличия от обычной методики: 1) титрование растворов с очень низкой концентрацией хлоридов проводилось не до сине-фиолетового цвета раствора, а до первого перехода от желтого к очень слабо-розоватому оттенку, так как дальнейшие переходы окраски очень расплывчаты и нечетки; 2) титрование производилось в объеме 10 мл (при двойной пробе — 20 мл) раствором азотнокислой ртути(II) с титром 1 мл Mg = 0,1 мг Cl; 3) титровались сильно упаренные пробы (в 10—100 раз); 4) титровались последовательно две пробы — одинарная и двойная; 5) из двух титрований (кроме параллельных) определялась поправка у на вызов окраски и содержание хлора в мг/л.

Пример. Анализировались параллельно 200 и 400 мл испытуемой воды. Расход раствора азотнокислой ртути (1 мл Hg = 0,1 мг Cl) в первом случае был 0,15 мл, во втором — 0,25 мл. Этот рас-

Таблица 5

Анализы дождевых вод, собранных над Тихим и Индийским океанами
(Институт океанологии в рейсах э/с «Витязь» АН СССР) 1955–1960 гг.

Номер рейса	Дата	Время, час	Координаты		Alk, мг-экв/л	(Alk/Cl) · 10 ³
			широта	долгота		
Тихий океан (мг/л)						
22	2.X 1955 г.	Ночь	30°57,9' с.	142°04,7' з.	0,317	27,6
25	19.VII 1957 г.	8–9	1°30,6' ю.	154°44,4' з.	0,013	2,3
25	28.VIII 1957 г.	12	7°51,7' с.	134°56,0' з.	0,00	0,0
27	17.IV 1958 г.	—	6°59' с.	145°01,3' з.	0,530	93,0
27	26.IV 1958 г.	—	0°59' ю.	144°54' в.	0,062 (0,027)	13,8 (0,041)
Среднее						
Индийский океан (мг/кг)						
31	19.XI 1959 г.	16	06°48' ю.	103°23' в.	0,164	18,8
31	27.XII 1959 г.	12	0°18' с.	82°06' в.	0,084	36,0
31	22.I 1960 г.	12	05°43' ю.	76°09' в.	0,005	0,4
31	14.II 1960 г.	16	04°51' ю.	66°59' в.	0,033	5,4
Среднее						
Поверхностные воды Мирового океана (г/кг)						
					2,34	129

Примечание. Цифры в скобках — щелочность, определенная на судне, без скобок — в лаборатории в Москве 13.X 1966 г.; в числителе — результат, полученный из однократной навески, в знаменателе — из двойной.

ход отвечает, очевидно, сумме расходов на вызов окраски (y) и на титрование хлоридов (x и $2x$):

$$y + 2x = a = 0,25 \text{ мл}$$

$$y + x = b = 0,15 \text{ мл}$$

$$x = a - b = 0,10 \text{ мл}$$

$$y = 0,15 - 0,10 = 0,05 \text{ мл/10 мл}^5$$

Содержание хлора равно $0,10 \cdot 0,1 \cdot 5$, или $0,05 \text{ мг Cl/л}$.

⁵ Таким образом, расход реактива на вызов окраски составляет $0,5 \text{ мг Cl/л}$.

Na	K	Na/K	Cl	SO ₄	SO ₄ /Cl	Сухой остаток при 180°, мг/л	Температура воздуха, °C
5,0	0,5	10,0	11,51/11,43	4,3/4,2	0,37	46	—
4,0	0,3	13,0	5,73/5,66	3,5/3,4	0,62	20	—
6,0	0,7	8,6	6,78/8,83	4,7/5,0	0,72	44	—
11,0	0,4	28,0	5,73/5,70	4,4/4,2	0,75	86	—
12,0	0,4	30,0	4,46/4,53	3,0/3,1	0,70	28	—
		18			0,68		
4,0	1,5	2,7	8,46/8,40	4,2/4,1	0,49	28	27,6
1,5	0,8	1,9	2,31/2,36	0,87	0,38	22	27,5
6,0	0,8	7,5	12,52/12,44	4,7/4,9	0,39	46	27,1
3,0	0,4	7,5	6,13	1,78/1,75	0,29	24	25,3
		4,9			0,39		
10,764	0,3875	27,14	19,35	2,701	0,1394	—	—

Разумеется, вводится поправка на титр ртути (в примере принято, что $K=1,00$). При больших концентрациях хлора в испытуемой пробе поправка на вызов окраски становится незначительной. Бром определялся по принципу Ван-дер-Мейлена с уточнением (Селиванов, 1946) в описании Шишкиной (1956). Сульфаты определялись весовым методом (Егорова, 1966) и частично восстановлением сульфатов до сероводорода по Волкову и Остроумову (1958).

Из данных табл. 4 видно, что при дистилляции черноморской воды в процессе самого испарения (хотя бы в данном случае и

форсированном) макроионы уходят из морской воды не в том отношении, в каком они находятся в исходной воде. Влияние внешних факторов при этом исключено.

Анализы дождевых вод, собранных в центральных частях океанов, на макроионы. Различие в солевом составе атмосферных осадков и океанской воды породило мнение, что причина этого отличия, особенно в отношении хлор-сульфатного коэффициента, заключается во влиянии континентальных масс воздуха. Вследствие этого нами были подвергнуты анализу дождевые воды из центральных районов Тихого и Индийского океанов, собранные на э/с «Витязь». Результаты представлены в табл. 5; там же даны и подробности, касающиеся сбора проб.

Анализы производились в октябре — ноябре 1966 г. Как видно из табл. 5, существуют сильные отличия ионного состава морской воды от ионного состава дождевых вод, собранных над океаном. Отличия сводятся к следующему. Значения щелочности колеблются в очень широких пределах: от 0,00 до 0,53 мг-экв/л; все эти величины, разумеется, значительно ниже океанских. Щелочно-хлорные коэффициенты также сильно колеблются (0,4—93), оставаясь, как правило, очень высокими. Отношения Na/K и Cl/Br в большинстве случаев сильно уменьшаются, а отношение SO_4/Cl повышается в несколько раз по сравнению с океанским.

Все эти изменения состава могут быть объяснены одной главной причиной. Хлористый натрий преимущественно остается в растворе в воде, а с паром в дистиллят переходят другие ионы: K, SO_4 , Br.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Произведенные нами эксперименты по переходу фосфатов в аэрозоли при испарении морской воды, по дистилляции черноморской воды и анализу атмосферных осадков в удаленных от берегов районах Тихого и Индийского океанов показали, что при «механическом испарении», т. е. при образовании мельчайших брызг и последующем их испарении, состав последних является химически отличным от состава самой морской воды. Основное различие в составе солей океанской воды и атмосферных осадков заключается в различном соотношении сульфатов и хлоридов — для океана оно равно 0,1394 (грубо 0,14), для вод суши оно выше, а иногда даже весовое содержание сульфатов превышает содержание хлоридов, и SO_4/Cl становится больше 1. Соотношения анионов в океане: $Cl > SO_4 > HCO_3$, а для вод суши часто $HCO_3 > SO_4 > Cl$ и, как правило, $SO_4/Cl > 0,14$.

Констатировано это положение было уже давно, но объяснение этого явления или не было дано, или, как увидим ниже, оно было неправильно. Как отмечает Эрикссон (Eriksson, 1960,

стр. 74), «геохимическая циркуляция серы являлась загадкой, осторожно и неясно (cautiously and vaguely) дискутированной такими авторитетами, как Гольдшмидт и Кларк». Причиной возникновения проблемы послужило то обстоятельство, что объяснение большого избытка сульфатов над хлоридами в речном стоке по сравнению с их отношением в океане за счет процессов выветривания оказалось невозможным — такого избытка сульфатов процессы выветривания в глобальном масштабе дать не могут.

В связи с этим представляет интерес рассмотреть литературные данные по химическому составу снега в таком отдаленном от источников промышленного загрязнения и очагов развевания материковых почвогрунтов и от засульфаченных солончаков районе, как Антарктида (табл. 6). Как видно, во всем изученном районе Антарктиды, включая расстояние до 1410 км от океана, сульфатно-хлорный коэффициент в несколько десятков раз выше океанского. Таким образом, и метеорные осадки в таком удаленном районе, как центральная часть Антарктиды, обнаруживают такие же аномалии химического состава по сравнению с составом океанской воды, как и осадки в центральных районах Тихого и Индийского океанов и дистиллят черноморской воды. Все эти аномалии объединяются одной характерной особенностью — дефицитом хлористого натрия. А это уже отражается соответственным образом и на соотношении остальных ионов⁶.

Снега Северного Тянь-Шаня по анализам Денисова (см. табл. 6) характерны теми же особенностями — более низким отношением Na/K по сравнению с океанским и резко повышенным отношением Ca, Mg и сульфатов к хлору. Характерно, что для дождевых вод по сравнению со снегом указанные выше коэффициенты еще более повышены. Объясняется это, очевидно, тем, что в отсутствие снежного покрова развевание почвогрунтов с их повышенным содержанием сульфатов кальция и магния становится еще больше. В анализах Денисова (1956) и Егоровой (1966) в соответствии с большим влиянием континентальной обстановки сумма солей гораздо больше, чем в антарктических пробах Матвеева (1961).

Черноморские данные Егоровой показывают значительно меньшие сульфатно-хлорные коэффициенты и меньшие величины отношения Ca/Cl и Mg/Cl для морских ветров по сравнению с континентальными. Это особенно интересно в сопоставлении с замечанием Эрикссона (Eriksson, 1960) о якобы большом влиянии Черного моря на повышение коэффициента SO_4/Cl в морских

⁶ Среди станций на поверхности Антарктиды обращает внимание ст. 8 в 54 км от края материка с соотношением солей, наиболее приближающимся к океанскому. Очевидно, количество океанских солей в этом районе оказалось наибольшим.

Таблица 6

Химический состав атмосферных осадков районов Черного моря, Северного Тянь-Шаня и Антарктиды (мг/л)

Географический район, год (литература)	Тип атмосфер- ных осадков	Na	K	Na+K	Ca	Mg
Северный Тянь-Шань, 1952–1958 гг. (Денисов, 1956)	Дождь	2,9	0,8	—	9,1	1,0
Антарктида (Матвеев, 1961)	Снег	3,1	1,3	—	7,3	0,9
1-й маршрут (расстояние от Мирного, км)						
ст. 1, 54	»	—	—	0,17	0,17	0,09
ст. 3, 150	»	—	—	0,04	0,23	0,05
ст. 7 «Пионерская», 375	»	—	—	0,36	0,12	0,28
2-й маршрут						
ст. 8, 54	»	—	—	(1,81)	0,68	0,17
ст. 13 «Пионерская», 375	»	—	—	0,02	0,69	0,34
ст. 37, 870	»	—	—	0,73	0,30	0,17
ст. 44, 1080	»	—	—	0,01	0,30	0,06
ст. 48, 1410	»	—	—	0,18	0,49	0,16
Среднее						
Геленджик, Голубая бухта, у уреза воды, 1951–1958 гг. (Егорова, 1966)						
при морских ветрах	Дождь	12,9	—	—	3,42	1,63
при континентальных ветрах	»	1,17	—	—	4,98	0,38
Вода Мирового океана		—	—	—	—	—

*1 При выводе коэффициентов Na/K, SO₄/Cl, Ca/Cl, Mg/Cl среднее подсчитано только для тех проб, где были определены соответствующие ионы.

*2 Включая 2,7 мг SiO₂/л. *3 Включая 2,2 мг SiO₂/л.

*4 Среднее из индивидуальных отношений данного иона к хлору.

*5 Исправлено по оригинальным данным.

аэрозолях. В действительности дело обстоит как раз наоборот: содержание сульфатов в аэрозолях в воздушных массах восточного происхождения больше по сравнению с содержанием сульфатов в аэрозолях воздушных масс атлантического происхождения.

Таким образом, как наши анализы дождевых вод, выпадающих над Тихим и Индийским океанами, так и анализы снега в Антарктиде (Матвеев, 1961) показывают избыток сульфатов над

НСО ₃	SO ₄	Cl	Na/K* ¹	SO ₄ /Cl* ¹	Ca/Cl* ¹	Mg/Cl * ¹	Σ ионов мг/л
25,3	8,3	3,1	3,6	2,7	2,9	0,32	53,2 * ²
17,3	9,4	4,4	2,3	2,1	1,7	0,20	45,9 * ³
0,40	0,18	0,51	—	0,35	0,32	0,18	1,52
0,27	0,33	0,21	—	1,57	1,1	0,24	1,13
1,57	0,31	0,41	—	0,75	0,29	0,68	3,05
2,27	(0,46)	(2,61)	—	(0,17)	0,26	0,065	8,0
1,90	0,31	0,91	—	0,34	0,75	0,37	4,17
2,33	0,41	0,40	—	1,02	0,70	0,45	4,34
0,44	0,24	0,29	—	0,83	1,00	0,21	1,34
1,80	0,25	0,35	—	0,72	1,40	0,45	3,23
				0,80 * ⁴	0,73 * ⁴	0,33 * ⁴	
5,14	3,65	16,5	—	0,42	0,24	0,067	43,24 * ⁵
5,06	2,31	1,81	—	1,26	1,83	0,403	15,7
—	—	—	27,7	0,14	0,021	0,067	

хлоридами по сравнению с отношением SO₄/Cl в океанской воде. Особенно демонстративно избыток сульфатов в глобальном масштабе сказывается в средних отношениях SO₄/Cl в суммарном речном стоке с континентов (табл. 7); здесь они на порядок выше, чем в океане. В этом отношении сильно выделяются величиной своего коэффициента SO₄/Cl Северная Америка и Европа вследствие влияния промышленности. Без Северной Америки и Европы этот коэффициент для Мирового речного стока пони-

Таблица 7

Средние величины отношения SO_4/Cl (мг/л) в речном стоке континентов, по Ливингстону (Livingstone, 1963)

Реки континентов	SO_4	Cl	SO_4/Cl
Северная Америка	20	8	2,5
Южная Америка	4,8	4,9	0,98
Европа	24	6,9	3,4
Азия	8,4	8,7	0,95
Африка	13,5	12,1	1,1
Австралия	2,6	10	0,26
Вся суша	11,2	7,8	1,4
То же, без Северной Америки и Европы	—	—	0,82
Океан *	$2,7 \cdot 10^3$	$19,37 \cdot 10^3$	0,14

* В мг/кг.

жается до 0,82. Следует отметить, что для остальных крупных континентов коэффициенты SO_4/Cl близки к единице и лишь для такого малого континента, как Австралия, снижаются до 0,26.

Для территории СССР из данных, приводимых Алекиным и Бражниковой (1964), можно вычислить следующие коэффициенты SO_4/Cl :

Бассейн Северного Ледовитого океана	1,2
Атлантического океана	2,3
Тихого океана	2,3
Бессточные бассейны	2,85
Вся территория СССР	1,74

Таким образом, бессточные области, которые одновременно являются областями недостаточного увлажнения, характеризуются постепенным увеличением коэффициента SO_4/Cl по мере повышения аридности климата. Так, Беремжанов (1966, стр. 18) дает следующие цифры, характеризующие возрастание сульфатно-хлорного коэффициента по мере продвижения на восток:

Район	SO_4/Cl	Автор
Волга у Астрахани	0,465	Бруевич, 1937
Каспийское море	0,557	
Аральское »	0,893	Беремжанов, 1966
оз. Балхаш	1,362	
оз. Алаколь	1,70	

Следует отметить, что состав солей непроточных озер аридных областей по сравнению с составом солей рек следует общему ходу сульфатонакопления сложным путем. С одной стороны, вследствие неодинакового перехода в аэрозоли ионов SO_4 и Cl относительное количество сульфатов в атмосферных осадках, попадающих в речные воды, повышается, и отношение SO_4/Cl возрастает. С другой, вследствие испарения воды и выпадения в осадок гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) в аридных условиях отношение SO_4/Cl падает. Этот процесс может идти до крайней степени обессульфачивания воды. Так, вода р. Иордан ($\text{SO}_4/\text{Cl}=0,37$) в процессе испарения образует воду Мертвого моря с сульфатно-хлорным коэффициентом, равным 0,005 (Livingstone, 1963, стр. 30).

Таким образом, сравнительно не очень высокие, а иногда и крайне низкие коэффициенты SO_4/Cl в озерах аридного типа лишь указывают на большие запасы сульфатов водоема в прошлом, теперь перешедшие частью в донные отложения, частью же в почвогрунты окружающих районов. Эти наземные образования вследствие их развевания служат в дальнейшем источником повышения сульфатов в атмосфере. Широко известны песчаные и пылевые бури Центральной Азии, описанные Н. М. Пржевальским, В. А. Обручевым и др. В более ослабленном виде результаты этих бурь сказываются и за пределами Азии.

Так, в юго-восточном районе Европейской части СССР летом иногда на обширных площадях наблюдается явление «мглы» — понижение прозрачности атмосферы при безоблачном небе. При определенных метеорологических условиях аэрозоли, обуславливающие явление мглы вследствие коалесценции, образуют хлопья, выпадающие на наземные предметы. В 1950 и 1951 гг. эти осадки, собранные на листьях кустарников в волжской дельте, были проанализированы Бруевичем и Гудковым (1954). В аэрозолях мглы 1950 г. содержалось сернистого натрия 40,7%, сернистого магния 2,76%, хлористого натрия 2,65%; отношение SO_4/Cl было равно 17,8. Эта «сульфатная мгла» была продуктом развевания засульфаченных солончаков и песков Средней Азии.

Источником сульфатов и хлора в атмосфере могут служить также вулканические газы и эксгаляции фумарол. Трудно учесть количественно их влияние на состав атмосферных осадков. Принимая, по Виноградову (1959), что анионная часть океанской воды создавалась за счет газов, выделяемых породами верхней мантии при их разогревании, можно полагать, что и современные вулканические газы и пары выделяют серу и хлор в отношениях, сравнительно близких к океанским. К тому же выводу мы приходим, рассматривая вулканические эксгаляции в значительной степени как продукты пиролиза океанских солей, заключенных в морских и океанских осадках. Хорошо обследованные вулкани-

ческие газы Гавайских островов, по-видимому, ненормально обогащены соединениями углерода, серы и азота и значительно обеднены хлором (Miyake, 1965; Rubey, 1951). Явного влияния на изменение химизма современных атмосферных осадков в глобальном масштабе вулканические эффузии, по-видимому, не имеют.

В попытках найти причину «избытка сульфатов»⁷ в атмосферных и материковых водах Конуэй (Conway, 1942, стр. 156, 157) обратился к подводным морским источникам SO_4 . По мысли Конуэя, наиболее вероятным источником «экстрасульфатов» является циркуляция летучих соединений серы из моря в атмосферу и далее на поверхность суши. Источником сероводорода Конуэй считал H_2S , образующийся в процессах сульфатредукции литоральных мелководных и глубоководных терригенных отложений («голубой ил»). К сожалению, Конуэй не описывает никакого механизма, который позволил бы сероводороду донных отложений пройти неокисленным через окислительную зону моря. Мы знаем, что мелководные отложения даже с большим содержанием органических осадков (и в результате этого — свободного сероводорода) покрыты слоем окисленного осадка (иногда очень тонкого), полностью изолирующего восстановительную зону от окислительной.

Гипотеза Конуэя о происхождении «избытка сульфатов» была поддержана в недавние годы Эрикссоном (Eriksson, 1960) в его попытках разрешить этот вопрос, неразрешимый на основе имевшихся в то время материалов. Эрикссон дал историю развития этого вопроса, начиная с работ Шельтона (Shelton, 1910, 1914), который полагал, что проблема возникла вследствие аналитических ошибок в определении сульфатов по методу Геологической службы США, завывшающему результаты. Проблема эта, однако, разрешалась далеко не так просто. Эрикссон соглашался с тем, что сероводород никогда не был найден в кислородсодержащих водах, хотя советские исследователи Черного моря указывают на промежуточные слои, содержащие одновременно кислород и сероводород. Поэтому Эрикссон указал, что практикуемые методы рассчитаны на гораздо большие концентрации сероводорода, чем это необходимо для рассматриваемого процесса. По подсчету Эрикссона, если воздух содержит ~ 10 $\text{мкг S}_{\text{H}_2\text{S}}$ на 1 м^3 , то при рН 8 равновесная концентрация в морской воде составляет $0,25 \text{ мкг/л}$, т. е. слишком мала для того, чтобы ее можно было открыть обычным методом. Все эти косвенные расчеты и гипоте-

⁷ По расчетам Конуэя, этот избыток сульфатов в 3 раза превышает количество SO_4 , которое может образоваться при выветривании осадочных пород. Невозможность покрытия избытка сульфатов за счет выветривания очевидна также из работ Кларка, Гольдшмидта, Эрикссона.

за, однако, ни в какой степени не решают вопроса о происхождении фактического «избытка сульфатов».

Сопоставляя сульфатно-хлорные коэффициенты всех рек земного шара, кроме рек Северной Америки и Европы, снегов отдаленнейших районов Антарктиды и дистиллята морской воды, мы обнаруживаем большую близость величин указанного коэффициента.

Глобальный речной сток (без Северной Америки и Европы с их искусственно завышенными коэффициентами) дает в среднем SO_4/Cl , равным 0,82, снега Антарктиды — 0,72 и дистиллят черноморской воды — 0,36. Таким образом, мы приходим к выводу, что избыток сульфатов заметен уже на самой начальной стадии испарения морской воды и образования морских аэрозолей, т. е. причина заключается в физико-химической природе этого процесса, а не в обогащении вод сульфатами за счет каких-либо внешних источников. Это относится к глобальному процессу миграции и эволюции состава атмосферных⁸ и материковых вод, а не к частным условиям, при которых возможны как очень большие повышения коэффициента SO_4/Cl (при растворении сульфатных толщ и других процессах), так и сильные понижения его при сульфатредукции. Повышение SO_4/Cl при «механическом испарении» морской воды происходит в результате избирательного перераспределения главного солевого компонента морской воды — $NaCl$ — между морской водой и ее микрокапельками, уходящими в атмосферу. Морская вода остается обогащенной хлористым натрием, а аэрозоли — остальными солями. Естественно, что коэффициенты SO_4/Cl , Ca/Cl , Mg/Cl должны в аэрозолях повышаться, Na/K — понижаться (см. табл. 5 и 6). Идея о возможной трансформации солевого состава морской воды при «механическом испарении», высказывалась уже в работе Коямы и Сугавары (Koyama, Sugawara, 1953).

В 1954 г. Келер и Бат (Köhler, Bath, 1954) опубликовали результаты своих работ о распылении морской воды. Авторы распыляли воду, пропускаемая ток очищенного воздуха тангенциально

⁸ При условии равновесия хлоридов в системе океан — речной сток среднее содержание хлора в глобальных атмосферных осадках может быть вычислено из соотношения

$$Cl \text{ (мг/л)} = 7,8 \frac{\text{объем речного стока}}{\text{осадки над сушей}} = 7,8 \frac{36\,000 \text{ км}^3}{108\,400 \text{ км}^3} = 2,6 \text{ мг Cl/л,}$$

где 7,8 — содержание хлора (мг/л) в мировом речном стоке. Близкую цифру получаем, принимая, согласно Лангбейну и др. (Langbein, 1949), для дождевой воды, которая, прежде чем достичь океана, концентрируется в 3,5 раза: $7,8/3,5 = 2,2$ мг Cl/л. Фактически содержание хлора и других компонентов в дождевой воде варьирует в широких пределах вследствие вымывания солей из атмосферы, с одной стороны, и поступления терригенных солей — с другой (Воронков, 1955).

к поверхности морской воды. В продуктах распыления морской воды определяли отношения ионов Na/Cl и Mg/Cl . Однако изменения отношений ионов были нечетки и, возможно, тонули в пределах аналитических ошибок.

В своей сводке по геохимии хлоридов и серы в природе Эрикссон (Eriksson, 1959, 1960) уделяет много внимания проблеме «избытка сульфатов». Касаясь разделения хлоридов и серы, Эрикссон критикует выводы Сугавары и др. (Sugawara et al., 1949) и Мияке (Miyake, 1948) о возможности сульфата кальция первым выделяться при испарении морской воды (очевидно, в аэрозолях) и дальше увлекаться в глубь суши вследствие его меньшей гигроскопичности. По вопросу о происхождении «избытка сульфатов» Эрикссон, подробно разбирая все источники сульфатов, поддерживает точку зрения Конуэя (Conway, 1942) о том, что море служит источником этого избытка и именно в виде сероводорода, выделяющегося в результате сульфатредукции.

Мы полностью согласны с тем, что источником «избытка сульфатов» является море, но, конечно, не за счет проникновения сероводорода, а вследствие физико-химического обогащения сульфатами при «механическом испарении». С большой настойчивостью Эрикссон неоднократно указывает на обогащение сульфатами района, тяготеющего к Черному морю (Eriksson, 1960, стр. 74, 93). Причина, якобы, кроется в Черном море, «глубинные воды которого, свободные от кислорода, содержат значительное количество сероводорода» (стр. 74). При этом высокие величины избытка сульфатов в северо-восточной части Украины (Денисов, Бугаев, 1956) Эрикссон снова объясняет близостью к Черному морю, «которое, без сомнения, является важным источником серы в атмосфере, если принять во внимание содержание сероводорода в глубинных водах» (стр. 93).

В отношении изменения химического состава атмосферных осадков, по сравнению с составом морской воды, Эрикссон указывает на роль пленки органического вещества на поверхности моря, которая ведет себя подобно ионообменнику вследствие наличия в нем кислых групп. Водородный ион последних может замещаться катионами, в особенности двухвалентными магнием и кальцием, которые связаны большими силами притяжения к этой «заряженной» поверхности, чем однозарядные катионы натрия и калия.

Сугавара (Sugawara, 1959) показал, что при распылении морской воды пропусканием воздуха через стеклянный пористый фильтр и последующем промывании воздуха дистиллированной водой наблюдается изменение состава солей, попавших в дистиллированную воду из воздуха с распыленной морской водой. Наименьшее изменение наблюдается для содержания натрия,

среднее для хлора и наибольшее для мода. Разница солевого состава морской воды и воздуха по крайней мере частично объясняется «фракционирующим эффектом взрыва пузырька воздуха» («Syn bubble bursting fractionation of sea salt»).

Интересные наблюдения, основанные на исследовании того же эффекта взрыва пузырька и выброса при этом мельчайших капель, сделали Блох и др. (Bloch et al., 1966), также задавшие целью выяснить причины различия состава дождевых вод и снега, с одной стороны, и океанской воды — с другой. Исследуя дистиллят, полученный перегонкой морской воды, водопроводных и озерных вод, они наблюдали, что по сравнению с исходной водой в дистилляте отношение $(\text{Cl} + \text{Br})/\text{Br}$ снижалось на порядок или более. При дистилляции воды Мертвого моря и иерусалимской водопроводной воды отношение Na/K снижалось в несколько раз. В другой серии опытов пузырьки воздуха размером ~ 5 мм в диаметре пропускались при температуре $\sim 20^\circ\text{C}$ через морскую воду или искусственные растворы, и далее продукты аэрации улавливались ватой или пропусканием через тридистиллированную воду.

Во всех опытах с морской водой и улавливанием ватой было найдено понижение отношения Cl/Br с 300 до 120–172, а для отношения Na/K — с 27 до 5,7. В этих условиях для искусственных растворов KBr , NaCl , KCl коэффициент Na/K уменьшался с 30 до 15. Для растворов азотнокислых солей магния и свинца отношение Mg/Pb понижалось с 116 до 7. Подобный же результат был получен в опытах с тридистиллированной водой. В искусственных растворах хлористого натрия и хлористого кальция понижение отношения Na/Ca было приблизительно в 2 раза, т. е. кальций в большем количестве переходит в брызги, чем натрий. Авторы отмечают, что опыты, проведенные на холоду с единичными пузырьками, дают почти такие же результаты, как и опыты с дистиллятом (Bloch et al., 1966). Ток воздуха, дававший много пузырьков (вместо единичных), соединявшихся в пену, практически не дает эффекта сепарации ионов. Блох и его соавторы не приводят опытов по сепарации ионов SO_4 и Cl и не дают каких-либо общих выводов.

Макинтайр (1966) нашел, что при продувании воздухом натуральной и искусственной морской воды, меченной радиоактивными изотопами фосфора и натрия, наблюдается обогащение аэрозолей фосфатами по сравнению с исходной водой, что подтвердили данные его предшественников. Предполагается, что это обогащение обусловлено соединением фосфатного иона с поверхностно-активной молекулой (вероятно, протениновой). Количество поверхностная адсорбция фосфатсодержащего комплекса зависит от разности концентраций фосфора в капельной форме и в исходной воде и от толщины поверхностной пленки, из кото-

рой получают капли. Маленькие пузырьки, из которых при их лопании образуются мельчайшие капли, отбирают для разбрызгивания в атмосфере только самую верхнюю пленку океана толщиной ~ 1 мк. В соответствии с селективностью образования этой пленки находится и состав атмосферных осадков над морем. Так как все обычно определяемые ионы адсорбируются на поверхности лучше, чем натрий, то подобное обогащение *ожидается* и для других веществ, переходящих из океана в атмосферу (K, Mg, Ca, органический азот, Br, J, SO_4). Макинтайр не сделал никаких выводов общего геохимического характера и не привел данные о фактическом обогащении аэрозолей другими ионами, в частности сульфатами.

ВЫВОДЫ

1. В процессах штормового распыления морской воды и образования при этом аэрозолей происходит перераспределение солей между океаном и атмосферой — состав солей аэрозолей становится отличным от состава солей океанской воды.

2. Исторически явление это было наиболее хорошо прослежено на перераспределении фосфатов между морем и атмосферой. При этом был выяснен как механизм образования выбросов мельчайших частиц морской воды в атмосферу, так и механизм обогащения аэрозолей фосфатами по сравнению с океанской водой. Нами этот селективный процесс подтвержден и не вызывает сомнения.

3. Наибольший интерес представляет сепарация макроионов при переходе солей из океана в атмосферу. Нами применялись при этом как горячая дистилляция морской воды, так и холодное распыление ее. Первый метод дал ясную, четкую картину сепарации ионов, второй — менее ясную картину, по-видимому, вследствие попадания в приемник значительных количеств макропелек исходной воды.

4. С целью изучения результатов «холодной дистилляции» в натуральных условиях нами исследовался химический состав дождевых вод, выпадающих над удаленными от суши районами Тихого и Индийского океанов. Были также рассмотрены литературные данные по составу снегов Антарктиды как наиболее удаленной от незаснеженных материков и, следовательно, как ареал наиболее чистых процессов образования аэрозолей без влияния суши. Состав осадков над океанами и снега Антарктиды оказался отличным от состава морской воды; наиболее интересно относительное богатство снега и осадков сульфатами, кальцием и магнием.

5. Результат лабораторных опытов по «горячей дистилляции» морской воды, исследования дождевых вод, выпавших над океаном, и данных по составу снегов Антарктиды дали принци-

пиально одни и те же результаты. Состав аэрозолей, образовавшихся из океанских вод, отвечает составу океанской воды, сильно обедненной хлористым натрием. В соответствии с этим в составе аэрозолей сильно повышено содержание сульфатов, брома, кальция, магния, калия. Четко выражено повышение отношения SO_4/Cl , Ca/Cl , Mg/Cl , понижение отношений Na/K , Cl/Br .

6. В результате лабораторных и натуральных исследований выяснилось, что физико-химическая метаморфизация состава океанской воды при переходе воды в аэрозоль происходит непосредственно при самом отрыве микрокапель океанской воды, а не в результате воздействия континентальных, богатых сульфатами, масс воздуха, хотя влияние последних на дальнейших этапах химической эволюции аэрозолей, разумеется, не исключено.

7. В связи с этим совершенно иначе решается проблема соотношения между хлором и сульфатами в океане, с одной стороны, и в водах суши — с другой. Обогащение сульфатами морских аэрозолей происходит в самый момент их образования. Нет необходимости изыскивать «источники избытка сульфатов» и привлекать сюда в качестве основных такие нереальные источники, как миграция сероводорода в атмосферу из морских донных отложений (Conway, 1942; Eriksson, 1959; 1960).

8. Баланс сульфатов и хлоридов в системе океан—речной сток определяется в конечном итоге двумя факторами. С одной стороны, в процессах «механического испарения» с поверхности Мирового океана хлориды преимущественно остаются в океане, сульфаты же преимущественно (по сравнению с составом океанской воды) переходят в состав аэрозолей и далее в состав атмосферных осадков. С другой стороны, речной сток доставляет в океан «избыток сульфатов», компенсирующих их недостаток, который образуется в процессах «механического испарения».

ЛИТЕРАТУРА

- Алекин О. А. 1966. Химия океана. Л., Гидрометеиздат.
 Алекин О. А., Бразникова Л. В. 1964. Сток растворенных веществ с территории СССР. М., «Наука».
 Беллев Л. И. 1959. Сублимация хлористого натрия морского происхождения.— Труды Морского гидрофиз. ин-та, 15.
 Беремжанов Б. А. 1966. Физико-химия процессов образования солей Прибалхашья и их использование. Алма-Ата, изд. Казах. гос. ун-та.
 Блинов Л. К. 1960. О поступлении морских солей в атмосферу и о значении ветра в солевом балансе Каспийского моря.— Труды Гос. океанограф. ин-та, вып. 15.
 Бруевич С. В. 1937. Гидрохимия Среднего и Южного Каспия. М.— Л., Изд-во АН СССР.
 Бруевич С. В. 1953. Химия и биологическая продуктивность Черного моря.— Труды Ин-та океанологии АН СССР, т. 7.

- Бруевич С. В. 1961. Об основном солевом составе океанской воды и вычисленные солёности по Кнудсену.— Труды Ин-та океанологии АН СССР, т. 47.
- Бруевич С. В., Гудков М. П. 1954. Атмосферная пыль над Каспийским морем.— Изв. АН СССР, серия геогр., № 4.
- Виноградов А. П. 1959. Химическая эволюция Земли. М., Изд-во АН СССР.
- Волков И. И., Остроумов Э. А. 1958. Определение сульфатов восстановлением их до сероводорода.— Ж. аналит. химии, т. 13, вып. 6.
- Воронков П. П. 1955. Формирование химического состава поверхностных вод. Л., Гидрометеиздат.
- Денисов П. В. 1956. Химический состав атмосферных осадков Северного Тянь-Шаня.— Докл. АН СССР, т. 110, № 5.
- Денисов П. В., Бугаев А. Л. 1956. Химический состав снега в районе г. Харькова.— Докл. АН УССР, № 1.
- Егорова В. А. 1966. Влияние ветрового режима на солевой состав атмосферных осадков северо-восточного побережья Черного моря.— Труды Ин-та океанологии АН СССР, т. 53.
- Зубов Н. Н. 1938. Морские воды и льды. М., Гидрометеиздат.
- Львович М. И. 1945. Элементы водного режима рек земного шара.— Труды п.-н. учрежд. ГУГМС, серия IV, вып. 18.
- Львович М. И. 1960. Сток рек земного шара.— Природа, № 5.
- Макинтайр Ф. 1966. Химическое фракционирование веществ, переходящих из океана в атмосферу: фосфаты, органическое вещество и пузырьки воздуха.— Тезисы докладов II Международного океанографического конгресса 30 мая — 9 июня 1966 г. М., «Наука».
- Матвеев А. А. 1961. Химический состав снега в Антарктике.— Гидрохим. материалы, т. 34.
- Полдерварт А. 1957. Химия земной коры.— В кн.: Земная кора. М., ИЛ.
- Резников А. А., Муликовская Е. П., Соколов И. Ю. 1963. Методы анализа природных вод. М., Госгеолтехиздат.
- Селиванов Л. С. 1946. Геохимия и биогеохимия рассеянного брома.— Труды Биогеохим. лаборатории АН СССР, т. 8.
- Шушкина О. В. 1956. Методика получения морских иловых вод и исследование их солевого состава.— Труды Ин-та океанологии АН СССР, т. 17.
- Baylor E. R., Suttcliffe W. U., Hirschfeld D. S. 1962. Absorption of phosphate into bubbles.— Deep-sea Res., v. 9, N 2.
- Blanchard D. C. 1954a. Bursting of bubbles at an air water interface.— Nature, v. 173, N 1048.
- Blanchard D. C. 1954b. A simple method for the production of homogeneous water drops down to 1 microne radius.— J. Colloid Sci., v. 9, N 4.
- Blanchard D. C., Woodcock A. H. 1957. Bubbles formation and modification in the sea and its meteorological significance.— Tellus, v. 9, N 2.
- Bloch M. R., Kaplan D., Kertes V., Schnerb J. 1966. Ion separation in bursting bubbles: an explanation for the irregular ion ratios in atmospheric precipitations.— Nature, v. 209, N 5025.
- Conway E. J. 1942. Mean geochemical data in relation to oceanic evolution.— Proc. Roy. Irish Acad., Sec. B, v. 48, N 8.
- Eriksson E. 1959. The yearly circulation of chloride and sulfur in nature. Pt. 1.— Tellus, v. 11, N 4.
- Eriksson E. 1960. The yearly circulation of chloride and sulfur in nature. Pt. 2.— Tellus, v. 12, N1.
- Hayami S., Toba J. 1958. Drop production by bursting of air bubbles in the sea surface.— J. Ocean. Soc. Japan, v. 14.
- Kientzler C. L., Arons A. B., Blanchard D. C., Woodcock A. H. 1957. Protographic investigation of the projection of droplets by bubbles bursting at a water surface.— Tellus, v. 6, N 7.

- Knelman F. et al.* 1954. Mechanism of the bursting of bubbles.— *Nature*, v. 173, N 4397.
- Köhler H., Bath M.* 1954. Qualitative chemical analysis of condensation nuclei from sea water.— *Nova acta Regiae soc. scient. upsaliensis*, v. 15, N 7.
- Koyama T., Sugawara K.* 1953. Separation of the components of atmospheric salt and their distribution.— *Bull. Chem. Soc. Japan*, v. 26.
- Langbein W. B.* 1949. Annual runoff in the United States.— *U. S. Surv. Circ.*, v. 52.
- Livingstone D. A.* 1963. Chemical composition of rivers and lakes.— In: *Data of geochemistry*. 6th ed. Washington, U. S. Governm. Print. Off.
- Mason B. J.* 1954. Bursting of bubbles at the surface of sea water.— *Nature*, v. 174, N 6.
- Miyake Y.* 1948. The chemical nature of the saline matter in the atmosphere.— *Geophys. Mag.*, v. 16.
- Miyake Y.* 1965. *Elements of Geochemistry*. Tokyo.
- Rubey W. W.* 1951. Geologic history of sea water: an attempt to state of the problem.— *Bull. Geol. Soc. America*, v. 62, N 9.
- Shelton H. S.* 1910. Correlation of rock and river water analyses.— *Chem. News*, v. 102.
- Shelton H. S.* 1914. The sulphate in river waters.— *Chem. News*, v. 110.
- Sugawara K., Oana S., Kayane T.* 1949. Separation of the components of atmospheric salts and their distribution.— *Bull. Chem. Soc. Japan*, v. 22.
- Sugawara K.* 1959. Bubbles fractionation of sea salt. Ejection of spray droplets with a salt composition different from that of the main sea — water when a foam burst.— *Intern. Oceanogr. Congr.* 31 Aug.— 12 Septem. 1959. Preprints. Washington, D. S.
- Wyman J., Scholander P. F., Edwards G. A., Irving L.* 1952. On the stability of gas bubbles in sea water.— *J. Marine Res.*, v. 11, N 1.

ПРОБЛЕМЫ ХИМИЧЕСКОГО БАЛАНСА МИРОВОГО ОКЕАНА

Совместно с В. Н. Иваненковым

Океанология, 1974, т. 11, вып. 5, стр. 835—841

50 лет назад, в период становления советской океанографии, в том числе и ее составной части — химической океанографии, о разработке такой проблемы, как химический баланс океанов, можно было только мечтать. В те времена еще не были известны многие общие закономерности распределения химических элементов как в океанах, так и в морях, омывающих нашу страну. За прошедшие полвека одна из основных задач химической океанографии — познание основных закономерностей распределения главных биогенных элементов в морях и океанах — близится к завершению. Вышли из печати сводки, монографии, атласы и множество статей по гидрохимии большинства морей СССР, химии Тихого океана, по Индийскому, Атлантическому и Северному Ледовитому океанам¹.

На ближайшие годы перед химической океанографией ставятся новые проблемы: 1) исследование химических процессов превращения вещества в океане; 2) исследование химического баланса океанов; 3) прогнозирование изменчивости химического режима океанов; 4) разработка теоретических основ использования химических ресурсов океанов и борьба с загрязнением.

В той или иной степени работы по всем этим проблемам уже ведутся в разных институтах.

В Институте океанологии АН СССР с 1966 г. нами начаты работы по исследованию составляющих химического баланса океанов, и в частности, по количественной оценке химического обмена внутри водной толщи и на его границе с атмосферой. Количественная оценка химического обмена океана с его дном и с сушей пока не производилась. Первоначально рассмотрим химический обмен между океаном и атмосферой, а затем некоторые составляющие химического баланса в самой водной толще океана.

¹ Часть этих работ перечислена в сводке Бруевича (1966). В последнее десятилетие вышли монографии: «Химия Тихого океана» (Бруевич и др., 1966), «Химия океана» (Алекин, 1966), «Введение в геохимию океана» (Виноградов, 1967), «Формирование современного химического состава вод Черного моря» (Скопинцев, 1975), «Химия вод Атлантического океана» (Иваненков, 1977), «Chemical Oceanography» (Riley, Skirrow, первое издание, 1965, второе издание, 1975), «Атлас океанов» (Тихий океан, 1974; Атлантический и Индийский океан, 1977), «Oceanographic Atlas of the International India Ocean Expedition» (Wyrutki, 1971). Гидрохимия вод Мирового океана изложена в монографии «Химия вод океанов» (в печати).—
Прим. ред.

ХИМИЧЕСКИЙ ОБМЕН МЕЖДУ ОКЕАНОМ И АТМОСФЕРОЙ

Для изучения химического обмена между океаном и атмосферой намечена широкая программа исследований: 1) обмен ионами основного солевого состава морской воды (Na, K, Ca, Mg, Cl, SO₄, CO₃); 2) обмен летучими компонентами (B и J); 3) обмен газами (O₂ и CO₂); 4) обмен биогенными элементами (соединениями азота, кремния и фосфора); 5) обмен органическими веществами; 6) обмен изотопами.

К настоящему времени проведены работы: а) по метаморфизации элементов основного солевого состава морской воды при испарении; б) по количественной оценке солевого обмена между океаном и атмосферой и переносу солей с океана на сушу. Результаты этих исследований опубликованы (Бруевич, Кулик, 1967; Бруевич, Корж, 1969). Изучение обмена между океаном и атмосферой бором, иодом, кислородом и двуокисью углерода продолжается.

Рассмотрим кратко основные выводы по проведенным работам.

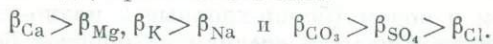
1. При механическом испарении (штормовые условия с пенообразованием) происходит перенос солей морской воды в атмосферу в виде аэрозолей. При физическом испарении (штилевые условия без образования пузырьков воздуха) перенос солей в атмосферу идет в молекулярно-дисперсном состоянии. В процессе испарения при отрыве микрокапель диаметром <0,5 мк происходит существенная метаморфизация элементов основного солевого состава. Она заключается в том, что аэрозоли, образовавшиеся из морской воды, сильно обеднены ионами Na и Cl и обогащены ионами Ca, Mg, CO₃ и SO₄.

2. Возвращение в океан выделившихся в атмосферу солей идет главным образом с дождями. Гравитационное оседание аэрозолей имеет небольшое значение. Таким образом, химический состав дождей отражает состав метаморфизованной при испарении морской воды.

Ряды ионов как в морской воде, так и в дождях, характеризующих их химический состав, одинаковы:



Но ряды коэффициентов переноса (β) для дождевых вод, в которых исключено влияние отношений ионов в подстилающей морской воде, противоположны:



Под коэффициентами переноса β понимается отношение ионно-хлорных отношений в дождях к ионно-хлорным отношениям в

морской воде. Именно этот ряд характеризует процесс метаморфизации морской воды при испарении и химический состав пограничного слоя морская вода — атмосфера толщиной порядка 1 км.

3. При построении годового химического баланса элементов основного солевого состава в Мировом океане необходимо количественно оценить перенос солей из океана в атмосферу и с океана на сушу. В настоящее время эти оценки можно сделать только в первом приближении.

Эрикссон (Eriksson, 1959) оценивает годовой перенос солей из океана в атмосферу величиной $1 \cdot 10^9$ т, исходя из количества солевых частиц в атмосфере и скорости их оседания. Но такая цифра явно занижена и противоречит другим его цифрам. Если исходить из данных по суточной скорости переноса солей через 1 км береговой черты (5,4 т) и длины береговой черты 250 000 км, то годовой перенос солей с океана на сушу будет равен $0,5 \cdot 10^9$ т. Так как перенос солей на сушу составляет 10% общего количества солей, переходящих в атмосферу при испарении, годовой перенос солей из океана в атмосферу будет равен $5 \cdot 10^9$ т.

Бруевич, исходя из того, что все хлориды, переносимые на сушу и возвращаемые в океан с речным стоком, являются циклическими, оценивает годовой перенос солей с океана на сушу величиной $0,5 \cdot 10^9$ т. Отсюда годовой перенос солей из океана в атмосферу будет равен $5 \cdot 10^9$ т (принимая, что речной сток равен округленно 10% испарения).

Есть и третий способ количественной оценки величины годового переноса солей в атмосферу с поверхности океана. По экспериментальным данным Бруевича и Коржа, при физическом испарении морской воды в среднем переносится 0,5 г солей из 1 м³ испаряющейся воды и физическое испарение составляет в среднем 5% общей величины испарения [оценивая годовой объем испарения, по Будыко и Строкиной (1970), в 450 000 км³ в год], годовой перенос солей из океана в атмосферу можно округленно оценить величиной $5 \cdot 10^9$ т. Таким образом, из $5 \cdot 10^9$ т солей, переносимых в атмосферу за год, $4,5 \cdot 10^9$ т возвращаются в океан, а $0,5 \cdot 10^9$ т переносятся на сушу и возвращаются с речным стоком в океан.

4. Экспериментальные работы по изучению обмена бором и иодом между океаном и атмосферой (Бруевич, Корж, 1974; Бруевич, Егорова, 1973) показали, что: а) в процессе испарения и переноса влаги из океана в атмосферу происходит обогащение атмосферной влаги бором и иодом (борно-хлорные и иодно-хлорные отношения в атмосферной влаге в среднем на порядок больше, чем в океанской воде); б) имеющиеся представления о составляющих химического баланса бора и иода в Мировом океане нуждаются в серьезных коррективах.

5. Количественную оценку величины годового обмена кислорода и двуокиси углерода между океаном и атмосферой с достаточной надежностью в настоящее время провести невозможно, так как нет сведений о скорости обмена этими газами через границу вода—воздух в зависимости от скорости перемешивания, от изменения температуры и от разности парциальных давлений этих газов в воде и атмосфере. Но для решения этой проблемы уже кое-что сделано, внесена ясность в истинные величины растворимости кислорода в морской воде, созданы датчики кислорода в атмосфере и воде для проведения экспериментальных работ по изучению скорости обмена кислородом через границу вода—воздух.

К настоящему времени выявлена качественная картина направления обмена кислорода и двуокиси углерода в различные сезоны года практически во всем Мировом океане. В субтропической, тропической и экваториальной зонах океанов вода на поверхности круглый год, как правило, несколько пересыщена кислородом за счет фотосинтеза, что создает условия для его выделения в атмосферу. Только в ограниченном числе районов весьма интенсивного подъема недонасыщенных кислородом вод на поверхности может наблюдаться дефицит кислорода, ведущий к его поглощению из атмосферы.

С двуокисью углерода картина обратная — в районах интенсивного подъема вод парциальное давление CO_2 в воде на поверхности превышает p_{CO_2} в атмосфере и CO_2 выделяется из океана в атмосферу. Но на большей части площади океана между 40° с. ш. и 40° ю. ш. обмен CO_2 направлен из атмосферы в океан. В умеренных и полярных широтах океанов в зависимости от сезона года и динамических условий обмен CO_2 и O_2 может быть направлен как в атмосферу, так и в океан.

ХИМИЧЕСКИЙ ОБМЕН

ВНУТРИ ВОДНОЙ ТОЛЩИ ОКЕАНА ²

При изучении химического обмена внутри водной толщи мы ограничились пока пятью наиболее изученными элементами: кислородом, углеродом, азотом, кремнием и фосфором.

В программу исследований включены следующие вопросы:

1) количественная оценка продуцирования кислорода и потребления биогенных элементов в процессе фотосинтеза в океанах;

2) количественная оценка биохимического потребления кислорода и регенерации биогенных элементов в океанах;

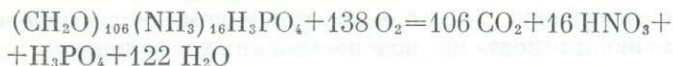
² Текст раздела представлен в новой редакции.—Прим. В. Н. Иваненкова.

3) обмен кислородом и биогенными элементами по вертикали и площади океанов;

4) обмен кислородом и биогенными элементами между океанами.

К настоящему времени закончена работа по количественной оценке обмена растворенным кислородом, кремнекислотой и фосфатами между океанами (Иваненков, Гусарова, 1973); проведена количественная оценка продуцируемого кислорода и потребляемых биогенных элементов при фотосинтезе в океанах, а также сделана количественная оценка запасов в океанах растворенного кислорода, кремнекислоты и фосфатов (Иваненков, 1974, 1977).

Рассмотрим кратко основные выводы по проведенным работам. Сначала разберем вопрос о количественной оценке продуцирования кислорода и извлечения биогенных элементов при фотосинтезе. Этот вопрос решался исходя из известной величины годовой первичной продукции и из средней величины соотношения C : Si : N : P в фитопланктоне. По модели окисления органического вещества фитопланктона (Richards, 1965)



соотношение C : N : P = 106 : 16 : 1 (в атомной форме). На окисление органического вещества (включая нитрификацию) идет 276 атомов кислорода. С учетом того, что фитопланктон океана на 80% состоит из диатомовых водорослей, соотношение Si : N во всем фитопланктоне океана в атомной форме равно 2 : 1. Отсюда в среднем соотношение C : Si : N : P = 106 : 32 : 16 : 1.

Величину валовой первичной продукции за год для Мирового океана вычисляли многие исследователи. Родоначальник радиоуглеродного метода определения первичной продукции Стиман Нильсен оценивает ее величиной 20—25 млрд. т С (Steehan Nielsen, Jensen, 1957), причем на основе небольшого числа определений (на 150 станциях). Известный специалист в области первичной продукции советский гидробиолог Винберг (1960) пришел к выводу, что ее наиболее вероятная величина лежит в пределах 35—70 млрд. т С в год. Видный специалист в исследовании органического вещества в водах океана Скопинцев (1950, 1964) принимает среднюю годовую величину первичной продукции равной 45 млрд. т С. Он взял наименьшую величину из сводки Свердрупа и др. (Sverdrup, Johnson, Fleming, 1942), согласно которой годовая первичная продукция колеблется от 45 до 90 млрд. т углерода.

Кобленц-Мишке, Волковинский, Кабанова (1968) проделали кропотливую работу, обобщив определения первичной продукции радиоуглеродным методом на 7000 станциях в Тихом, Атлантическом и Индийском океанах. Это наиболее крупная сводка по

данному вопросу. По данным этих авторов, годовая валовая первичная продукция в Мировом океане равна $(25 \div 30) \cdot 10^9$ т С. Есть основания полагать, что эти величины занижены. Ю. И. Сорокин³, родоначальник применения в СССР скляночного радиоуглеродного метода определения первичной продукции, показал, что этот метод дает сильно заниженные величины. Он считает, что более реальная годовая валовая первичная продукция в Мировом океане $(70 \div 90) \cdot 10^9$ т С.

Наши собственные оценки величины первичной продукции во многих районах океана, определенные по изменению содержания растворенного кислорода в течение суток на изопикнических поверхностях, дают значения в 1,5—3 раза бóльшие, чем те, которые приводят Кобленц-Мишке, Волковинский, Кабанова (1968).

О. И. Кобленц-Мишке и В. И. Ведерников⁴ принимают, что у скляночного радиоуглеродного метода есть несколько источников систематических ошибок. При учете минимальных величин систематических ошибок, приводимых этими авторами, величина годовой валовой первичной продукции в Мировом океане, в нашем пересчете, будет $37 \cdot 10^9$ т С, при учете максимальных величин этих ошибок — $51 \cdot 10^9$ т С, а в среднем $44 \cdot 10^9$ т С. Для дальнейших расчетов целесообразно принять за среднюю величину годовой валовой первичной продукции фитопланктона в Мировом океане $(44 \pm 7) \cdot 10^9$ т С, тем более, что большинство специалистов, как советских, так и зарубежных, оценивает ее в указанных пределах.

Годовые величины первичной продукции фитопланктона, продуцирования кислорода и потребления биогенных элементов для каждого из четырех океанов даны в табл. 1.

Для оценки роли каждой составляющей баланса того или иного химического элемента в океанах целесообразно сравнить эти составляющие с запасами элементов в океанах. Нами были рассчитаны запасы кислорода, кремнекислоты и фосфатов для каждого из океанов и для всего Мирового океана (табл. 2).

Теперь рассмотрим химический обмен между океанами. Чтобы количественно оценить его, необходимо знать направление и скорость обмена вод в проливах между ними, а также среднюю концентрацию химического элемента в отдельных частях площади живого сечения проливов, соответствующих противоположно направленным потокам вод.

О водном балансе всех океанов нет достаточно полных данных. Но по всем основным проливам, соединяющим океаны, имеются опубликованные данные или о водообмене, или о скоростях

³ Сорокин Ю. И. 1977. Продукция микрофлоры.— В кн.: Биология океана, т. 2. Биологическая продуктивность океана. М., «Наука».— Прим. В. Н. Иваненкова.

⁴ Кобленц-Мишке О. И., Ведерников В. И. 1977. Первичная продукция.— В кн.: Биология океана, т. 2, стр. 184, 185. Биологическая продуктивность океана. М., «Наука».— Прим. В. Н. Иваненкова.

Таблица 1

Средние величины годовой валовой первичной продукции фитопланктона, продуцирования кислорода и извлечения азота, кремния и фосфора при фотосинтезе (в 10^9 т/год)

Океан	Первичная продукция (в углеводе)	Продукция кислорода	Извлечение из воды		
			азота	кремния	фосфора
Северный Ледовитый	0,3	1,1	0,05	0,2	0,01
Атлантический	14,2	49,7	2,50	10,0	0,35
Индийский	12,9	45,1	2,26	9,0	0,31
Тихий	16,6	58,1	2,91	11,8	0,40
Мировой	44,0	154,0	7,72	31,0	1,07

Таблица 2

Средние концентрации и запас растворенного кислорода, кремнекислоты и фосфатов в океанах

Океан	Объем вод, 10^{15} дм ³	Средняя концентрация, мг/л			Запас, 10^{11} т		
		O ₂	Si	P	O ₂	Si	P
Северный Ледовитый	16 980	9,45	0,42	0,03	1,6	0,07	0,005
Атлантический	337 699	7,52	1,15	0,06	25,4	3,88	0,200
Индийский	291 945	5,66	1,90	0,07	16,5	5,55	0,204
Тихий	723 699	4,32	2,72	0,08	31,3	19,68	0,579
Мировой	1 370 323	5,46	2,13	0,07	74,8	29,18	0,988

течений и их направлениях, основанные главным образом на расчетах динамическим методом и частично на инструментальных измерениях. Нам оставалось только критически их сопоставить, в некоторых случаях частично дополнить, определить площади сечений противоположно направленных потоков в проливах и оценить пределы изменений составляющих водного баланса.

Из-за ограниченности места мы не можем подробно изложить построение водного баланса по каждому океану. Приведем лишь сами конечные результаты расчетов:

Океан	Годовой водообмен, 10^9 км ³ в год	Объем вод океана, 10^6 км ³	Отношение объема вод океана к годовому водообмену
Северный Ледовитый	0,38	16,98	45
Атлантический	6,58	337,70	53
Индийский	6,98	291,94	42
Тихий	6,00	723,70	121

Водный баланс Северного Ледовитого океана рассчитан нами по работам: Ратманова (1937); Максимова (1944); Федоровой и Янкиной (1963); Зубова (1956); Тимофеева (1960); Зайцева (1960); Антонова (1968); Богданова, Зайцева и Потайчука (1967); Леднева и Потайчук (1963); Пастухова, Кирюхиной и Серебрякова (1969). Водный баланс Атлантического океана вычислен с использованием работ указанных выше авторов, а также работ Корта (1962, 1963); Трешникова, Максимова и Гиндыша (1966); Шокальского (1917); Клауса (Clowes, 1933); Свердрупа и др. (Sverdrup, Johnson, Fleming, 1942), а водный баланс Индийского и Тихого океанов — по исследованиям Корта (1962, 1963); Трешникова, Максимова и Гиндыша (1966). Составляющие пресного водного баланса по океанам взяты из работ Зубенков (1956); Бudyко и Стрoкиной (1970); Самойленко и Бурмистровой (1966).

Изменчивость среднегодовых величин водообмена между океанами в многолетнем плане не превышает 10%. Из приведенных данных видно, что наибольшая величина годового водообмена у Индийского океана, а наименьшая у Тихого (не считая небольшого Северного Ледовитого океана). Чем больше величина отношения объема вод океана к годовому водообмену, тем лучше условия для накопления биогенных элементов и для увеличения дефицита кислорода в слоях с наименьшим обновлением вод.

На основе данных о водообмене в проливах и средних концентрациях кислорода, кремнекислоты и фосфатов в соответствующих частях живого сечения проливов были рассчитаны приходные и расходные составляющие обмена этими элементами по каждому проливу между океанами, а также результирующие химического обмена. Приведем средние значения (табл. 3).

Из табл. 3 видно, что величины годового обмена кислородом, кремнекислотой и фосфатами сопоставимы с величинами годового продуцирования кислорода и потребления кремнекислоты и фосфатов в процессе фотосинтеза. Результирующие химического обмена между океанами не равны нулю, а довольно значительны, что объясняется различием в концентрациях рассматриваемых элементов в обменивающихся водах.

В Атлантическом и Северном Ледовитом океанах отрицательным результирующим по кислороду соответствуют положительные результирующие по кремнекислоте и фосфатам. В Индийском и Тихом океанах картина обратная. В первых двух океанах эти результирующие компенсируются продуцированием кислорода и потреблением биогенных элементов при фотосинтезе, а в Индийском и Тихом океанах — биохимическим потреблением кислорода и регенерацией биогенных элементов.

Мы рассмотрели результаты только по трем составляющим

Таблица 3

Обмен растворенным кислородом, кремнекислотой и фосфатами между океанами и их результирующие (в 10^9 т в год)

Океан	O ₂			Si			P		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III
Северный Ледовитый	3,5	3,9	-0,4	0,101	0,095	+0,006	0,013	0,011	+0,002
Атлантический	47,6	49,6	-2,0	18,89	17,25	+1,64	0,484	0,408	+0,076
Индийский	50,7	49,2	+1,5	18,01	20,63	-2,62	0,437	0,485	-0,048
Тихий	41,6	41,0	+0,6	17,81	17,82	-0,01	0,411	0,440	-0,029

Примечание: I — приход, II — расход, III — результирующая.

химического баланса океанов. Предстоит еще большая работа по количественной оценке многих других его составляющих, прежде чем будет получена окончательная картина химического круговорота в океанах в количественном выражении.

ЛИТЕРАТУРА

- Алекин О. А. 1966. Химия океана. Л., Гидрометеоиздат.
- Антонов В. С. 1968. Возможная причина пульсаций водообмена между Северным Ледовитым и Атлантическим океанами.— Проблемы Арктики и Антарктики, вып. 29.
- Атлас океанов. 1974. Часть 1. Тихий океан. М., изд. Главн. упр. навигации и океанографии МО СССР.
- Атлас океанов. 1977. Часть 2. Атлантический и Индийский океаны. М., изд. Главн. упр. навигации и океанографии МО СССР.
- Богданов М. А., Зайцев Г. Н., Потапчук С. И. 1967. Динамика водных масс в районе Фареро-Исландского порога.— Материалы конференции по результатам океанографических исследований в Атлантическом океане. Калининград, изд. АтлантНИРО.
- Бруевич С. В. 1966. Развитие работ по химии моря в СССР.— Гидрохим. материалы, т. 45.
- Бруевич С. В., Гусарова А. Н., Зайцева Е. Д., Иваненков В. Н., Коннов В. А., Кулик Е. З., Попов Н. И., Сапожников В. В., Старикова Н. Д., Чернякова А. М., Шишкина О. В. 1966. Химия Тихого океана. М., «Наука».
- Бруевич С. В., Кулик Е. З. 1967. Химическое взаимодействие между океаном и атмосферой.— Океанология, т. 7, вып. 3.
- Бруевич С. В., Корж В. Д. 1969. Солевой обмен между океаном и атмосферой.— Океанология, т. 9, вып. 4.
- Бруевич С. В., Корж В. Д. 1971. Об обмене бором между морем и атмосферой.— Океанология, т. 11, вып. 3.
- Бруевич С. В., Егорова В. А. 1973. Иод в атмосферной влаге в районе Геленджика.— В кн.: Исследования по химии моря. М., «Наука».
- Будыко М. И., Строчкина Л. А. 1970. Водный баланс океанов.— Метеорология и гидрология, № 4.
- Винберг Г. Г. 1960. Первичная продукция водоемов. Минск, Изд-во АН БССР.

- Виноградов А. П. 1967. Введение в геохимию океана. М., «Наука».
- Зайцев Г. Н. 1960. Тепловой баланс Норвежского и Гренландского морей и факторы его образующие.— В кн.: Советские рыбохозяйственные исследования в морях Европейского Севера. М., «Рыбное хозяйство».
- Зубенко Л. И. 1956. Водный баланс континентов и океанов.— Докл. АН СССР, т. 108, № 5.
- Зубов Н. Н. 1956. Основы учения о проливах Мирового океана. М., Географгиз.
- Иваненков В. Н., Гусарова А. Н. 1973. Годовой обмен растворенным кислородом, кремневой кислотой и неорганическим растворенным фосфором между океанами.— В кн.: Химия морей и океанов. М., «Наука».
- Кобленц-Мишке О. И., Волковинский В. В., Кабанова Ю. Г. 1968. Новые данные о величине первичной продукции Мирового океана.— Докл. АН СССР, т. 183, № 5.
- Корт В. Г. 1962. Водообмен между океанами.— Океанология, т. 2, вып. 4.
- Корт В. Г. 1963. Водообмен Южного океана.— Океанологические исследования, № 8.
- Леднев В. А., Потайчук М. С. 1963. Расход атлантической воды через Фареро-Шетландский пролив.— В кн.: Океаны и моря. М., Географгиз.
- Максимов И. В. 1944. К определению порядковой величины годового стока Тихого океана в Северный Ледовитый океан через Берингов пролив.— Проблемы Арктики, № 2.
- Пастухов А. Ф., Кирюхина И. М., Серебряков А. А. 1969. Водообмен через Фареро-Шетландский и Фареро-Исландский проливы.— Морские гидрофизические исследования, т. 4(46). Севастополь, изд. МГИ АН УССР.
- Ратманов Г. Е. 1937. К вопросу о водообмене через Берингов пролив.— Исследование морей СССР, вып. 25.
- Самойленко В. С., Бурмистрова В. Д. 1966. Испарение и осадки в Тихом океане.— Метеорологические условия над Тихим океаном. М., «Наука».
- Скопинцев Б. А. 1950. Органическое вещество в природных водах (водный гумус).— Труды Гос. океанограф. ин-та, № 17(29).
- Скопинцев Б. А. 1964. Расчет образования и окисления органического вещества в морских водах.— Океанологические исследования, № 13.
- Скопинцев Б. А. 1975. Формирование современного химического состава вод Черного моря. Л., Гидрометеиздат.
- Тимофеев В. Т. 1960. Водные массы Арктического бассейна. Л., Гидрометеиздат.
- Трешников А. Ф., Максимов И. В., Гиндыш Б. В. 1966. Великий восточный дрейф Южного океана.— Проблемы Арктики и Антарктики, вып. 22.
- Федорова З. П., Якина Э. С. 1963. Поступление тихоокеанской воды через Берингов пролив в Чукотское море.— Океанология, т. 3, вып. 5.
- Шокальский Ю. М. 1917. Океанография, Пг.
- Clowes A. I. 1933. Influence of the circulation in the south-west Atlantic Ocean.— Nature, v. 131.
- Richards F. A. 1965. Anoxic basins and fiords.— In: Chemical Oceanography, v. 1. London — New York, Acad. Press.
- Riley J. P., Skirrow G. 1975. Chemical Oceanography, v. 1—4. London — York, Acad. Press.
- Riley J. P., Skirrow G. 1975. Chemical Oceanography, v. 1—4. London — New York, Acad. Press.
- Steeman Nielsen E., Jensen A. 1957. Primary oceanic production the autotrophic production of organic matter in the oceans.— «Galathea-2», Rept 1.
- Sverdrup H. U., Johnson M., Fleming R. 1942. The Oceans. New York.
- Wyrtki K. 1974. Oceanographic Atlas of the international Indian Ocean expedition. Honolulu.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
-----------------------	---

I. Задачи химической океанографии

Состояние и перспективы развития работ по химии моря	9
Современные направления в химии моря	15
Проблемы химии моря	27

II. Региональная гидрохимия

Гидрохимические черты Каспийского моря	32
Химия и биологическая продуктивность Черного моря	50
Основные черты химии Тихого океана (совместно с В. Н. Иваненковым, А. Н. Гусаровой, В. В. Сапожниковым, А. М. Черняковой)	98

III. Биогеохимия

Определение продукции органического вещества в море	107
Распределение вещества среди отдельных групп организмов Каспийского моря	122
Элементарный состав воды Мирового океана	135
К геохимии кремния в море	141
Нитриты и нитрификация в море	156
О темпах минерализации взвешенного органического вещества в низких широтах Тихого океана в предсидиментационную стадию	176

IV. Химия грунтовых растворов и палеохимия

Биогенные элементы в грунтовых растворах Северного, Среднего и Южного Каспия (совместно с Е. Г. Виноградовой)	181
Погребенные опресненные воды под современными осадками Черного моря	186
К изучению химической стратификации в придонном слое и водной толще Черного моря	190
Биогенные элементы в грунтовых растворах Тихого океана	199
Щелочной резерв вод и грунтовых растворов морей и океанов	219

V. Осадки и осадконакопление (на примере Каспийского моря)

Основные черты осадкообразования на Каспийском море (по распределению карбонатов, Fe, Mn и P в морских осадках) (совместно с Е. Г. Виноградовой)	269
Изменения в характере осадкообразования на Каспийском море в историческое время	272
Атмосферная пыль над Каспийским морем (к вопросу о морском осадкообразовании) (совместно с М. П. Гудковым)	274

VI. Гидрохимическая структура и составляющие химического баланса

Химическая структура вод Индийского и Тихого океанов и Антарктического района (совместно с В. Н. Иваненковым, А. Н. Богдавленским, А. Н. Гусаровой, В. А. Конновым, В. В. Сапожниковым, А. М. Черняковой)	286
О балансе биогенных элементов в Каспийском море	289
О содержании CO ₂ в атмосфере над Тихим и Индийским океанами и в районе Черного моря (совместно с С. В. Люцаревым)	298
Химическое взаимодействие между океаном и атмосферой (совместно с Е. З. Кулик)	302
Проблемы химического баланса Мирового океана (совместно с В. Н. Иваненковым)	324

Семен Владимирович Бруевич
ПРОБЛЕМЫ ХИМИИ МОРЯ

Сборник статей

Утверждено к печати
Институтом океанологии
им. П. П. Ширшова
Академии наук СССР

Редакторы *Н. Г. Явкина, Р. А. Баранова*
Художник *В. Н. Вознобой*
Художественный редактор *С. А. Литвак*
Технический редактор *А. М. Сагарова*
Корректор *Л. В. Лукичева*

ИБ № 6313

Сдано в набор 17.10.77.
Подписано к печати 5.05.78.
Т-07331. Формат 60×90¹/₁₆.
Бумага типографская № 1.
Гарнитура обыкновенная
Печать высокая.
Усл. печ. л. 21,1. Уч.-изд. л. 22,6.
Тираж 1500 экз. Тин. зак. 2978.
Цена 2 р. 60 к.

Издательство «Наука»
117485, Москва, В-485, Профсоюзная ул., 94а

2-я типография издательства «Наука»
121099, Москва, Г-99, Шубинский пер., 10

2 p. 60 x

2531

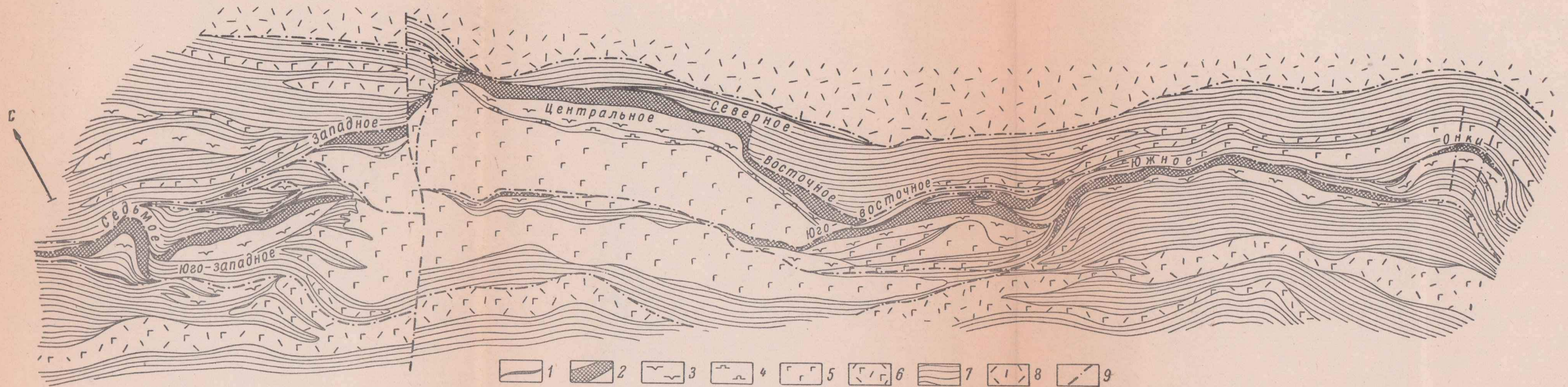


Рис. 42. Схематическая геологическая карта Восточного рудного узла. Составлена с учетом материалов ГРП и комбината.

1 — сплошные и брекчиевидные сульфидные руды; 2 — вкрапленные сульфидные руды в перидотитах; 3 — серпентинизированные перидотиты; 4 — пироксениты; 5 — габбро; 6 — габбро-диабазы; 7 — туфогенно-осадочные породы; 8 — аффузивные диабазы; 9 — тектонические нарушения.

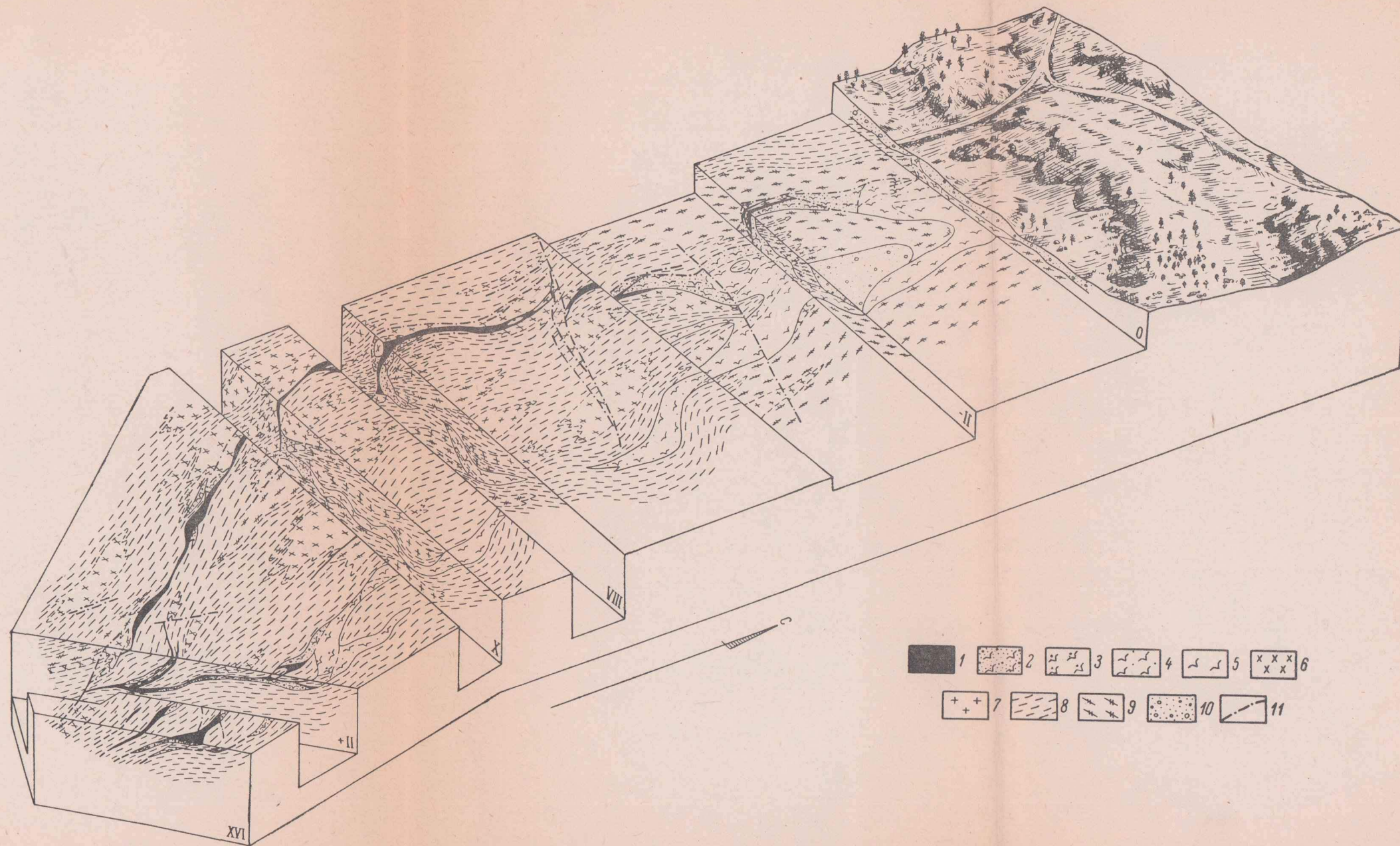
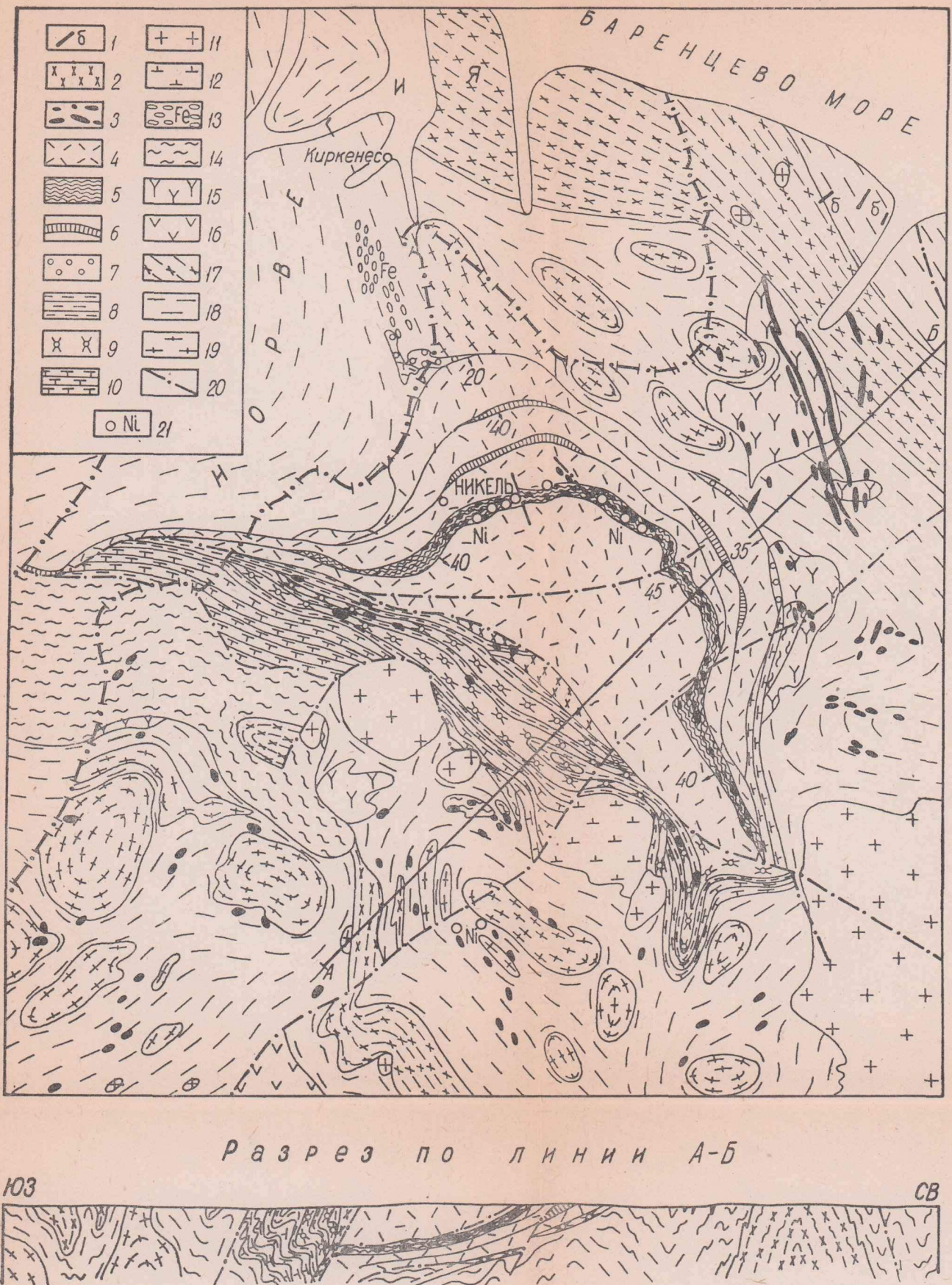


Рис. 50. Блок-диаграмма Аллареченского медно-никелевого месторождения.

1 — сплошные сульфидные руды; 2 — богатые вкрашенные руды; 3 — рядовые вкрашенные руды; 4 — ультраосновные породы с редкой вкрашенностью сульфидов; 5 — ультраосновные породы; 6 — плагиомикроклиновые и микроклиновые гранито-гнейсы; 7 — плагиоклазовые гранито-гнейсы; 8 — биотитовые гнейсы; 9 — амфиболиты; 10 — четвертичные отложения; 11 — разрывные нарушения.



Разрез по линии А-В

ЮЗ

СВ



Рис. 2. Геологическая карта Печенгского района (по Г. И. Горбунову, 1968; с дополнениями по В. Г. Загородному и др., 1974).

Гиперборей (рифей): 1 — полиметаллические жилы. Протерозой: 2 — плагнопорфириты, 3 — ультраосновные и основные породы; печенгская серия: 4 — эффузивные диабазы, метадиабазы, мандельштейны и туфы, 5 — филлиты и туффиты, 6 — доломиты, кварциты и аркозы, 7 — базальные конгломераты; тундровая серия: 8 — сланцы кварц-биотитовые, кварц-биотит-амфиболовые, кварц-карбонатные и углистые, 9 — расщепленные метадиабазы, 10 — сланцеватые амфиболиты, амфиболиты, амфиболовые и слюдяные сланцы и кварциты,

11 — микроклиновые и плаггиомикроклиновые граниты, 12 — гранодиориты. Архей: 13 — железорудная серия (конгломераты, слюдяные сланцы и железистые кварциты), 14 — двуслюдяные и гранат-амфиболовые гнейсы, 15 — олигоклазовые гнейсо-граниты, 16 — гиперстеновые гнейсо-граниты; кольская серия: 17 — гранат-биотитовые гнейсы, 18 — нерасчлененный комплекс слюдяных гнейсов, 19 — комплекс древнейших гнейсо-гранодиоритов; 20 — разрывные нарушения; 21 — медно-никелевые месторождения.

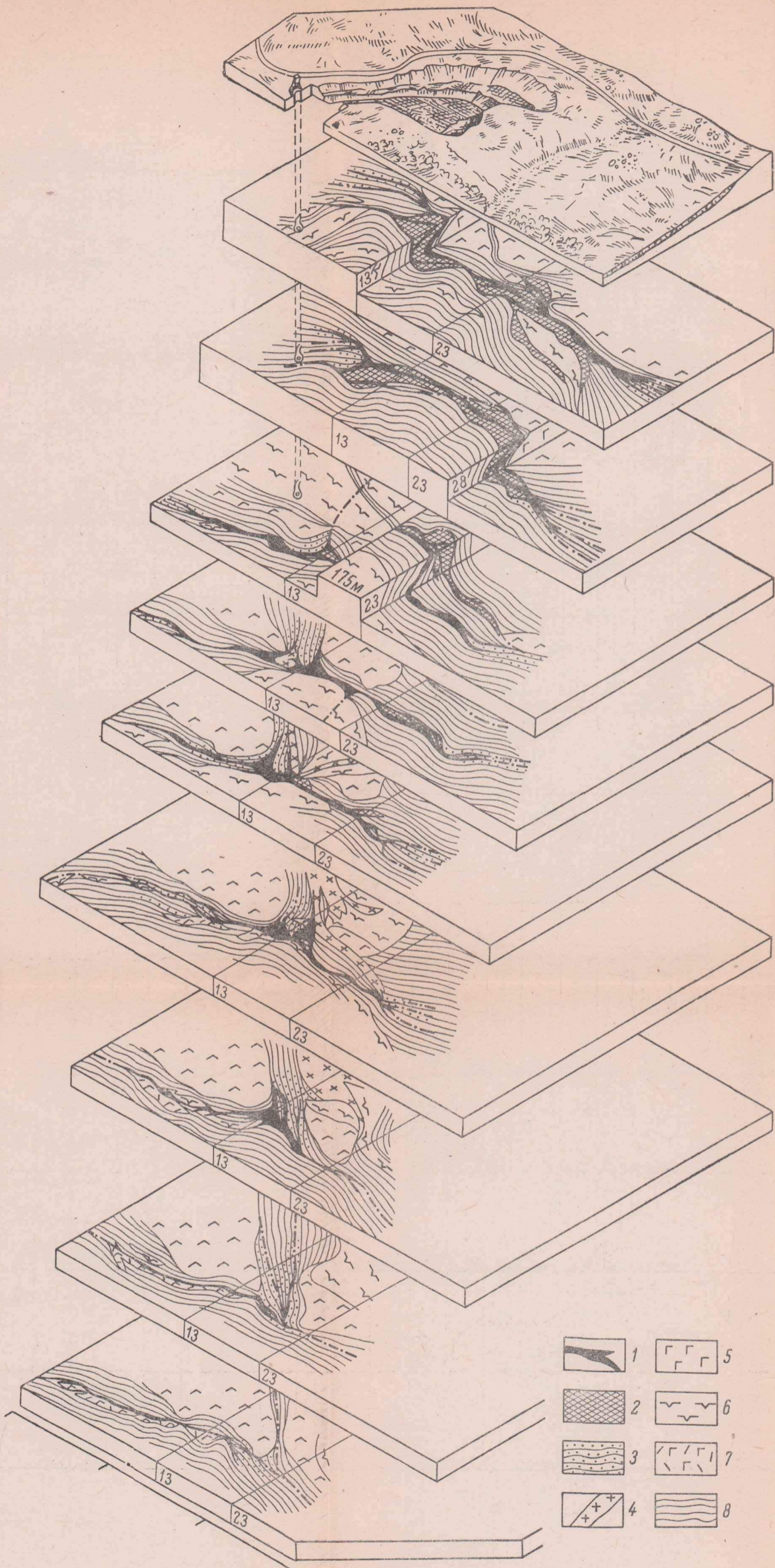


Рис. 13. Блок-диаграмма месторождения Каула.

1 — сплошные и брекчиевидные сульфидные руды; 2 — вкрапленные руды в серпентинитах; 3 — оруденелые филлиты; 4 — дайки диабазов; 5 — габбро; 6 — серпентиниты; 7 — габбро-диабазы; 8 — филлиты.

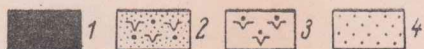
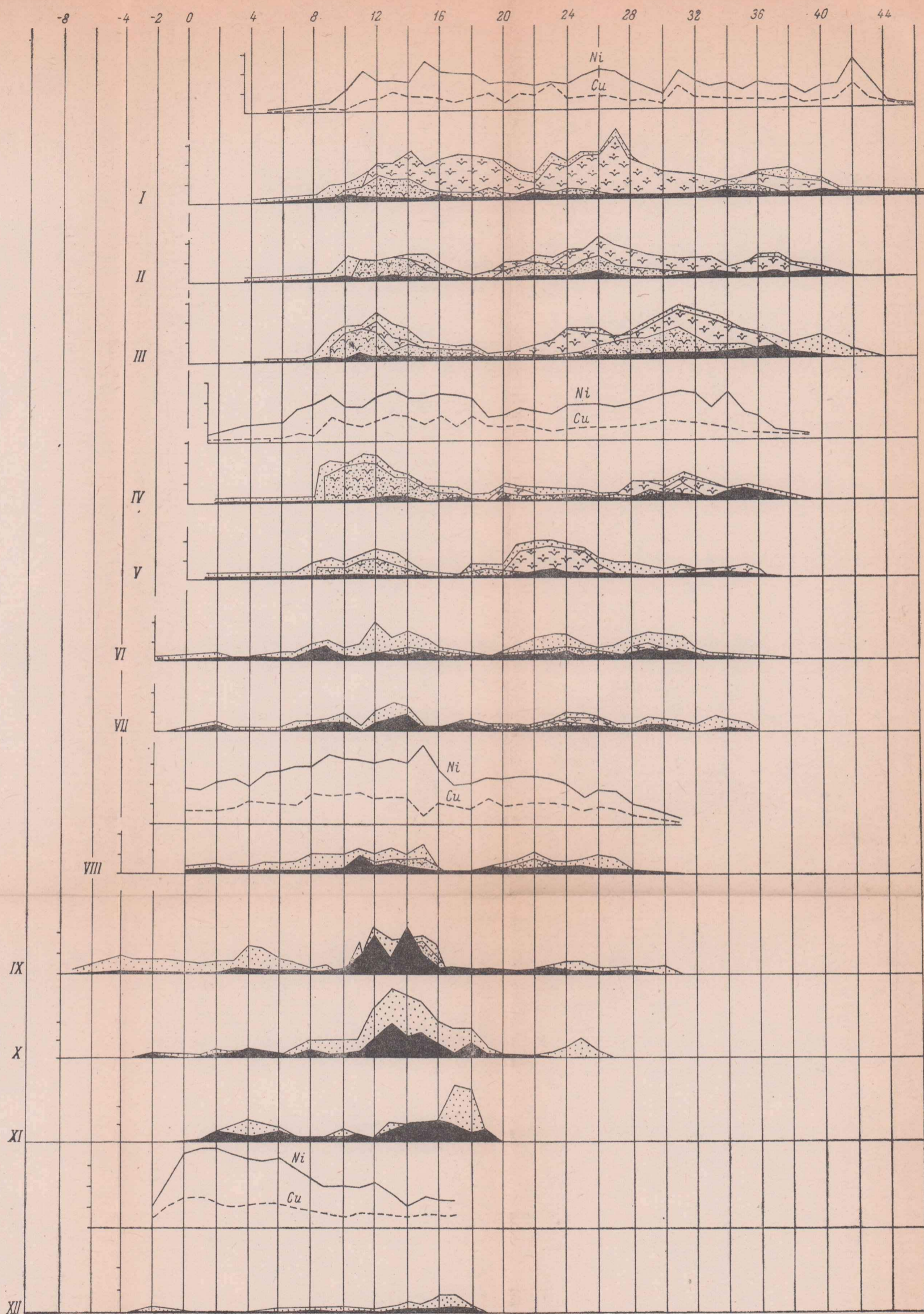


Рис. 14. Графики изменения мощности руд различных типов и содержания никеля и меди по простиранию и падению рудного тела. Месторождение Каула.

1 — сплошные и брекчиевидные руды; 2 — богатые вкрапленные руды в серпентинитах; 3 — рядовые вкрапленные руды в серпентинитах; 4 — оруденелые филлиты.
Римские цифры — номера горизонтов; арабские — номера профилей.

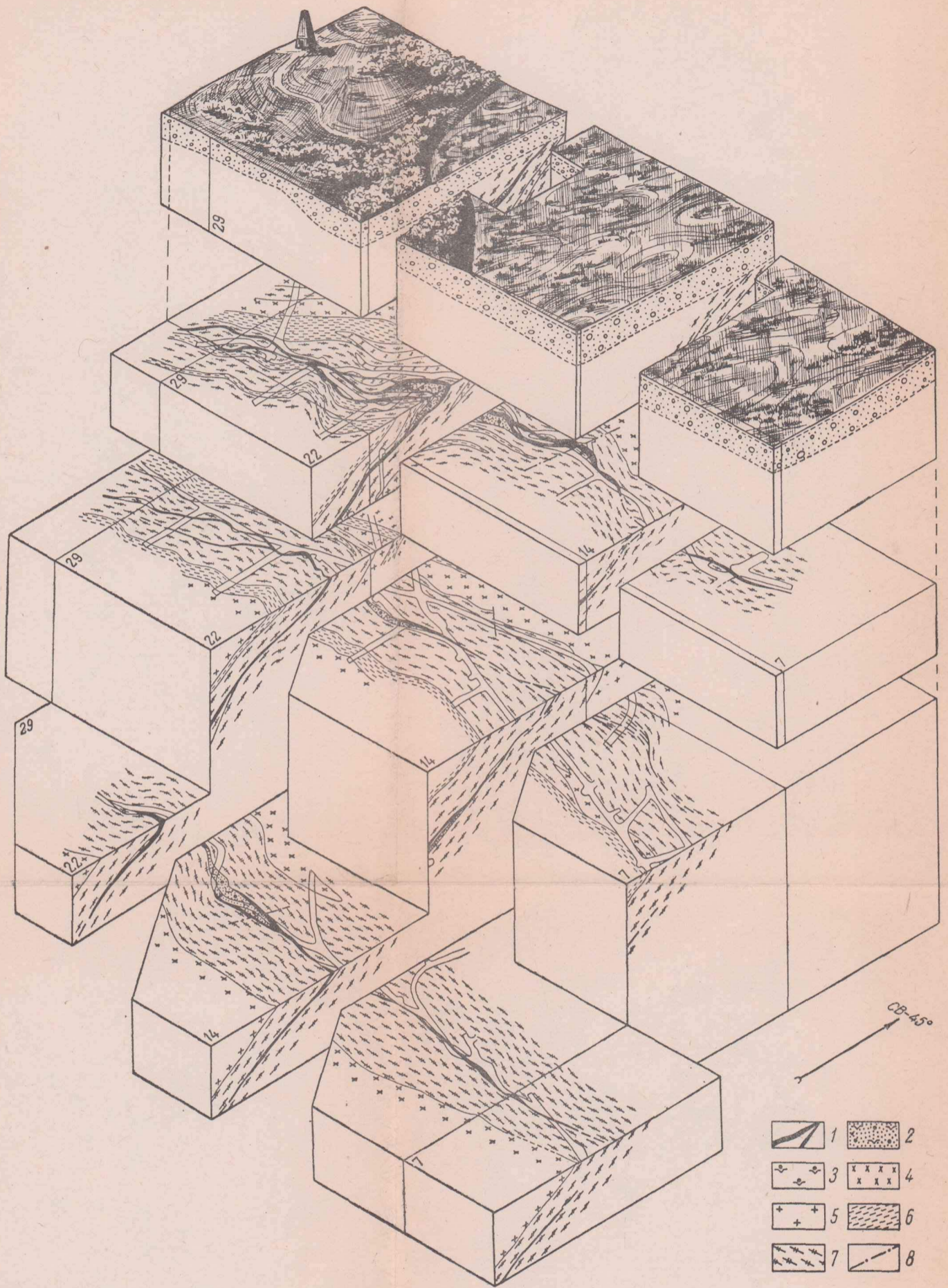


Рис. 58. Блок-диаграмма Верхней рудной залежи месторождения Восток.

1 — брекчиевидные руды; 2 — интенсивно оруденелые ультраосновные породы; 3 — слабо оруденелые ультраосновные породы; 4 — плагиоми-
 кроклиновые гранито-гнейсы; 5 — плагиоклазовые гранито-гнейсы; 6 — биотитовые гнейсы; 7 — полевошпатовые амфиболиты; 8 — разрывные
 нарушения.

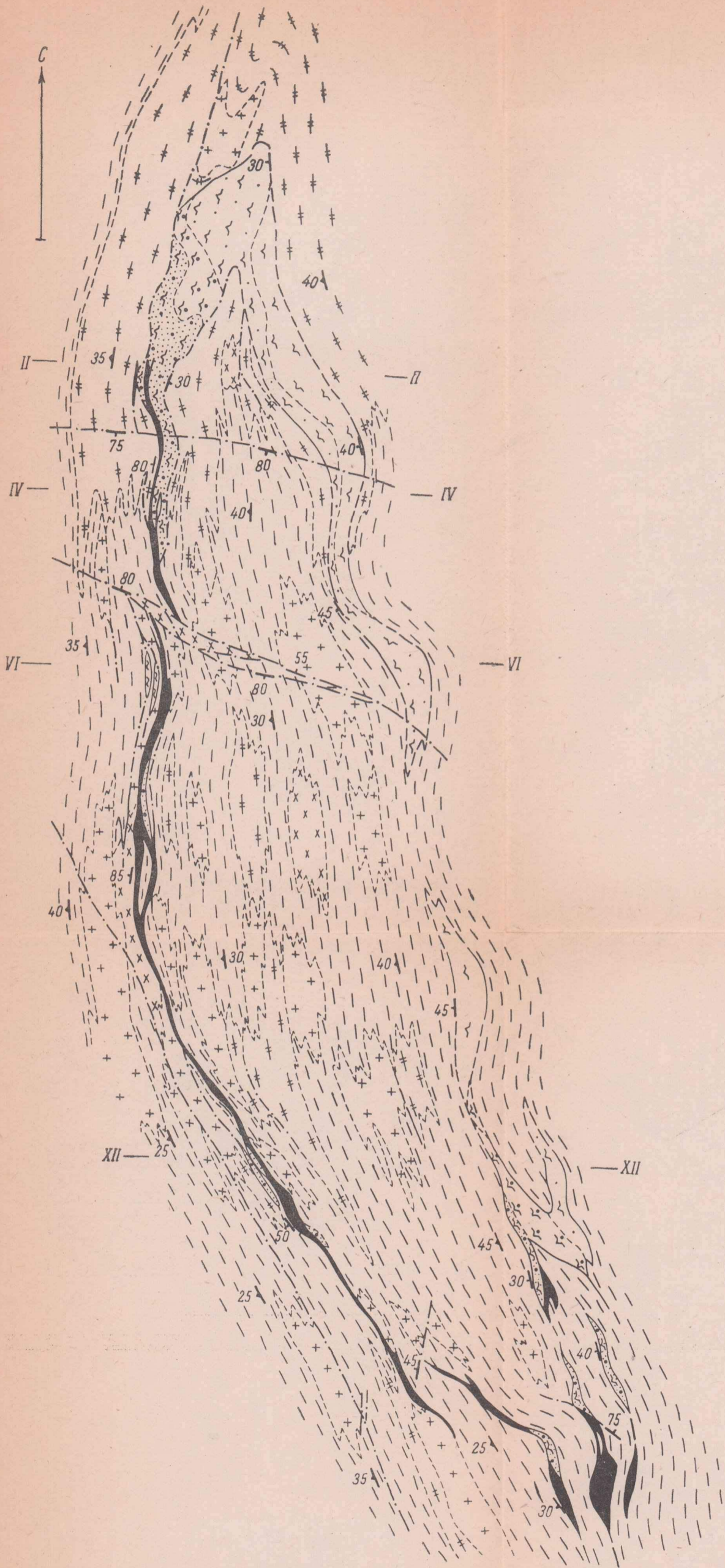


Рис. 51. Геолого-структурный план горизонта 130 м Аллареченского месторождения.
Условные обозначения те же, что на рис. 50.

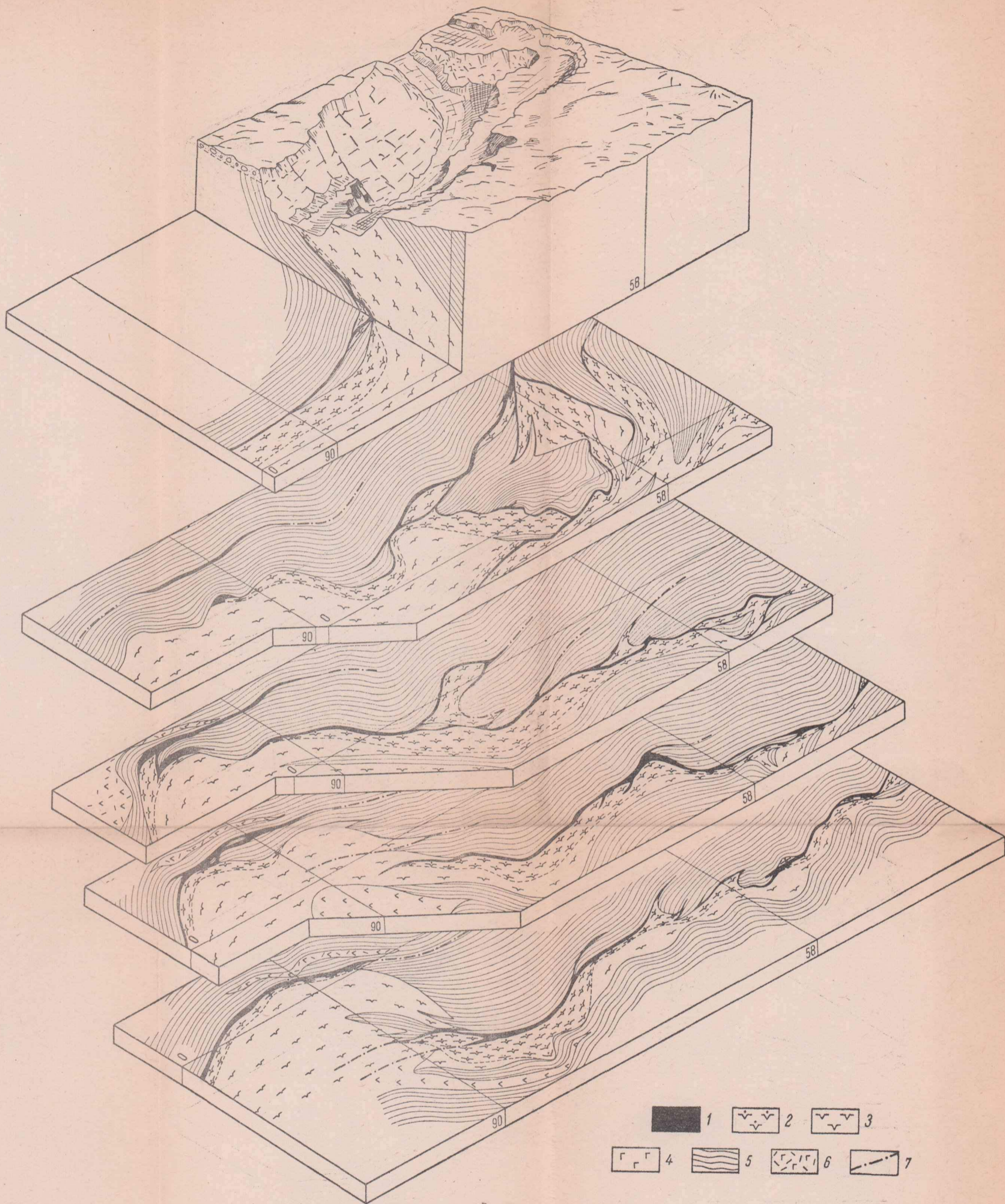


Рис. 30. Блок-диаграмма месторождения Верхнее.

1 — брекчиевидные и сплошные сульфидные руды; 2 — вкрапленные руды в серпентинитах; 3 — серпентиниты; 4 — габбро; 5 — филлиты; 6 — габбро-диабазы; 7 — тектонические нарушения.

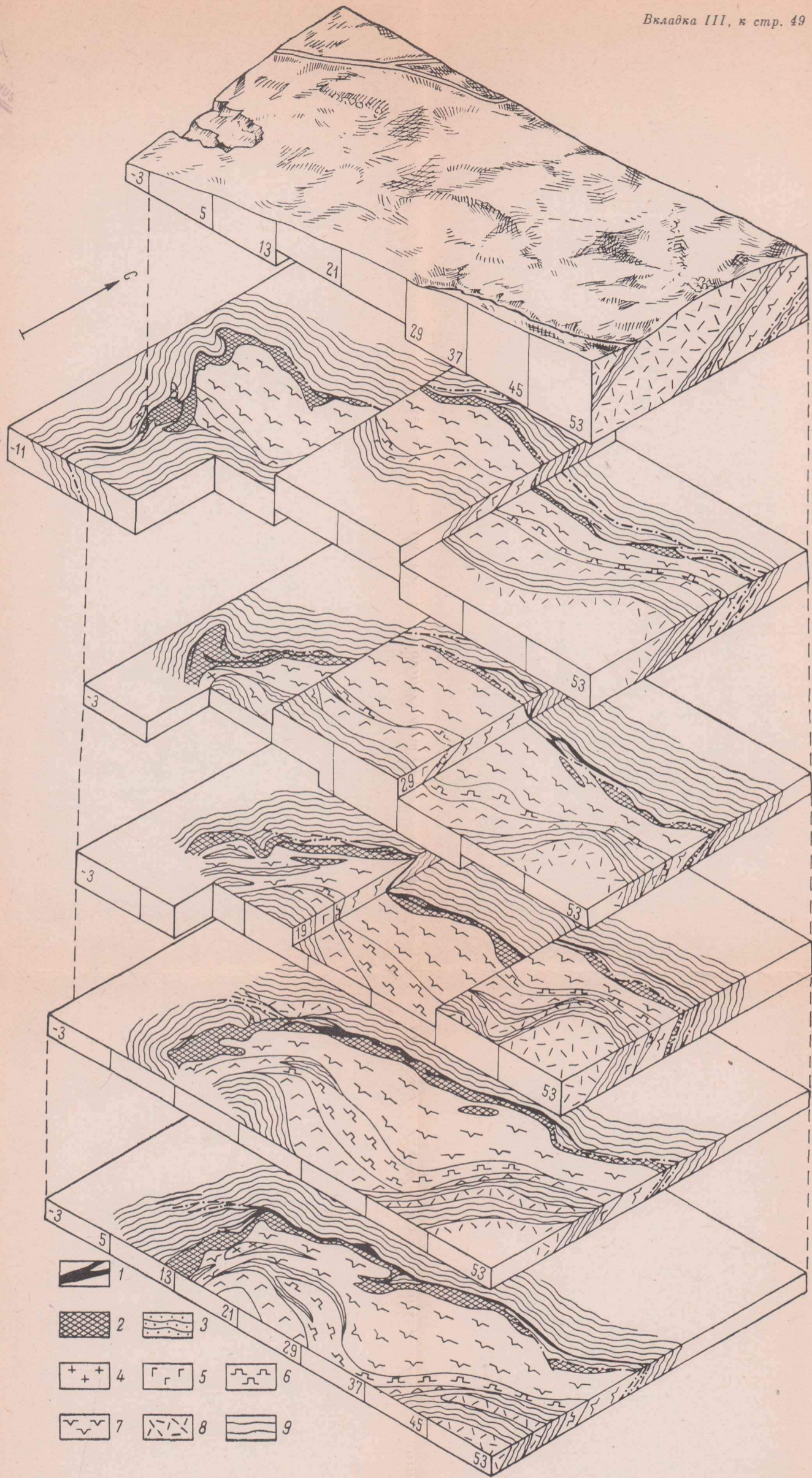


Рис. 26. Блок-диаграмма месторождения Фланговое.

1 — сплошные и брекчиевидные руды; 2 — вкрапленные руды в серпентинитах; 3 — оруденелые филлиты; 4 — дайки диабазов; 5 — габбро; 6 — пироксениты; 7 — серпентиниты; 8 — диабазы; 9 — филлиты.