АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ОКЕАНОГРАФИЧЕСКАЯ КОМИССИЯ

ХИМИЧЕСКИЕ РЕСУРСЫ МОРЕЙ И ОКЕАНОВ

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
МОСКВА 1970

Сборник содержит обширную информацию по химии льда, морских вод и морских осадков. Отражены общие вопросы химии Мирового океана, приведены данные по минеральным соединениям, по отдельным компонентам органического комплекса морских вод и освещены новые методы их изучения. Ряд геохимических работ посвящен исследованию жидкой фазы донных отложений и органического вещества твердой фазы осадков. Отдельные вопросы химии моря рассмотрены на конкретных примерах Арктического бассейна; Атлантического и Индийского океанов; Азовского, Балтийского, Красного, Средиземного и Черного морей.

Рассчитан на океанографов, геохимиков, гидрохимиков, геологов, географов и работников в области рыбного хозяйства.

Ответственный редактор
доктор химических наук профессор
С. В. БРУЕВИЧ

3-п

2-3-6
360-69(1)

В. Л. ЦУРИКОВ

ФОРМИРОВАНИЕ И ИЗМЕНЕНИЕ СОЛЕНОСТИ МОРСКОГО ЛЬДА

Океанографическая комиссия АН СССР

При формировании льда в море часть морской воды захватывается между элементарными ледяными пластинками. В результате в свежеобразовавшийся морской лед всегда включены ячейки с рассолом, и соленость льда зависит от солености воды и скорости его нарастания. В дальнейшем соленость льда изменяется во времени (в общем уменьшаясь). Это обусловлено разными причинами. Из них можно назвать: 1) миграцию ячеек с рассолом под действием силы тяжести или под влиянием градиента температуры; 2) диффузию ионов из рассола по капиллярам, открытым в талую воду на поверхности льда или в подледную воду; 3) вытеснение рассола из открытых капилляров талой или морской водой.

Попытка дать количественную оценку солености льда $S_л$, нарастающего со скоростью dh/dt из воды с соленостью $S_в$, уже была сделана автором (Цуриков, 1965) исходя из модели строения морского льда, разработанной Уиксом и Андерсоном, и формулы Франка, примененной Уиксом и Гамильтоном для выражения зависимости между размерами элементарных пластинок льда и скоростью нарастания ледяного покрова. Получена зависимость

$$S_л = 1{,}006\, S_в \frac{7\sqrt{dh/dt}}{7\sqrt{dh/dt} + 10{,}30}. \qquad (1)$$

В другой статье автора (Цуриков, 1967) делается попытка дать метод приближенного расчета изменения солености льда вследствие миграции ячеек с рассолом. Пока не удалось получить количественного решения для случая изменения солености вследствие диффузии ионов и вытеснения рассола талой или морской водой. Как уже указывалось (Цуриков, 1967), эти процессы происходят сравнительно быстро — во время интенсивного разрушения ледяного покрова. В отличие от них миграция рассола продолжается всю зиму и является основной причиной изменения солености льда.

В данной статье производится проверка обоих методов расчета солености льда на материалах наблюдений в море [формула (1) была получена на основании лабораторных экспериментов]. Подробно рассматриваются данные, необходимые для расчетов, анализируется вопрос, какой из процессов изменения солености льда преобладал в каждый момент наблюдений.

Для этих целей требовались материалы по солености сравнительно тонкого, интенсивно нараставшего морского льда, для которого можно принять постоянство по вертикали солености и градиента температуры (считая его равным разности температуры воды и воздуха, отнесенной к толщине льда). Кроме того, нужны были данные о послойном распределении солености в сравнительно толстом морском льду с неоднородным градиентом температуры, осложняющим процесс изменения солености, поскольку в этом случае надо рассматривать не только односторонюю миграцию рассола в более теплые слои льда, но и перераспределение его между ра

личными слоями льда под влиянием этих градиентов. Желательно, чтобы при этом не происходило нарастания льда, еще более осложняющего ход изменения солености. Естественно, что этим сведениям должны сопутствовать измерения температуры льда на нескольких горизонтах, чтобы можно было оценить ее вертикальные градиенты.

Для получения указанных материалов студентом Московского государственного университета Г. Н. Паниным зимой 1964/65 г. были поставлены специальные наблюдения в Чупской губе Белого моря. В припае была вырублена большая прорубь, на которой в течение трех суток наращивался лед. Через каждые сутки брались пробы льда для таяния. К сожалению, не удалось определить содержания главнейших ионов в талой воде. Ее соленость находилась по результатам ареометрирования при помощи «Океанологических таблиц». При этом допускалось, что солевой состав льда и морской воды одинаков, хотя для молодого льда такое допущение правдоподобно (Цуриков, 1965), его еще необходимо проверить. Поэтому полученные величины, в отличие от действительной солености, обозначим S_ρ. Заметим, что определенная этим же способом соленость подледной воды оказалась равной 18,10‰. Результаты определений такой «солености» льда, а также его толщины и скорости нарастания приведены в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

Результаты наблюдений и некоторые расчетные характеристики изменения солености молодого тонкого льда

Сутки	Средняя толщина льда, см	S_ρ, ‰	Скорость нарастания льда, мм/час	$S_{\rho l}$, ‰	$\frac{\partial s}{\partial z}$	$\overline{\left(\frac{\partial s}{\partial z}\right)}$	m	$\frac{1}{m}\overline{\left(\frac{\partial s}{\partial z}\right)}$	B
I	6,7	8,59	2,79	9,60	2,24	2,10	0,00978	2,15	−0,114
II	8,5	5,77	0,33	5,08	1,95	1,84	0,00891	2,06	−0,131
III	11,2	5,08	1,16	7,61	1,63				
								Среднее	−0,122

Значительно труднее было получить материалы по изменению солености толстого льда. Имеющиеся в литературе данные о температуре льда иногда сопровождаются сведениями о его хлорности или плотности талой воды, но не о полном содержании солей. Немногочисленные же материалы по солености льда приведены, как правило, без результатов измерения его температуры. Однако в фондах Арктического и антарктического научно-исследовательского института удалось найти результаты измерений температуры неподвижного льда пр. Вилькицкого, производившихся в 1951 г. экспедицией на ледоколе «Северный Полюс», для которого А. А. Мусиной (1960) были сделаны определения ионного состава и суммы ионов (табл. 2). Химические определения льда и измерения температуры льда производились на различных горизонтах. Первые выполнены на горизонтах, указанных в таблице. Температура измерялась термометрами сопротивления, вмороженными в слои 11, 30, 74, 115 и 178 *см* от поверхности льда и опущенными в воду до глубин 240 и 290 *см*. В связи с этим результаты химических определений потребовалось привести к горизонтам измерения температуры или к горизонтам, близким к ним: 30, 75, 115 и 180 *см*. Для этого были построены графики вертикального распределения солености во льду[1], с которых снимались значения солености на указанных горизонтах. Полученные таким образом величины представлены в табл. 3. Дан-

[1] Под соленостью здесь понимается сумма хлорности (Cl) и главнейших ионов — Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, SO_4^{2-}, HCO_3^- — в талой воде.

Ионный состав толстого неподвижного льда (Мусина, 1960)

ТАБЛИЦА 2

Дата, 1951 г.	Толщина	Слой от поверхности льда, см	Средняя глубина слоя	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Сумма ионов
				Содержание, г/кг							
6.V	227	10—65	38	2,240	0,312	0,023	1,229	0,042	0,042	0,150	4,045
		175—227	201	1,230	0,278	0,022	1,067	0,035	0,043	0,128	3,503
20.V	228	10—70	40	1,739	0,439	0,020	1,052	0,032	0,039	0,116	3,437
		80—150	115	2,168	0,286	0,020	1,186	0,039	0,048	0,145	3,892
		150—228	189	2,099	0,290	0,020	1,154	0,034	0,047	0,141	3,785
1.VI	230	0—20	10	1,265	0,825	0,038	0,992	0,030	0,038	0,034	3,272
		20—35	28	2,013	0,411	0,020	1,173	0,036	0,044	0,134	3,831
		35—65	50	1,798	0,240	0,020	0,993	0,027	0,039	0,122	3,239
		65—100	82	1,673	0,212	0,015	0,910	0,032	0,037	0,111	2,990
		145—180	162	2,300	0,323	0,023	1,280	0,040	0,051	0,115	4,172
		180—240	210	1,685	0,238	0,015	0,934	0,032	0,038	0,113	3,055
16.VI	218	10—20	15	0,526	0,258	0,038	0,380	0,011	0,022	0,036	1,271
		20—55	38	1,772	0,510	0,017	1,099	0,033	0,040	0,121	3,592
		80—175	128	2,275	0,323	0,018	1,262	0,043	0,051	0,153	4,125
		200—218	209	2,220	0,316	0,018	1,223	0,043	0,030	0,146	4,037
23.VI	250	10—25	18	1,877	0,275	0,015	1,045	0,029	0,041	0,124	3,406
		25—45	35	1,250	0,314	0,010	0,779	0,038	0,028	0,084	2,563
		125—200	162	2,083	0,299	0,015	1,151	0,038	0,046	0,140	3,112
		200—230	215	1,710	0,242	0,014	0,957	0,038	0,038	0,116	3,107
		230—244	237	1,526	0,214	0,015	0,846	0,027	0,034	0,103	2,765
3.VII	174	0—10	5	0,860	0,135	0,010	0,486	0,018	0,019	0,057	1,585
		50—100	75	1,690	0,242	0,015	0,936	0,031	0,037	0,115	3,066
		100—174	137	0,136	0,126	0,015	0,429	0,015	0,016	0,048	1,385
12.VII	132	20—40	30	0,564	0,259	0,016	1,035	0,034	0,042	0,124	3,374
		60—80	70	1,363	0,191	0,015	0,757	0,023	0,030	0,092	2,472
		80—105	92	1,171	0,167	0,012	0,649	0,020	0,026	0,078	2,123
23.VII	95	0—60	30	1,040	0,147	0,012	0,577	0,019	0,023	0,070	1,888

ТАБЛИЦА 3

Соленость (‰) толстого неподвижного льда (по данным А. А. Мусиной), приведенная к горизонтам измерения температуры

Горизонт, см	Дата, 1951 г.						
	6.V	29.V	1.VI	16.VI	23.VI	3.VII	12.VII
30	4,10	3,45	3,79	3,42	2,60	2,34	3,37
75	3,92	3,80	3,00	3,96	3,21	3,07	2,40
115	3,78	4,00	3,39	4,10	3,62	2,46	—
180	3,57	3,82	3,80	4,09	3,66	—	—

ные о солености на горизонте 11 *см* ввиду малого числа наблюдений в таблицу не включены.

Исходя из схемы структуры морского льда, предложенной Андерсоном и Уиксом (Anderson, Weeks, 1958), и рассмотренного Б. А. Савельевым (1963) изменения массы рассола при миграции одной ячейки, можно получить скорость изменения солености в тонком льду, когда нет заметного вертикального градиента солености

$$\frac{dS}{dt} = \frac{\beta}{r^3 \lambda \Delta\tau} \cdot \frac{1}{m} S \frac{\partial\theta}{\partial z}, \qquad (2)$$

где

$$\beta = \frac{2\delta_0 \mu_в R T_z}{\rho^2 \pi \mu_c}; \tag{3}$$

t — время; r — радиус ячеек; λ — скрытая теплота ледообразования; $\Delta\tau$ — изменение температуры замерзания рассола вследствие фазового перехода; m — масса рассола в 1 $г$ морского льда с соленостью в $1‰$; $d\theta/dz$ — градиент температуры во льду; δ_0 — плотность льда; R — газовая постоянная Клаузиуса — Клайперона; $\mu_в$ — молярное массовое число воды; μ — среднее молярное массовое число растворенных веществ; T_z — абсолютная температура льда; ρ — плотность рассола.

Производя перестановки в равенстве (2), получим

$$\frac{1}{S} dS = \frac{\beta}{r^2 \lambda \Delta\tau} \cdot \frac{1}{m} \frac{\partial\theta}{\partial z} dt. \tag{4}$$

Это уравнение можно интегрировать только по сравнительно коротким промежуткам времени Δt от одного момента наблюдения t_i до следующего t_{i+1}. При этом предполагается, что значения r^2, $\Delta\tau$, m, λ и $d\theta/dz$ за время Δt меняются незначительно и величину $\frac{\beta}{r^2\lambda\Delta\tau} \cdot \frac{1}{m} \frac{\partial\theta}{\partial z}$ можно рассматривать как постоянную. В результате интегрирования имеем

$$\ln S_{i+1} - \ln S_i = -\frac{\beta}{r^2\lambda\Delta\tau} \cdot \frac{1}{m} \left(\frac{\partial\theta}{\partial z}\right) \Delta t \tag{5}$$

или, принимая, что

$$\beta / r^2 \lambda \Delta\tau = B, \tag{6}$$

получаем

$$S_{i+1} = S_i \exp\left[- B \frac{1}{m} \left(\frac{\partial\theta}{\partial z}\right) \Delta t \right]. \tag{7}$$

Для толстого льда с неоднородным распределением по вертикали солености и градиента температуры скорость изменения солености запишется:

$$\frac{dS}{dt} = - \frac{\beta}{\pi n r^4 \lambda \Delta\tau} S \frac{\partial S}{\partial z} \cdot \frac{\partial\theta}{\partial z}; \tag{8}$$

здесь n — число ячеек с рассолом на единицу площади; остальные обозначения прежние. Сделав те же преобразования, что и в предыдущем случае, и обозначив

$$\alpha = - \frac{\beta}{\pi n r^4 \lambda \Delta\tau}, \tag{9}$$

можно получить

$$\frac{1}{S} dS = \alpha \cdot \frac{\partial S}{\partial z} \cdot \frac{\partial\theta}{\partial z} \cdot dt. \tag{10}$$

А интегрирование уравнения (10) в тех же пределах дает:

$$\ln S_{i+1} - \ln S_i = - \alpha \frac{\partial S}{\partial z} \cdot \frac{\partial\theta}{\partial z} \Delta t = - A(t) \Delta t, \tag{11}$$

$$S_{i+1} = S_i \exp\left(- \alpha \cdot \frac{\partial S}{\partial z} \cdot \frac{\partial\theta}{\partial z} \Delta t \right) = S_i \exp[- A(t) \Delta t]. \tag{12}$$

Равенства (6) и (12) могут служить расчетными формулами, если известны входящие в них величины B и α. Их можно найти из наблюдений.

В этом случае из выражений (5) и (11) получится

$$-B = -\frac{\beta}{r^2\lambda\Delta\tau} = \frac{\ln S_{i+1} - \ln S_i}{m\overline{\left(\frac{\partial\theta}{\partial z}\right)}\Delta t}, \tag{13}$$

$$\alpha = A(t) \Big/ \left(\frac{\partial S}{\partial r} \cdot \frac{\partial\theta}{\partial z}\right) \tag{14}$$

и

$$-A(t) = \frac{\ln S_{i+1} - \ln S_i}{\Delta t} = \frac{\ln 100\,S_{i+1} - \ln 100\,S_i}{\Delta t}. \tag{15}$$

При помощи выражения (13) были найдены значения B по наблюдениям над S_ρ молодого льда в Чупской губе. В качестве $S_{\rho i}$ здесь нельзя было взять наблюденные величины S_ρ, так как за время Δt мигрировали ячейки с рассолом не только в том слое льда, который был в момент t_i, но и в том, который нарос за время Δt. Поэтому расчет $S_{\rho i}$ произведен по уравнению

$$S_{\rho i} = \frac{1}{h_i}\left[(S_{\rho i})_н\, h_{i-1} + \frac{1}{2}\,(S_\rho)_1\,\Delta h\right], \tag{16}$$

где $(S_\rho)_н$ — значение S_ρ, наблюденное в момент t_i; $(S_\rho)_1$ — значение S_ρ, вычисленное по формуле (1); $\Delta h = h_i - h_{i-1}$ — нарастание льда за время $t_i - t_{i-1}$. Второму члену придан половинный вес, так как время существования наросшего слоя льда Δh в среднем равно (1/2) Δt.

Вычисленные таким образом величины $S_{\rho i}$ приведены в табл. 1. Значение $S_{\rho i}$, стоящее в верхней строке таблицы, рассчитывалось исходя из $h_{i-1} = 0$

Для толстого льда пр. Вилькицкого требовалось вычислить значение α по формуле (14), куда входит величина $A(t)$. Зная соленость льда на разных горизонтах (см. табл. 3) и время между наблюдениями, можно с учетом выражения (15) найти $A(t)$. Результаты соответствующих расчетов приведены в табл. 4. Там же даны значения градиентов, входящих в формулу (14), и величины α. Как видно из табл. 4, с 6 мая по 16 июня 1951 г. α всегда положительно, т. е. $A(t)$ и $\frac{\partial S}{\partial z} \cdot \frac{\partial\theta}{\partial z}$ одинаковы по знаку. Следовательно, равенство (12) правильно отражает знак изменения солености льда. Единственным исключением являются значения $A(t)$ и $\frac{\partial S}{\partial z} \cdot \frac{\partial\theta}{\partial z}$ на самом нижнем горизонте в период с 20 мая по 1 июня. Но относящееся к этому времени уменьшение солености было очень незначительным — всего на 0,02‰ (см. табл. 3), что находится в пределах возможных ошибок графической интерполяции на горизонты измерения температуры.

Между 16 и 23 июня происходило опреснение льда сверху донизу, не зависящее от градиентов температуры и солености (ср. табл. 2 и 4). После этого соленость в среднем несколько повысилась за счет увеличения солености верхних горизонтов (см. табл. 3). Ясно, что общее уменьшение солености между 16 и 23 июня обусловливалось не миграцией ячеек с рассолом, а другой причиной, которую следует проанализировать подробнее.

Для этого можно воспользоваться относительным ионным составом льда. В случае диффузионного обмена ионов с подледной водой или когда последняя замещает рассол, ионный состав льда должен приблизиться к составу морской воды. Если же диффузия происходит в талую воду на льду, то при общем опреснении льда не должно произойти заметного приближения его ионного состава к составу морской воды. Для решения поставленного вопроса все величины отношений концентраций различных ионов к солености были разделены на три группы по времени наблюдения: с 6 мая по 16 июня, 23 июня и с 3 по 23 июля. По каждой группе

ТАБЛИЦА

Расчет величин $A(t)$, m, $\frac{\partial S}{\partial z}\cdot\frac{\partial \theta}{\partial z}$ и a

Дата, 1951 г.	Δt	S_t, ‰	$\ln 100\,S_t$	$\ln 100 S_{t+1} - \ln 100 S_t$	$A(t)\cdot 10^{-5}$	m	$\frac{\partial S}{\partial z}$	$\frac{\partial \theta}{\partial z}$	$\left(\frac{\partial S}{\partial z}\cdot\frac{\partial \theta}{\partial z}\right)\cdot 10^{-9}$	a
Горизонт 30 см										
6.V		4,09	6,0137							
	14			−0,1702	1216	0,009	0,0029	0,0394	11 426	106
20.V		3,45	5,8435							
	12			+0,0940	−760	0,012	−0,0021	0,0284	−5 964	128
1.VI		3,79	5,9375							
	15			−0,1027	685	0,024	0,0118	0,0020	2 360	290
16.VI		3,42	5,8348							
	7			−0,2741	3196	0,052	0,0070	−0,0016	−1 120	−2834
23.VI		2,60	5,5607							
	10			−0,1054	1054	0,098	−0,0035	0,0252	−8 820	−120
3.VII		2,34	5,4553							
	9			+0.3648	−4054	0,100	0,0030	0,0461	13 830	−293
12.VII		3,37	5,8201							
Горизонт 74—75 см										
6.V		3,92	5,9713							
	14			−0,0311	222	0,010	0,0018	0,0169	3 042	73
20.V		3,80	5,9402							
	12			−0,2364	1970	0,013	0,0030	0,0020	600	3823
1.VI		3,00	5,7038							
	15			+0,2776	−1851	0,018	0,0025	−0,0269	−6 725	275
16.VI		3,96	5,9814							
	7			−0,2100	3000	0,027	0,0102	−0,0397	−40 494	−74
23.VI		3,21	5,7714							
	10			−0,0446	466	0,059	0,0088	0,0424	37 312	12
3.VII		3,07	5,7268							
	9			−0,2462	2735	0,088	−0,0085	−0,0135	11 475	238
Горизонт 115 см										
6.V		3,78	5,9349							
	14			+0,0566	−404	0,011	−0,0018	0,0286	−5 148	78
20.V		4,00	5,9915							
	12			−0,1626	1272	0,012	0,0105	0,0131	13 755	92
1.VI		3,40	5,8289							
	15			+0,1873	−1251	0,013	0,0110	−0,0030	−3 300	379
16.VI		4,10	6,0162							
	7			−0,1273	1818	0,014	0,0038	−0,0140	−5 320	−344
23.VI		3,62	5,8889							
	10			−0,3836	3836	0,020	−0,0055	−0,0165	9 075	423
Горизонт 178—180 см										
6.V		3,58	5,8805							
	14			+0,0675	−482	0,018	−0,0035	0,0638	−22 330	22
20.V		3,83	5,9480							
	12			−0,0078	62	0,020	−0,0172	0,0459	−78 948	−1
1.VI		3,80	5,9402							
	15			+0,0735	−490	0,020	−0,0162	0,0392	−73 504	8
16.VI		4,09	6,0137							
	7			−0,1113	−1590	0,022	−0,0062	0,0281	−17 472	91
23.VI		3,36	5,9024							

произведено осреднение и вычислены средние квадратичные отклонения от величин, наблюдаемых в морской воде (табл. 5).

Если не принимать во внимание отношение $[HCO_3^-]/S$, то до середины июня состав льда действительно был близок к составу воды пролива, а 23 июня имело место существенное различие, что особенно заметно по средним квадратичным отклонениям. Это дает основание предполагать, что в

ТАБЛИЦА 5

Относительные величины среднего содержания компонентов ([ион]/S) солевого состава толстого льда и средние квадратичных отклонений от состава воды в пр. Вилькицкого

Дата, 1951 г.	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-
			Лед				
6.V—16.VI	30,53 (±0,15)	0,98 (±0,14)	3,63 (±0,13)	1,20 (±0,04)	54,24 (±2,29)	8,78 (±2,54)	0,57 (±0,20)
23.VI	30,57 (±0,19)	1,11 (±0,24)	3,55 (±0,24)	1,19 (±0,06)	53,56 (±3,78)	9,51 (±4,02)	0,45 (±0,06)
3.VII—23.VII	30,65 (±0,13)	1,00 (±0,12)	3,66 (±0,10)	1,22 (0,00)	54,81 (±0,18)	8,01 (±0,66)	0,64 (±0,33)
			Вода				
Летний сезон	30,64	1,09	3,70	1,20	55,30	7,64	0,42

конце июня 1951 г. происходило вытеснение рассола талой водой, а в июле она была замещена подледной водой. Миграция ячеек в данном случае маловероятна, так как опреснение льда 23 июня сопровождалось резким повышением температуры и, следовательно, образованием сквозных вертикальных капилляров. В июне температура льда не понижалась, и капилляры не должны были разделяться на замкнутые ячейки. Некоторое уменьшение относительной хлорности и повышение $[SO_4^{2-}]/S$ 23 июня объясняются, видимо, переходом в жидкую фазу сульфатов, выкристаллизовавшихся во льду в течение зимы. Аномальные изменения $[HCO_3]/S$ связаны, очевидно, с тем, что состав воды пр. Вилькицкого в зимнее время неизвестен. Состав льда сравнивался с составом летних проб воды. Однако зимой под ледяным покровом (затрудняющим перемешивание) могут далеко в море распространяться воды, распресненные материковым стоком и обогащенные карбонатами. За счет их обогащается, по-видимому, карбонатами и нарастающий лед.

Таким образом, есть основания считать, что изменения солености льда в пр. Вилькицкого с 23 июня по 23 июля 1951 г. происходили в основном не вследствие миграции ячеек с рассолом. Поэтому величину α надо искать по материалам наблюдений, проводившихся до 16 июня включительно. Вычисленные за это время значения α (см. табл. 4) сопоставлялись с температурой и соленостью льда, так как в α входят r и λ, определяемые этими параметрами. Однако такое сопоставление не выявило сколь-либо определенной зависимости α от S и ϑ. Не заметно также различий α при градиенте температуры, совпадающем и противоположном по направлению силе тяжести, что должно было бы сказаться на величине $\Delta\tau$, так как скорость миграции рассола в первом случае должна быть значительно большей, чем во втором. Четкой зависимости между α, ϑ и S не получилось, по-видимому, вследствие погрешностей приведения солености льда к горизонтам измерения температуры, что сказалось на величинах $A(t)$ и вычисленных по ним значениях α.

При этих условиях нецелесообразно использовать сами величины α, представленные в табл. 4. Можно рассматривать только их порядок. До 16 июня 1951 г. большинство значений α близко по своему порядку к 10^2 (если время выражено в сутках, соленость — в промилле, ее градиент — в промилле на сантиметр и градиент температуры — в градусах на сантиметр). Если подставить величину $\alpha = 10^2$ в равенство (12), то вычисленные величины солености в большинстве случаев неплохо согласуются с фактическими (рис. 1). Исключение составляет только нижний горизонт

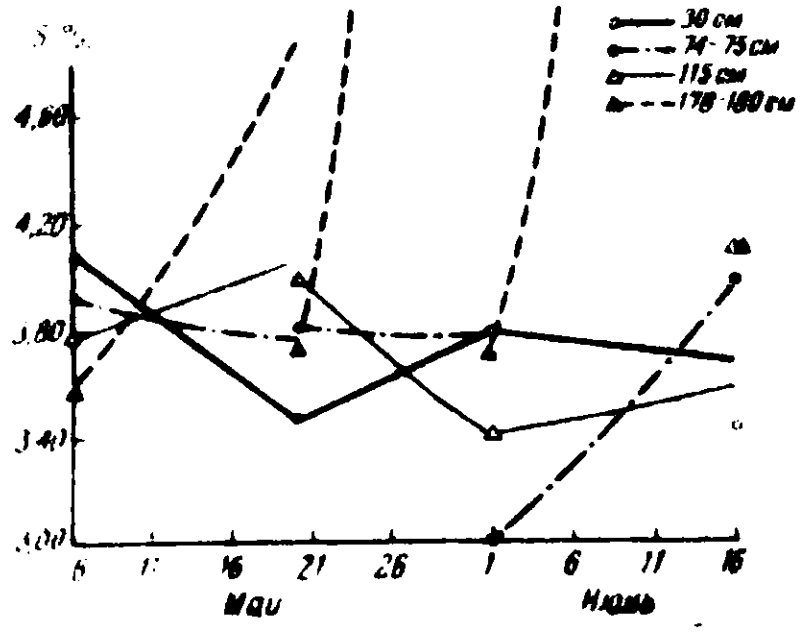


Рис. 1. **Изменение солености льда на разных горизонтах со временем в пр. Вилькицкого**

Точки — наблюденные значения, графики — вычисленные

(178—180 *см*); где все фактические величины солености значительно меньше вычисленных.

Это расхождение может быть объяснено двумя причинами. Во-первых, возможно, что был неверно определен градиент температуры. Точный его учет был невозможен, так как измерения температуры производились на площадке, удаленной от места взятия ледяных кабанов для химического анализа. Толщина льда в этих двух пунктах была различной. Так, к началу июня 1951 г. толщина льда в месте выемки кабанов достигала 230 *см*, а вблизи площадки, где измерялась температура, лишь 203 *см*. Такие различия в толщине льда не могли не вызвать разности его температур на одинаковых глубинах от поверхности ледяного покрова. В нижних слоях должны были возникнуть и наибольшие различия в вертикальных градиентах температуры.

Во-вторых, не исключено, что соленость нижних слоев льда изменялась не вследствие миграции ячеек с рассолом, а под влиянием каких-то других процессов. Некоторый свет на них может пролить послойный солевой состав льда. В случае, когда происходит диффузия ионов из рассола в подледную морскую воду или вытеснение ею части рассола, относительный солевой состав нижних слоев льда должен быть ближе к морской воде по сравнению с остальной частью ледяного покрова. Если же диффузия происходит в талую воду или последняя вытесняет рассол, то соответствующий слой льда должен опресняться без приближения его состава к морской воде. В табл. 6 представлены (на основе данных табл. 2) относительные величины солевого состава льда в пр. Вилькицкого с 6 мая по 16 июня 1951 г. раздельно для слоев выше и ниже горизонта 180 *см*. Приведены также средние квадратичные отклонения этих величин от соответствующих значений для подледной воды.

ТАБЛИЦА 6

Относительные величины среднего содержания компонентов ([ион]/S) солевого состава толстого льда и средние квадратичные отклонения от состава воды в пр. Вилькицкого

Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-
Слой льда от поверхности до 180 *см*						
30,47 (±0,29)	0,95 (±0,16)	3,48 (±0,49)	1,33 (±0,17)	51,29 (±7,41)	11,67 (±7,41)	0,87 (±2,76)
Слой льда глубже 180 *см*						
30,49 (±0,17)	1,00 (±0,13)	3,61 (±0,18)	1,24 (±0,00)	55,25 (±0,17)	7,82 (±0,15)	0,52 (±0,13)
Вода (лето)						
30,64	1,09	3,70	1,20	55,30	7,64	0,42

Эта таблица показывает, что солевой состав нижних слоев льда действительно был в указанный период времени значительно ближе к солево-

му составу подледной морской воды, чем состав льда средних и верхних слоев. Следовательно, изменение солености нижней части ледяного покрова происходило либо путем диффузии солей, либо вследствие замещения части рассола морской водой. Однако вторая причина представляется нам невероятной. Действительно, для вытеснения рассола подледной водой необходимо, чтобы часть включений рассола имела бы вид сквозных каналов, а не замкнутых ячеек. Но в таком случае не могло бы быть миграции рассола в сторону более высоких температур, которая, как было установлено выше, происходила в то же самое время в средних и верхних слоях льда. Таким образом, для наблюдаемого изменения солености нижних слоев толстого льда остается одно объяснение — диффузия солей. Однако анализ этого процесса не входит в задачу данной статьи.

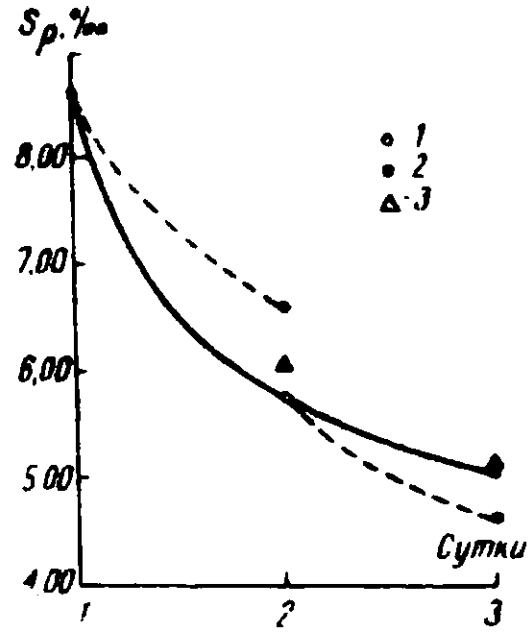


Рис. 2. Изменения солености свежеобразовавшегося льда Белого моря: *1* — фактическое, *2* и *3* — вычисленные

Найденные нами зависимости изменения солености льда от градиента температуры можно также проверить по данным наблюдений Г. Н. Панина в Чупской губе Белого моря.

Вычисляя по формуле (1) начальные солености льда $S_{\rho i}$ (см. табл. 1) и подставляя их в выражение (13), находим B и их среднее значение (табл. 1). С учетом средних величин равенство (7) запишется как

$$S_{i+1} = S_i \exp\left[-0{,}122\,\frac{1}{m}\left(\overline{\frac{\partial\theta}{\partial z}}\right)\Delta t\right], \qquad (17)$$

но, если учесть еще и формулу (1), то

$$S_{i+1} = 1{,}006\,S_в\,\frac{7\sqrt{dh/dt}}{7\sqrt{dh/dt}+10{,}30} \times \exp\left[-0{,}122\,\frac{1}{m}\left(\overline{\frac{\partial\theta}{\partial z}}\right)\Delta t\right]. \qquad (18)$$

На рис. 2 показано изменение фактических значений S_ρ и вычисленных по равенству (17), причем за S_i были приняты величины S_ρ, наблюдавшиеся сутками раньше. Там же даны результаты расчетов солености по формуле (18). Как видно, вычисленные величины довольно близки к наблюденным значениям $S\rho$. Тем самым проверка найденных зависимостей дала удовлетворительные результаты. Это относится к закономерностям как формирования солености льда, найденным ранее (Цуриков, 1965), так и к изменениям солености ледяного покрова вследствие миграции ячеек рассола, выраженным равенствами (12) и (6).

ЛИТЕРАТУРА

Мусина А. А. 1960. Соловой состав льда пролива Б. Вилькицкого.— Труды Аркт. и антаркт. н.-и. ин-та, т. 218.

Савельев Б. А. 1963. Строение, состав и свойства ледяного покрова морских и пресных водоемов. Изд-во МГУ.

Цуриков В. Л. 1965. О формировании ионного состава и солености морского льда.— Океанология, т. 5, вып. 3.

Цуриков В. Л. 1967. Изменение солености морского льда вследствие миграции ячеек с рассолом.— Океанология, т. 7, вып. 6.

Anderson D. L., Weeks W. F. 1958. A theoretical analysis of sea ice strength.— Trans. Amer. Geophys. Union., v. 39, No. 4.

С. К. РЕВИНА

МЕТАМОРФИЗАЦИЯ СОЛЕВОГО СОСТАВА АРАЛЬСКОЙ ВОДЫ ПРИ ЕЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИИ В ПРИРОДНЫХ УСЛОВИЯХ

ГОИН

Изменение ионного состава аральской воды при повышении солености привлекало внимание многих авторов. Аральская вода по соотношению солеобразующих компонентов представляет собой весьма специфическую среду: она богата карбонатами, сульфатами, щелочноземельными металлами, особенно кальцием.

Известно, что аральская вода пересыщена карбонатом кальция (Блинов, 1956). В грунтах Аральского моря повсеместно обнаружен садочный карбонат кальция (Бродская, 1949). Изучением вопроса о возможном осаждении гипса при повышении солености занимались В. П. Зенкович (1947) и А. Ф. Карпевич (1953), которые полагали, что выпадение гипса будет иметь место при повышении солености аральской воды до 20‰. Н. Г. Бродская (1949) обнаружила прослойки гипса в илах западной части Малого моря, указывающие на образование твердого $CaSO_4$ в естественных условиях. О. А. Алекин и Н. П. Моричева (1955) сделали теоретический расчет условий выпадения гипса из аральской воды, основываясь на данных В. М. Левченко (1950), по растворимости сернокислого кальция в растворах хлористого натрия. По О. А. Алекину и Н. П. Моричевой насыщение аральской воды сернокислым кальцием будет иметь место уже при солености около 15‰.

Однако аральская вода является весьма сложной многокомпонентной системой, для которой теоретические расчеты, основанные на величинах произведения растворимости сернокислого кальция для одно- или двукомпонентных систем, неприменимы. Для решения этого вопроса Л. К. Блинов (1956) поставил экспериментальные исследования по изотермическому испарению аральской воды в лабораторных условиях. Им также было исследовано несколько высокосоленых култуков восточных мелководий Аральского моря. Эти работы позволили ему утверждать, что натуральная аральская вода перенасыщается карбонатом кальция уже при $S = 10‰$, в то время как относительное содержание сульфатов остается практически постоянным до $S = 28‰$.

Для того чтобы выявить метаморфизацию солевого комплекса морской аральской воды при ее концентрировании в природных условиях, нами выбраны озера Судочье и Каратерен, воды которых представляют собой концентраты вод Аральского моря и содержат такие же соли, что и аральская вода.

Озеро Судочье расположено в юго-западной части дельты р. Амударьи и связано с морем через оз. Каратерен. Гидрохимический и гидрологический режимы озер отличаются большой изменчивостью во времени и неустойчивостью в связи с прерывистым характером обводнения их пресными водами, поступающими по каналу Раушан. В результате перерывов в питании озер пресными водами минерализация воды в них периодически меняется. Водообмен между озерами и морем затруднен, поэтому повышение минерализации при отсутствии подтока пресных вод может в этих озерах быть очень значительным.

Весной, летом и осенью 1953 г. озера были заполнены пресной водой, затем началось их постепенное осолонение. Уже в 1958 г. минерализация воды в озерах была выше, чем в Аральском море (табл. 1) (средняя многолетняя соленость аральской воды — 10,3‰). Максимальная минерализация наблюдалась в 1963 г., когда хлорность в южной части оз. Судочье составляла весной 12842 *мг/л*, летом — 11452 *мг/л*, а осенью величина хлорности доходила до 15582 *мг/л*. Осенью же 1963 г. по каналу Раушан в юго-восточную часть оз. Судочье была пущена пресная вода, влияние которой сказалось уже в мае 1964 г.

Для того чтобы судить о том, остается ли постоянным солевой состав аральских вод при увеличении концентрации солеобразующих ионов, нами взяты отношения их к доминирующему в морской воде иону хлора.

Для построения этих зависимостей нами использованы все имеющиеся в настоящее время данные по солевому составу озер Судочье и Каратерен, взятые из гидрологических ежегодников (1959—1963), работы Р. С. Деньгиной (1959) и материалов экспедиций ГОИН.

Если связать значение хлорности с содержанием ионов Ca^{2+}, Mg^{2+}, $Na^+ + K^+$, HCO_3^- и SO_4^{2-}, то можно отметить, что прямолинейная зависимость между этими величинами, характерная для вод Аральского моря, сохраняется лишь для ионов Mg^{2+} и $Na^+ + K^+$ даже в самых высокосоленых пробах с минерализацией 57 *г/л*.

Эти связи могут быть выражены уравнениями

$$[Mg^{2+}]\ мг/л = 158{,}38\ [Cl^-]\ г/л;$$

$$([Na^+] + [K^+])\ мг/л = 633{,}62\ [Cl^-]\ г/л.$$

Иная картина наблюдается при рассмотрении связей хлор-иона с ионами Ca^{2+}, SO_4^{2-} и HCO_3^-. Содержание ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} в аральской воде при увеличении ее солености изменяется прямолинейно лишь до содержания хлора 8 *г/л*. На линии, представляющей собой связь иона SO_4^{2-} и хлор-иона, появляется точка излома. Прямая до точки излома может быть выражена уравнением (при $[Cl^-] \leqslant 8$ *г/л*)

$$[SO_4^{2-}]\ мг/л = 829{,}23\ [Cl^-]\ г/л.$$

После излома связь может быть описана другим уравнением (при $Cl^- \geqslant 8$ *г/л*)

$$[SO_4^{2-}]\ мг/л = 100\sqrt{16{,}45\ [Cl^-]\ г/л - 30{,}85} - 338.$$

Появление точки излома может указывать на то, что при концентрировании аральской морской воды в озерах Судочье и Каратерен при содержании хлор-иона 8 *г/л* начинается кристаллизация гипса, переход в твердую фазу.

Прямая, характеризующая связь между ионами Ca^{2+} и Cl^-, может быть представлена в виде уравнения (при $[Cl^-] \leqslant 8$ *г/л*)

$$[Ca^{2+}]\ мг/л = 106{,}05\ [Cl^-]\ г/л - 65{,}8.$$

При дальнейшем увеличении хлорности наблюдается большой разброс точек. Для всех приведенных выше формул коэффициент корреляции более 0,9.

Воды Аральского моря отличаются очень высоким содержанием $CaSO_4$ и одновременно высоким относительным содержанием SO_4^{2-} (соль $MgSO_4$). Это ведет к резкому смещению начала кристаллизации гипса при испарении воды Аральского моря в сторону более низких концентраций по сравнению с океаническими водами. При испарении аральской воды гипс кристаллизуется непосредственно после начала испарения (1,7° Be). Следователь-

ТАБЛИЦА 1

Метаморфизация солевого состава и минерализация воды в озерах Судочье и Каратерен со временем (мг/л)

Дата	Водоем	Станция	Ca^{2+}	Mg^{2+}	$Na^+ + K^+$	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	Сумма ионов
Данные Р. С. Деньгиной (1959)									
1951									
18.VIII	Каратерен	—	517,9	506,2	2789,5	191,0	3312,6	3956,6	11274,4
1952									
30.VI	Судочье	—	390,8	295	1720	202	2210	2350	7168,0
30.VI	»	—	421	129	1213	148	1600	1650	5160,0
30.VI	»	—	77	14	81	141	160	86	556,0
21.VII	»	—	57	22	87	96	170	104	538,0
21.VII	Каратерен	—	618	504	2960	232	3620	4130	12842,6
1953									
13.V	Каратерен	—	110	53	249	211	330	335	1298,0
16.V	»	—	75	22	83	212	124	102	678,0
лето	Судочье	—	—	—	—	—	—	102	—
лето	Каратерен	—	—	—	—	—	—	412	—
Данные взяты из «Гидрологических ежегодников» (1959—1963)									
1958									
31.II	Судочье	—	—	—	—	—	—	—	12842,6
22.III	»	—	546,2	706,4	2553,8	218,4	2897,4	4529,8	11452,0
21.X	»	—	638,0	851,7	3726,0	174,5	4768,5	5423,5	15582,2
1959									
31.III	Судочье	—	—	—	—	—	—	—	11656,6
24.V	»	—	—	—	—	—	—	—	11780,0
29.VII	»	—	—	—	—	—	—	—	13268,6
1960									
21.IV	Судочье	—	608,0	814,8	3505,2	294,1	4552,5	5093,8	14868,4
18.VII	»	—	488,3	531,9	2402,2	202,0	3131,3	3535,6	10291,3
9.XII	»	—	630,4	849,5	3612,0	218,4	4714,2	5322,5	15347,0
1961									
24.V	Судочье	—	614,6	789,5	3340,6	242,8	4380,4	4946,1	14314,1
5.IX	»	—	609,6	762,9	3437,0	217,2	4305,6	5072,3	14404,6
1.XI	»	—	780,6	1026,2	4342,3	215,3	5481,2	6611,6	18457,2
1962									
13.IV	Судочье	—	760.5	1160,2	6652,3	211,1	6158,7	9880,3	24823,1
1963									
25.XII	Судочье	—	774,5	1639,4	7451,7	239,7	8634,3	10650,0	29391,8
Данные автора									
1963									
10.V	Судочье	201	—	—	—	—	—	16390	—
10.V	»	202	—	—	—	—	—	17140	—
16.X	»	201	—	—	—	—	—	32280	—
16.X	»	201*	—	—	—	—	—	34060	—
16.X	»	202	—	—	—	—	—	32680	—
16.X	»	203	—	—	—	—	—	31790	—
1964									
15.V	Судочье	201	859,5	3600,0	14402,2	98,5	1529	22729,6	50983,8
15.V	»	202	732,5	2933,0	11675,4	88,7	12595	18380,7	46405,3
16.V	»	204а	743,5	2909,0	11418,1	88,5	12000	17935,1	45694,7
16.V	»	206	545,9	1379,4	5637,7	149,0	6814	8505,1	43801,9
21.V	»	204а	726,2	2508,4	10238,5	89,9	11469	15764,1	45758,1
21.V	»	204	779,6	2845,0	10882,0	88,5	11077	17646,3	43801,9
21.V	Каратерен	207	406,4	600,7	2104,5	231,3	2929	3397,8	9669,8
21.V	»	208	408,4	591,0	2048,0	240,4	2867	3326,7	9481,5

ТАБЛИЦА 1 (окончание)

Дата	Водоем	Станция	Ca^{2+}	Mg^{2+}	$Na^{+} + K^{+}$	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	Сумма ионов
24.V	Судочье	203а	813,0	2675,0	10778,4	88,7	12201	16687,8	43244,0
24.V	»	204а	844,3	2800,2	11469,6	85,0	12924	17635,0	45758,1
24.V	»	206 *	565,5	730,4	3175,7	214,5	4125	4825,0	13636,1
24.V	»	206	502,2	790,4	3125,4	213,9	4121	4814,7	13567,6
24.V	Каратерен	207 *	472,3	502,1	2843,6	237,1	3482	3947,2	11484,2
24.V	»	207	476,2	665,6	2574,2	260,6	3467	4018,5	11462,1

* Станции, взятые дважды в один день.

но, вода Аральского моря близка к состоянию насыщения ее гипсом (Ильинский, 1948).

Из воды Аральского моря при ее концентрировании соли $CaCO_3$ и $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ кристаллизуются параллельно, начиная с 1,7° Be до 27,1° Be. точки, отвечающей насыщению рассола Аральского моря хлористым натрием (Ильинский, 1948).

Соотношения между содержаниями ионов SO_4^{2-} и Ca^{2+} и ионом Cl^-, по данным О. А. Алекина и Н. П. Моричевой (1955), Л. К. Блинова (1956) и автора настоящего исследования, уменьшаются с падением хлорности воды (табл. 2).

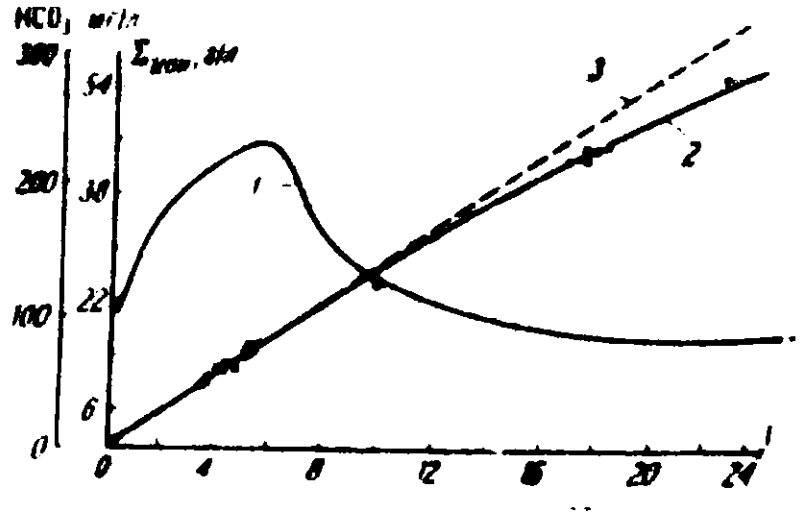
ТАБЛИЦА 2

Отношения между ионами SO_4^{2-} и Ca^{2+} и хлорностью в высокосоленых водах Аральского моря

Cl, %	$\frac{SO_4^{2-}}{Cl^-}$	$\frac{Ca^{2+}}{Cl^-}$	Cl, %	$\frac{SO_4^{2-}}{Cl^-}$	$\frac{Ca^{2+}}{Cl^-}$	Cl, %	$\frac{SO_4^{2-}}{Cl^-}$	$\frac{Ca^{2+}}{Cl^-}$
Данные О. А. Алекина и Н. П. Моричевой (1955)			Данные Л. К. Блинова (1956)			Данные С. К. Решиной		
3,502	0,894	0,131	3,628	0,912	0,133	3,30	0,865	0,123
4,185	0,909	0,142	5,043	0,899	0,126	3,37	0,862	0,120
5,360	0,936	0,140	5,627	0,915	0,141	3,91	0,882	0,120
7,008	0,837	0,101	6,489	0,896	0,118	3,98	0,863	0,118
7,755	0,818	0,091	7,786	0,873	0,102	4,76	0,856	0,104
9,063	0,781	0,075	8,450	0,848	0,096	4,77	0,855	0,117
11,713	0,743	0,056	11,388	0,795	0,072	8,34	0,802	0,064
16,293	0,707	0,038	18,961	0,678	0,044	15,22	0,728	0,047
			22,951	0,591	0,035	16,08	0,731	0,046
			58,238	0,648	0,011	16,96	0,733	0,047
						16,97	0,666	0,044
						17,24	0,702	0,031
						17,65	0,680	0,040
						21,64	0,673	

Воды озер Судочье и Каратерен, генетически связанные с морем, имеют один и тот же химический состав. Щелочность аральской воды, обусловленная присутствием в ней карбонатов и бикарбонатов кальция и магния, не может, естественно, отличаться от щелочности озер с повышенной минерализацией. Понижение растворимости углекислоты, а следовательно, и бикарбоната кальция, в более концентрированной воде озер ведет к выпадению его в форме карбоната кальция.

Зависимость между титрирной щелочностью и хлорностью выражена сложной кривой, указывающей на неравномерность увеличения щелочности при росте хлорности.



Зависимость концентрации иона HCO_3^- (*1*) и суммы ионов (*2*) от хлорности воды озер Судочье и Каратерен

3 — теоретический график общего содержания солей (без учета выпадения их в осадок)

По схеме, предложенной Л. К. Блиновым (1956), нами было рассчитано содержание ионов HCO^-_3 и CO^{2-}_3 в аральской воде и в воде озер Судочье и Каратерен (см. табл. 1). Такой способ расчета представляется нам строго ориентировочным, так как ионная крепость пересоленных судочинских вод резко отличается от аральских. Полученные величины указывают, что при увеличении хлорности воды озер Судочье и Каратерен до 5—7‰ содержание иона HCO повышается, затем резко падает,

ТАБЛИЦА 3

Насыщенность воды озер Судочье и Каратерен карбонатом кальция

Станция	Дата, 1964 г.	Cl, ‰	*Alk* (*а*), *мг-экв/л* (первоначальная величина)	*Alk* (*б*), *мг-экв/л* (после встряхивания)	*б* — *а*	Станция	Дата, 1964 г.	Cl, ‰	*Alk* (*а*), *мг-экв/л* (первоначальная величина)	*Alk* (*б*), *мг-экв/л* (после встряхивания)	*б* — *а*
201*а*	15.V	21,64	6,322	4,614	−1,708	206	24.VI	4,77	3,148	3,421	+0,273
203	15.V	17,65	6,134	4,249	−1,885	206 *	24.VI	4,76	3,177	3,638	+0,461
203*а*	24.V	16,08	4,536	3,251	−1,285	207	24.VI	3,91	2,941	3,278	+0,337
204	15.VI	17,24	4,827	4,455	−0,372	207 *	24.VI	3,98	3,127	3,813	+0,686
204	21.V	16,97	4,874	3,694	−1,180	207*а*	21.V	3,37	2,545	2,774	+0,229
204*а*	24.VI	15,22	4,549	4,046	−0,503	208	24.VI	3,30	2,568	2,587	+0,019
204*а*	24.VI	16,96	4,588	4,046	−0,542	213	15.VI	3,40	2,156	2,872	+0,716
206	15.V	8,34	3,577	3,026	−0,551						

* Придонная вода (станция глубоководная).

и при дальнейшем увеличении хлорности количество HCO^-_3 остается постоянным. Содержание иона CO–, вычисленное по названной выше схеме, растет при хлорности 3—8‰, а затем при хлорности 8—21‰ падает.

Для выяснения вопроса о степени насыщенности вод озер Судочье и Каратерен карбонатом кальция нами также было проведено 5—10-часовое встряхивание проб воды со свежеосажденным карбонатом кальция. Эти опыты показали, что вода с хлорностью до 8 *г/л* насыщена карбонатом кальция, тогда как при более высокой хлорности добавление карбоната кальция ведет к выпадению его из раствора (табл. 3). Это еще раз подтверждает мысль о том, что выпадение карбоната кальция из морской воды в природных условиях начинается лишь при хлорности, превышающей 8 *г/л*.

Имея данные по содержанию в озерах Судочье и Каратерен ионов Ca^{2+}, Mg^{2+}, SO_4^{2-}, Cl^- и рассчитав содержание иона HCO_3, можно подсчитать сумму ионов Na^+ и K^+ и вычислить общую минерализацию высокосоленых проб воды.

Для определения сухого остатка проб озер Судочье и Каратерен нами использован метод Н. Н. Ефремова (1926). Так, мы получили значения

солености проб воды этих озер. Нанеся затем на график хлорность и соленость воды, какая была бы в озере, если бы не было процессов садки солей, и истинную соленость вод озер Судочье и Каратерен, можно заметить, что отклонение от прямой в этой зависимости намечается при хлорности 8‰ (рисунок), и выше этой хлорности рассчитывать соленость по формуле Л. К. Блинова, естественно, уже нельзя. Для озер Судочье и Каратерен, вода которых представляет собой естественный концентрат аральских вод со значениями хлорности выше 8‰, формула соотношения между хлорностью и соленостью принимает следующий вид (при $Cl > 8‰$):

$$S\,‰ = 200\sqrt{0{,}103 + 0{,}011\,[Cl]\,‰} - 64{,}8.$$

Эта формула справедлива до хлорности 22‰, далее процессы садки карбоната кальция и сульфата кальция идут более интенсивно, и кальций выпадает в осадок полностью (Данильченко, Равич, 1927).

Выводы

1. При концентрировании аральской воды в естественных условиях до 57 *г/л* постоянство соотношений между отдельными ионами и хлор-ионом сохраняется лишь для Mg^{2+} и суммы Na^+ и K^+.

2. Постоянство соотношений между ионами Ca^{2-}, SO_4^{2-}, HCO_3^- и хлор-ионом сохраняется лишь до концентрации хлор-иона, равной 8 *г/л*. При более высоких концентрациях хлор-иона эта закономерность нарушается, что свидетельствует о начинающемся выпадении в осадок карбоната и сульфата кальция.

3. Опыты по встряхиванию воды озер Судочье и Каратерен со свежеосажденным карбонатом кальция также показали, что вода с хлорностью более 8‰ насыщена карбонатом кальция.

4. Для вычисления солености воды, хлорность которой выше 8‰, формула Л. К. Блинова непригодна. Предложена формула для вычисления солености при хлорности от 8 до 22‰.

ЛИТЕРАТУРА

Алекин О. А., Моричева Н. П. 1955. К вопросу о происхождении и будущем ионного состава воды Аральского моря.— Гидрохим. материалы, т. 25.

Блинов Л. К. 1956. Гидрохимия Аральского моря. Л., Гидрометеоиздат.

Бродская Н. Г. 1949. Карбонатообразование в Аральском море.— Изв. АН СССР, серия геол., № 6.

Гидрологические ежегодники. 1959—1963. Вып. 0—4, 9. Л., Гидрометеоиздат.

Данильченко П. Г., Равич М. И. 1927. О щелочности природных рассолов морского происхождения.— Труды КрымНИИ, т. 1.

Деньгина Р. С. 1959. Изменение гидрохимических условий в авандельте Аму-Дарьи в летний период и динамика биомассы бентоса.— Труды Лабор озероведения АН СССР, т. 8.

Ефремов Н. Н. 1926. Об определении сухого остатка в соляной рапе.— Изв. Ин-та физико-химич. анализа, т. 1, вып. 2.

Зенкович В. П. 1947. Донные отложения Аральского моря.— Бюлл. Моск. об-ва испыт природы, отд. геол., т. 22 (4).

Ильинский В. П. 1948. Получение хлористого натрия в процессе испарения морской воды.— Сб. работ ГИПХ, вып. 40.

Карпевич А. Ф. 1953. Прогноз изменений кормовой базы рыб южных морей в связи с гидростроительством.— Труды Всес. конф. по вопросам рыбного хозяйства. М., Изд во АН СССР.

Левченко В. М. 1950. О растворимости сульфита кальция.— Гидрохим. материалы, т. 17

А. М. ПОНИЗОВСКИЙ, С. Н. СТАВРОВ, Р. И. АРАВ

РАССОЛЫ ОКЕАНИЧЕСКОГО ТИПА И ИХ КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА

(на примере Сиваша)

Океанская вода и ее концентраты (соляные рассолы) представляют собой полиминеральное сырье, содержащее большое число химических элементов. Многие из них присутствуют в высоких концентрациях и причем в форме, доступной для извлечения современными методами химической технологии. Комплексная переработка океанской воды и соляных рассолов может обеспечить народное хозяйство страны бромом, соединениями магния, содой, хлористым натрием, строительными материалами и другими продуктами.

Нами на примере рассолов Сиваша изучены процессы формирования рассолов океанского типа и пути их комплексной переработки. Сиваш представляет собой обширный мелководный залив Азовского моря площадью 2.5 тыс. $км^2$. Благодаря гидрологическим, климатическим и другим особенностям водоема вода Азовского моря, содержащая 1,1—1,2% солей, упаривается в Сиваше до концентрации солей 12—14%. В Западной части Сиваша концентрация рассола достигает начала кристаллизации галита (25—26% солей).

Сивашские рассолы состоят в основном из хлоридов и сульфатов натрия и магния, аналогично водам морей и океана (табл. 1). Сульфата и карбонатов кальция, соединений брома, калия и других элементов содержится в среднем не более чем 3—4% от общей солевой массы.

ТАБЛИЦА 1

Средний солевой состав вод океана, Черного и Азовского морей и Сивашского залива (в % от суммы солей)

Компонент солевого состава	Океан	Черное море	Азовское море	Восточный Сиваш			Западный Сиваш	
				Генический пролив	Чонгарский пролив	район «Соляное»	Сергеевский водоем	район мыса Кутаран
$NaCl$	77,68	79,40	76,90	77,00	79,00	79,35	78,35	78,11
KCl	2,10						2,09	2,19
$MgCl_2$	9,21	8,92	9,81	9,92	9,87	9,92	9,39	7,74
$MgSO_4$	6,39	6,33	6,80	6,37	6,51	6,52	6,95	6,34
$MgBr_2$	0,21	0,20	0,21	0,21	0,21	0,21	0,20	0,19
$CaSO_4$	3,70	3,64	3,79	4,37	3,65	3,84	2,82	3,72
$Ca(HCO_3)_2$	0,74	1,52	2,72	1,86	0,76	0,16	0,21	0,28
Соленость, вес. %	3,53	1,83	1,13	1,35	4,06	11,54	12,89	20,51

Сравнивая хлорные коэффициенты основных компонентов (табл. 2), можно видеть, что солевой состав сивашских рассолов отличается от состава солей в водах Азовского и Черного морей и океана только содержанием сульфата и карбонатов кальция. Как показано на рис. 1, концентрация ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} возрастает пропорционально солености вод. Однако, когда общая концентрация солей достигает 13,5% (7,5% от хлорности,

ТАБЛИЦА 2

Хлорные коэффициенты $\left(\frac{\text{ион}\cdot 100}{Cl^-}\right)$ основных компонентов солевого состава и коэффициент метаморфизации вод океана, Черного и Азовского морей и рассолов Сивашского залива

Коэффициенты	Океан	Черное море	Азовское море	Восточный Сиваш					Западный Сиваш	
				Тонкий пролив	Чонгарский пролив	Шакалинское сужение	район «Соляное»	Южная часть	Ярошинский залив	Кугаранский пролив
Хлорные										
Ca^{2+}	2,16	2,48	2,98	3,34	2,42	2,41	2,22	0,94	2,10	0,25
Mg^{2+}	6,73	6,78	7,03	7,20	6,82	6,77	6,79	6,85	6,63	6,90
SO_4^{2-}	13,93	13,56	14,92	15,03	14,46	14,48	14,45	12,12	14,14	11,24
HCO_3^-	0,68	2,17	3,50	2,86	1,07	0,45	0,24	0,28	0,23	0,24
Br^-	0,34	0,32	0,34	0,34	0,34	0,34	0,34	0,34	0,34	0,34
Na^+	55,58	55,45	55,45	55,52	—	55,55	55,51	55,58	—	54,90
K^+	2,00	2,20	2,08	2,03	—	2,01	2,02	2,00	—	2,04
Метаморфизации	0,67	0,66	0,64	0,65	0,66	0,68	0,66	0,74	0,70	0,63
Сумма солей/Cl^-	1,81	1,81	1,86	1,84	1,81	1,80	1,80	1,77	1,80	1,76

наблюдается уменьшение концентрации кальция и замедление роста концентрации сульфат-иона в эквивалентных количествах вследствие выпадения осадка гипса.

ЩЕЛОЧНОСТЬ РАССОЛОВ И КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ

В Сивараше, как и в других соленых водоемах, имеет место равновесие между карбонатами, растворенными в воде, карбонатами, находящимися в твердой фазе, и углекислым газом воздуха. Как видно из рис. 1, содержание иона HCO_3^- в рассолах Сиваша не зависит от солености, что указывает на насыщенность сивашских рассолов карбонатом кальция.

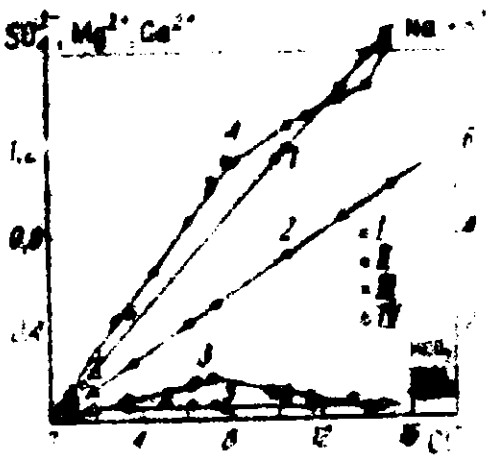


Рис. 1 Изменение (%) концентраций ионов $Na^+ + K^+$ (*1*); Mg^{2+} (*2*); Ca^{2+} (*3*); SO_4^{2-} (*4*) и HCO_3^- (*5*) в зависимости от концентрации ионов Cl^-

I — в Сивашских рассолах; *II*, *III*, *IV* — в водах Азовского и Черного морей и океана соответственно

При увеличении концентрации рассолов вследствие понижения растворимости углекислого газа равновесие между карбонатами и бикарбонатами смещается в сторону образования карбонатов. Далее, при концентрации солей выше 16%, после кристаллизации большей части карбоната кальция, карбонат магния превращается в оксикарбонат, и щелочность рапы несколько повышается (Данильченко, Поливановский, 1954). Сивашские рассолы имеют pH, лежащий в пределах 7,5—8,2.

Они подчиняются закону изменения коэффициента карбонизации[1] в гидросфере (Данильченко, Спиро, 1933), согласно которому производе-

[1] $\frac{HCO_3^-\cdot 100}{Cl^-}$

ние коэффициента карбонизации на соленость вод, находящихся в равновесии с твердой фазой карбоната кальция и углекислым газом воздуха, есть величина постоянная. Соответственно этому по мере концентрирования рассолов вследствие кристаллизации карбоната кальция в них уменьшается относительное содержание ионов Ca^{2+} и HCO_3^-.

Основная масса карбоната кальция (~80%) осаждается в интервале концентраций рассола 1,8—3,6% и кристаллизуется в виде арагонита или доломита с примесью доломита (Стащук, Супрычев, Хитрая, 1964).

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ГИПСА

Содержание сульфата кальция в рассолах Сиваша достигает 4% от суммы солей (см. табл. 1). Некоторые сивашские рассолы и вода Азовского моря характеризуются более высоким значением сульфатного коэффициента [1] по сравнению с водами океана и Черного моря. Для вод океана, Черного и Азовского морей он равен соответственно 13,93; 15,50 и 14,80 и достигает в Тонком проливе значения 15,03 (см. табл. 2). Но затем в Сиваше этот коэффициент снижается до 13,95 и даже до 11,24. По-

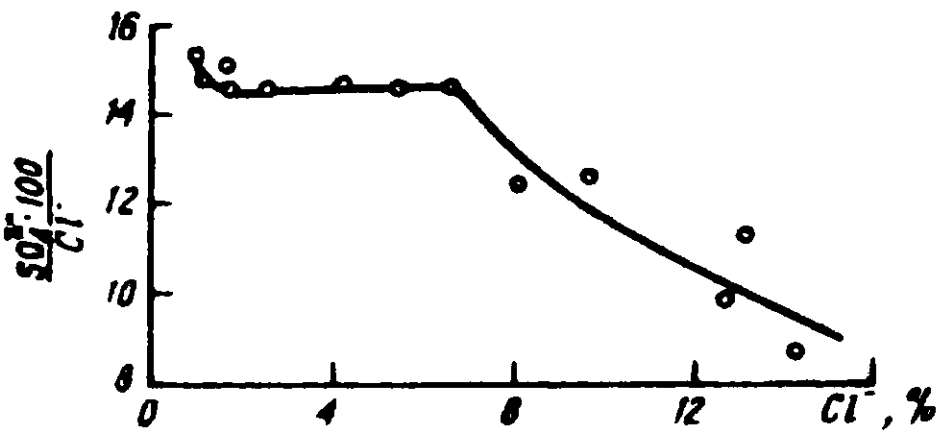


Рис. 2. Изменение сульфатного коэффициента при концентрировании рассолов Сиваша в природных условиях

вышение содержания сульфатов приводит к смещению точки начала кристаллизации гипса при испарении рассолов. Некоторое снижение сульфатного коэффициента в процессе упаривания наблюдается до концентрации солей 4,0—4,5% (~2% Cl^-) (рис. 2), что обусловлено выделением гипса в твердую фазу совместно с карбонатом кальция, а также биохимическим восстановлением сульфатов.

При дальнейшем концентрировании рапы вплоть до концентрации солей 13,0—13,5% (~7% Cl^-), при которой начинается осаждение гипса, сульфатный коэффициент не изменяется, а затем становится равным океаническому и даже ниже. В точке начала кристаллизации галита гипс в рапе почти отсутствует, что очень важно для технологии добычи хлористого натрия. Гипс, полученный при испарении сивашских рассолов, содержал 0,086% стронция.

«НОРМАЛИЗАЦИЯ» РАССОЛОВ

Как было показано выше, вода Азовского моря в процессе испарения в Сиваше освобождается от некоторой части карбоната и сульфата кальция. При этом происходит постепенное превращение ее, или «нормализация», в рассолы океанского типа. С наибольшей интенсивностью нормализация рассолов происходит в области концентрации солей до 13%. В Шакалянском сужении рассолы приобретают состав, характерный для солей океанской воды (см. табл. 2). В результате на каждые 100 частей хлора в твердую фазу переходит Ca^{2+} — 0,86 части; Mg^{2+} — 0,26;

[1] $\frac{SO_4^{2-} \cdot 100}{Cl^-}$

SO_4^{2-} —0,35; HCO_3^- —3,31, или в сумме 4,78 частей. Отношение $\frac{\text{сумма солей}}{Cl^-}$ изменяется при этом с 1,85 до 1,80.

Коэффициент метаморфизации ($MgSO_4/MgCl_2$) рассолов Сиваша колеблется в пределах 0,63—0,74 и мало отличается от соответствующего коэффициента для вод океана и Азовского моря.

СОДЕРЖАНИЕ БРОМА, КАЛИЯ И СТРОНЦИЯ В РАССОЛАХ

Данные по геохимии брома в Сиваше рассмотрены с учетом работ по Азовскому и Черному морям, так как соответствующие сведения для Сиваша отрывочны и противоречивы (Понизовский, 1953, 1959).

По нашим данным, содержание брома в поверхностных водах Черного моря колеблется в пределах 2,95—3,32 *мг*%, а среднее значение бромного коэффициента[1] равно 0,329. В воде океана этот коэффициент равен 0,340. Концентрация брома в воде Азовского моря находится в пределах 1,94—2,0 *мг*%. Несмотря на опресненность этого моря, бромный коэффициент в нем равен 0,337, т. е. почти не отличается от океанского.

Содержание брома в рассолах Сиваша увеличивается пропорционально концентрации хлора и достигает в точке кристаллизации галита 52,5 *мг*% (650 *г*/*м*³). Бромный коэффициент остается при этом практически постоянным и имеет значение 0,338. В отдельных случаях наблюдаются лишь незначительные отклонения от средней величины.

Содержание калия в рассолах Сиваша составляет 3,72% от количества натрия и достигает в точке начала кристаллизации галита 0,32% (3,85 *кг*/*м*³). Калиевый коэффициент[2] равен 2,04, а коэффициент калиеносности $NaCl/KCl = 37$. Такие же значения этих коэффициентов имеют место в воде океана, Азовского и Черного морей. Концентрация стронция в Сиваше составляет 46 *мг*/*л*. Отношение содержания стронция к содержанию хлора в сивашских рассолах практически совпадает с океанским.

ПУТИ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ РАССОЛОВ

В литературе неоднократно рассматривались принципы и схемы переработки соляных рассолов. Выбор схем отражал потребности народного хозяйства в тех или иных продуктах и уровень научной и технологической подготовленности к их добыче.

По общему мнению, рассолы рационально перерабатывать только комплексно, что даст возможность наиболее эффективно использовать сырье и получить максимальное число продуктов с высокими техно-экономическими качествами.

Н. С. Спиро (1940) сформулировал два главных направления переработки рассолов:

1. Глубокое испарение рапы в бассейнах под действием солнечного тепла с последовательным осаждением карбоната и сульфата кальция, галита и других соединений. При охлаждении рассолов можно получить сульфаты натрия и магния, химическим путем — бром, гидроокись и карбонат магния, строительные материалы. Теоретические основы этой схемы были заложены работами Я. Вант-Гоффа, Н. С. Курнакова, В. П. Ильинского.

---

[1] $\frac{Br \cdot 100}{Cl}$

[2] $\frac{K \cdot 100}{Cl}$

2. Переработка «слабых рассолов» типа океанской воды для получения брома, рапной окиси и карбонатов магния. Принципиальную технологическую схему этого варианта можно найти, например, в работах Н. С. Спиро (1940), Р. А. Манделя (1940). Она дешевле и проще в осуществлении, но ассортимент выпускаемой продукции ограничен и не имеет перспектив к расширению.

В послевоенные годы Б. А. Шойхет (1960) показал возможность сочетания обеих схем (для крепких и слабых рассолов). Были найдены пути получения комплекса магнезиальных продуктов, соды, строительных материалов и других продуктов. Схема переработки «слабых рассолов» применительно к Южному Сивашу может быть представлена следующим образом: 1. Извлечение брома из исходной рапы с содержанием солей 12—13% (содержание брома 260—270 *мг/л*). 2. Разбавление обезбромленной рапы водой Азовского моря до солености океанской воды. 3. Получение гидроокиси магния известковым методом. Гилпин (Gilpin, 1953) выяснил, что из рассолов с содержанием солей 3,5% можно осадить гидроокись магния, не загрязненную гипсом.

Как было показано П. Т. Данильченко и А. М. Понизовским (1954), освоение этой схемы на Южном Сиваше даст возможность обеспечить народное хозяйство страны бромом (в количестве, превышающем почти вдвое годовую производительность всех бромных заводов страны) и удовлетворить потребности металлургии юга СССР в огнеупорах на основе окиси магния.

Схемы комплексной переработки концентрированных рассолов весьма разнообразны (Мандель, 1940; Пельш, 1957; Здановский, 1960; Шойхет, 1960, и др.). Общий для них недостаток — это ориентировка на отдельные отрасли промышленности, и, кроме того, они мало проверены в лабораторных и опытно-промышленных условиях. В связи с этим авторами разработана более универсальная схема комплексного использования рапы, которая была проверена по стадиям. Эта схема показана на рис. 3.

Рассолы Сиваша упариваются под действием солнечного тепла до концентрации 24 — 25%. Концентрирование рапы ведется в Среднем и Западном водоемах Западного Сиваша. Для этого построены две земляные дамбы — Биюк-Найманская и Кугаранская.

Основные стадии переработки рассолов заключаются в следующем:

1. Рассол Сиваша направляется для извлечения брома. Технология этого процесса подробно рассмотрена В. И. Ксензенко и А. С. Стасиневичем (1960).

2. Часть обезбромленной рапы десульфатизируется хлоркальциевым щелоком (например, дистиллерной жидкостью содового завода или маточным рассолом, остающимся после осаждения гидроокиси магния по известковому методу). При тщательном смешении рапы и щелока образуется масса высокодисперсного гипса (Шойхет, Сологубенко, 1958*а* и *б*; Арав, Понизовский и др., 1963; Понизовский, Ставров и др., 1963).

Другая часть рапы десульфатизируется известковым молоком, добавляемым в пропорциях, эквивалентных содержанию сульфат-иона. При этом образуется гипсомагнезиальная масса (магнезиальный гипс) с молярным отношением $Mg(OH)_2/CaSO_4$ около 1,30 (Ставров, Желобаева, 1963).

3. Рапный гипс перерабатывается на полуводный строительный гипс или, после сушки и дробления, используется для гипсования солонцов.

В связи с высокой дисперсностью, влажностью и наличием примесей рапный гипс существенно отличается по технологическим свойствам от гипсового камня. Для получения строительного гипса необходимо, кроме дегидратации, укрупнить кристаллы рапного гипса. Положительные результаты получены, когда рапный гипс был подвергнут автоклавированию (Моисеенко, Понизовский и др., 1963) и варке в растворах солей (Ставров, Дворовенко и др., 1963). В обоих случаях образовывался крупнокри-

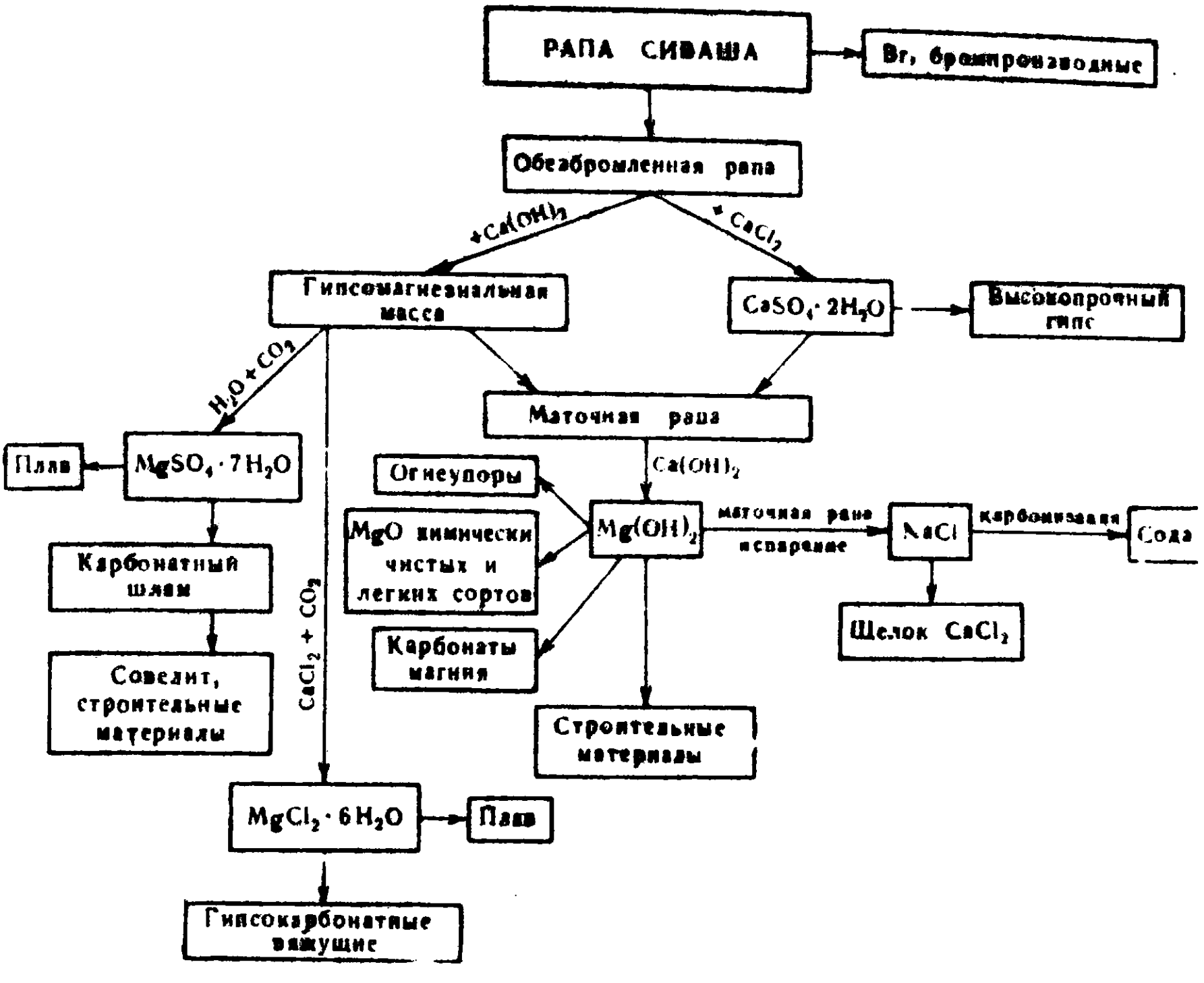


Рис. 3. Принципиальная схема комплексной переработки концентрированных рассолов Сиваша

сталлический полугидрат, удовлетворяющий требованиям технических условий на высокопрочный строительный гипс марки 300—350.

4. Гипсомагнезиальная масса служит исходным сырьем для производства сульфата и хлорида магния. Переход от сульфата кальция к сульфату магния в водной среде происходит при карбонизации гипсомагнезиальной массы с молярным отношением $Mg(OH)_2/CaSO_4 \cong 1{,}3$ (Ставров, Пеннзовский, Желобаева, 1963). В этом превращении участвуют следующие реакции:

$$Mg(OH)_2 + 2CO_2 \rightarrow Mg(HCO_3)_2,$$

$$Mg(HCO_3)_2 + CaSO_4 \rightleftarrows MgSO_4 + Ca(HCO_3)_2,$$

$$Ca(HCO_3)_2 \rightleftarrows CaCO_3 + CO_2 + H_2O.$$

Карбонизация гипсомагнезиальной массы в растворах хлористого кальция приводит к конверсии гидроокиси магния в хлористый магний. При двустадийной карбонизации концентрация хлорида магния достигает 260 *г/л* (Ставров, Эйдинова, 1963).

Дальнейшее концентрирование растворов хлорида и сульфата магния возможно методом погруженного горения (Шойхет, 1958).

5. Десульфатизированная рапа направляется для получения рапной гидроокиси магния по известковому методу. Сырьевые ресурсы Сиваша позволяют организовать крупное производство рапной окиси магния, которое полностью обеспечит металлургию юга страны огнеупорами, а фармацевтическую, резиновую, пластмассовую и другие отрасли промышленности — чистыми сортами окиси магния (Шойхет, Сологубенко, 1958).

При промышленных испытаниях огнеупоры на рапной окиси магния показали более высокие эксплуатационные качества по сравнению с огнеупорами из природных магнезитов (Бережной, 1958). Организация производства огнеупоров вблизи центров сталеплавильной промышленности даст возможность уменьшить их перевозки почти на 2 млрд. тонно-километров. Высокое качество огнеупоров позволит значительно увеличить производительность сталеплавильных печей и за счет этого только на Украине получить дополнительно свыше 3,5 млн. *т* стали.

6. Гидроокись магния, непригодная для производства огнеупоров, а также смесь карбоната кальция и гидроокиси магния, получаемая при очистке рапы от иона HCO_3^-, направляются на производство теплоизоляционных строительных материалов. Физико-химические основы и технологические процессы получения этих материалов рассмотрены в работах О. К. Янатьевой и И. С. Россенской (1961); Р. И. Арава и Л. И. Колосовой (1963); С. Н. Ставрова, А. М. Понизовского и др. (1963).

7. Рапа после извлечения магния упаривается в бассейнах для получения хлористого натрия. Она представляет собой раствор хлоридов натрия и кальция и из нее можно получить до 95% хлористого натрия вместо 65—70%, извлекаемых из сульфатной рапы. Для интенсификации испарения следует применять способ окрашивания рассола и разбрызгивания его с помощью форсунки. Это позволит наращивать пласт соли до 100 *мм* и механизировать его разработку. Себестоимость соли при этом снизится почти в 7 раз.

Технико-экономические расчеты комплексной переработки рассолов Сиваша показывают, что стоимость основных продуктов при этом будет значительно ниже, чем стоимость аналогичных продуктов, выпускаемых действующими заводами (Шойхет, 1960).

Проблема комплексного освоения соляных богатств Сиваша является важнейшей народно-хозяйственной задачей. Она претворяется в жизнь на химических заводах Крыма.

ЛИТЕРАТУРА

Арав Р. И., Колосова Л. И. 1963. О получении и механизме твердения безобжиговых строительных материалов на основе магнезиального гипса и карбоната магния.— Сб. «Вопросы комплексной переработки рассолов морского типа и получения рапных строительных материалов». Крымиздат.

Арав Р. И., Понизовский А. М., Черевичинская А. И., Севастьянов Н. Г. 1963. О физико-химических свойствах рапного гипса.— Там же.

Бережной А. С. 1958. Изготовление основных огнеупоров на рапной окиси магния.— Сб. «Комплексное использование соляных ресурсов Сиваша и Перекопских озер». Киев, Изд-во АН УССР.

Данильченко П. Т., Понизовский А. М. 1954. Гидрохимия Сиваша. М., Изд-во АН СССР.

Данильченко П. Т., Спиро Н. С. 1933. О законе изменения коэффициента карбонации в Мировом океане.— Изв. ИФХА, № 10.

Здановский А. Б. 1960. О комплексном использовании рапы Сиваша.— Сб. «Работы членов Крымского отделения ВХО им. Д. И. Менделеева». Крымиздат.

Ксенженко В. И., Стасиневич А. С. 1960. Технология брома и иода. М., Госхимиздат.

Мандель Р. А. 1940. Заводская переработка сивашских рассолов.— Сб. «Рассолы Сиваша и пути их промышленного использования». Л., ГОНТИ.

Моисеенко А. И., Понизовский А. М., Дворовенко В. С., Кусенко Ю. М., Дроздов К. С. 1963. Получение высокопрочного строительного гипса из двуводного рапного методом автоклавирования.— Сб. «Вопросы комплексной переработки рассолов морского типа и получения рапных строительных материалов». Крымиздат.

Пельш А. Д. 1957. Комплексное использование соляных рассолов.— Хим. наука и пром., т. 2, вып. 6.

Понизовский А. М. 1953. К вопросу геохимии брома Азово-Черноморского бассейна.— Труды Крымск. филиала АН СССР, т. 4, вып. 1.

Понизовский А. М. 1959. Бром в соляных водоемах Крыма.— Труды 3-го совещания по неорганической химии. Киев, Изд-во АН УССР.

Понизовский А. М., Ставров С. Н., Арав Р. И., Кусенко Ю. М., Дроздов К. С., Цывоний Л. Д., Шойхет Б. А. 1963. Десульфатизация рапы гидроокисью и хлористым кальцием и производство гипсомагнезиальной массы в полузаводских условиях.— Сб. «Вопросы комплексной переработки рассолов морского типа и получения рапных строительных материалов». Крымиздат.

Спиро И. С. 1940. Комплексное использование рассолов морского типа.— Сб. «Рассолы Сиваша и пути их промышленного использования». Л., ГОНТИ.

Ставров С. Н., Дворовенко В. С., Желобаева Н. П., Червочинская А. И., Акимова В. А. 1963. Переработка рапного гипса на высокопрочный методом варки в растворах солей.— Сб. «Вопросы комплексной переработки рассолов морского типа и получения рапных строительных материалов». Крымиздат.

Ставров С. Н., Желобаева Н. П. 1963. Десульфатизация рассолов морского типа гидроокисью кальция.— Там же.

Ставров С. Н., Понизовский А. М., Желобаева Н. П. 1963. Получение сульфата магния методом карбонизации магнезиального гипса в водной среде.— Там же.

Ставров С. Н., Эйдинова Э. М. 1963. Переработка магнезиального гипса на хлорид магния и карбогипс.— Там же.

Ставров С. Н., Понизовский А. М., Кусенко Ю. М., Дроздов К. С. 1963. Новый теплоизоляционно-конструктивный материал на основе карбоната магния.— Там же.

Стащук М. Ф., Супручев В. А., Хитрая М. С. 1964. Минералогия, геохимия и условия формирования донных отложений Сиваша. Киев, «Наукова Думка».

Шойхет Б. А. 1958. Производство шестиводного плава хлористого магния методом погруженного горения.— Сб. трудов ГИПХ, вып. 41.

Шойхет Б. А., Сологубенко Л. А. 1958а. Обессульфачивание рассолов Сиваша для производства рапной окиси магния.— Сб. «Комплексное использование соляных ресурсов Сиваша и Перекопских озер». Киев, Изд-во АН УССР.

Шойхет Б. А., Сологубенко Л. А. 1958б. Получение рапной окиси магния из сивашских рассолов. Там же.

Шойхет Б. А. 1960. К вопросу комплексной переработки рассолов Сиваша.— Сб. трудов Гос. ин-та прикладной химии. Вып. 47. Л., ГОНТИ.

Янатьева О. К., Рассонская И. С. 1961. Исследование метастабильных равновесий в твердых фаз в системе $CaCO_3$—$MgCO_3$—H_2O.— Ж. неорг. хим., т. 6, вып. 6.

Gilpin W. C. 1953. Refractory magnesia from sea water.— Refract. J., v. 11, No. 2.

М. М. АДРОВ

О КОРРЕЛЯЦИЯХ МЕЖДУ НЕКОТОРЫМИ ГИДРОХИМИЧЕСКИМИ И ГИДРОФИЗИЧЕСКИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ МОРСКИХ ВОДНЫХ МАСС

ПИНРО

Биологические процессы в морском бассейне, по всеобщему признанию, связаны с целым рядом абиотических факторов. Однако, несмотря на всю верность этого положения, идея комплексности еще не внедрена в наши океанологические исследования. Основной причиной этого является, очевидно, то, что до настоящего времени не уделялось достаточного внимания проблеме причинно-следственных отношений между элементами, характеризующими гидрофизические и гидрохимические особенности морских водных масс. Эта мысль во многих случаях подтверждается содержанием наших экспедиционных океанографических работ и характером анализа полученных в них материалов. Например, в океанографической экспедиции Международного совета по исследованию моря (Тэйт, 1960) отдельные корабли работали не по строго единой комплексной программе, и анализ полученных результатов производился раздельно по элементам. Но ведь так принято поступать и в других экспедициях.

Более того, океанологическая картина, если она даже становится частью ихтиологического исследования, чаще всего остается только иллюстрацией внешних условий обитания живых объектов. Выводы по отдельным разделам океанологии обычно носят сугубо качественный характер; такой же характер приобретает у ихтиолога-прогнозиста сопоставление этих выводов. Отдельные характеристики океанического бассейна, будучи соединены произвольным образом, не дают цельного представления о сложных и важных процессах, которые в нем происходят и практический учет которых есть главная цель наших исследований. На этой почве некоторые исследователи (Ижевский, 1961) пытались рассматривать отдельные абиотические факторы как показатели биологических процессов, остающихся за пределами наших познаний. Заманчивость такого подхода состояла в том, что конечные результаты легко предвидеть, так как весь процесс состоит из звеньев неразрывной цепи событий. Все явления природы связаны между собой динамическим взаимодействием в определенной системе, которую нетрудно обнаружить посредством математического коррелирования между отдельными показателями. Такой подход обещал большую выгоду в деле прогнозирования сырьевой базы промысла. В самом деле, достаточно было согласиться, что определяющим все явления в океане звеном названной цепи (которое находится в начале становления сырьевой базы) является, например, температура или какой-либо другой варьирующийся показатель состояния внешней среды в момент рождения данного поколения рыбы, чтобы по такому показателю стало возможным прогнозировать уровень и распределение сырьевой базы в качестве конечных результатов всей подразумеваемой системы взаимодействия.

Однако такой подход, несмотря на его кажущуюся выгоду, не оправдал себя на практике. Многие обстоятельства и явления могут разрывать или нарушать цепь взаимодействия в некоторых ее звеньях. Надо признать, что одним из таких обстоятельств является изъятие отдельных по-

колений рыбы или нарушение орудиями лова нормального возрастного состава рыбных скоплений. Последнее в ряде случаев приводит к перераспределению в океане остатков рыбных популяций, вследствие чего привычные для нас промысловые районы на время или навсегда теряют свое хозяйственное значение.

Решение проблемы прогнозирования состояния и распределения сырьевой базы рыбного промысла в океане, как нас убеждает опыт многолетних исследований в Европейском бассейне Северного Ледовитого океана и отчасти в других бассейнах, должно быть основано на установлении причинно-следственных связей между гидрохимическими и гидрофизическими характеристиками морских водных масс и влияния на эти связи скоплений промысловых рыб и беспозвоночных.

Весьма плодотворными вначале были наши исследования зависимости распределения кислорода от температуры, а также солености в связи с распределением скоплений промысловых рыб в различных районах океана (Адров, 1964, 1965). Оказалось, что всюду, где имеет место взаимодействие водных масс различного происхождения, между распределением температуры и солености, с одной стороны, и кислорода, с другой — существует тесная корреляция. Обрабатывая материалы второй морской экспедиции ААНИИ по южной части Индийского океана на дизель-электроходе «Обь» (январь — апрель 1957 г.), мы получили для поверхностного слоя коэффициент корреляции $r_{t/o} = -0{,}934 \pm 0{,}010$ ($n = 178$); для глубины 1000 *м* $r_{t/o_2} = -0{,}811 \pm 0{,}041$ ($n = 69$) и для изопикнической поверхности ($\sigma_t = 27{,}8$) $r_{t/o_2} = -0{,}901 \pm 0{,}017$ ($n = 127$). Столь же хорошие результаты были получены при коррелировании температуры и кислорода по ряду районов Северной Атлантики и Северного Ледовитого океана. Как видно, при таких результатах можно составить корреляционные уравнения, посредством которых нетрудно найти, какой величине кислорода отвечает каждая измеренная температура на любой заданной нами глубине. Вычитая вычисленные величины содержания кислорода из наблюдавшихся в действительности, мы получаем отклонения, или аномалии, концентраций кислорода, вызванные какими-то случайными причинами. При достаточной точности определений по способу Винклера можно ожидать, что локальные области больших (порядка десятых *мл/л*) аномалий концентраций кислорода вызваны каким-нибудь из следующих факторов: неравномерным прогревом (положительные аномалии кислорода), неравномерным охлаждением поверхности вод (отрицательные аномалии), отдельными вспышками фитопланктона (положительные аномалии) и, наконец, скоплениями животных организмов (отрицательные аномалии). Посредством картирования полученных аномалий и сопоставления с распределением других физико-химических и биологических показателей представляется возможность определить, с каким из четырех названных факторов мы имеем дело в каждом конкретном случае. При анализе распределения кислородных аномалий необходимо учитывать, что обнаруженные нами пятна больших кислородных аномалий не всегда будут сохранять устойчивость. С исчезновением причины, их вызвавшей, они могут постепенно рассеяться или переместиться в общем потоке вод, несколько видоизменившись, из места своего зарождения в другие области моря. Могут наблюдаться и более сложные случаи. Например, поток воды может проходить через устойчивое и достаточно большое скопление косяков рыбы (в пелагиали или у самого дна), унося воду, потерявшую часть растворенного кислорода. При достаточно густой сети гидрологических станций нетрудно по изоаномалам кислорода обнаружить и проследить дальнейший путь этих вод. Наши работы в данной области были начаты именно с проверки этой идеи. В мае 1954 г. автор с гидрологического судна «А. Откупщиков» при достаточно густой сети станций в районе Копытова (Баренцево море) произвел определения кислорода на

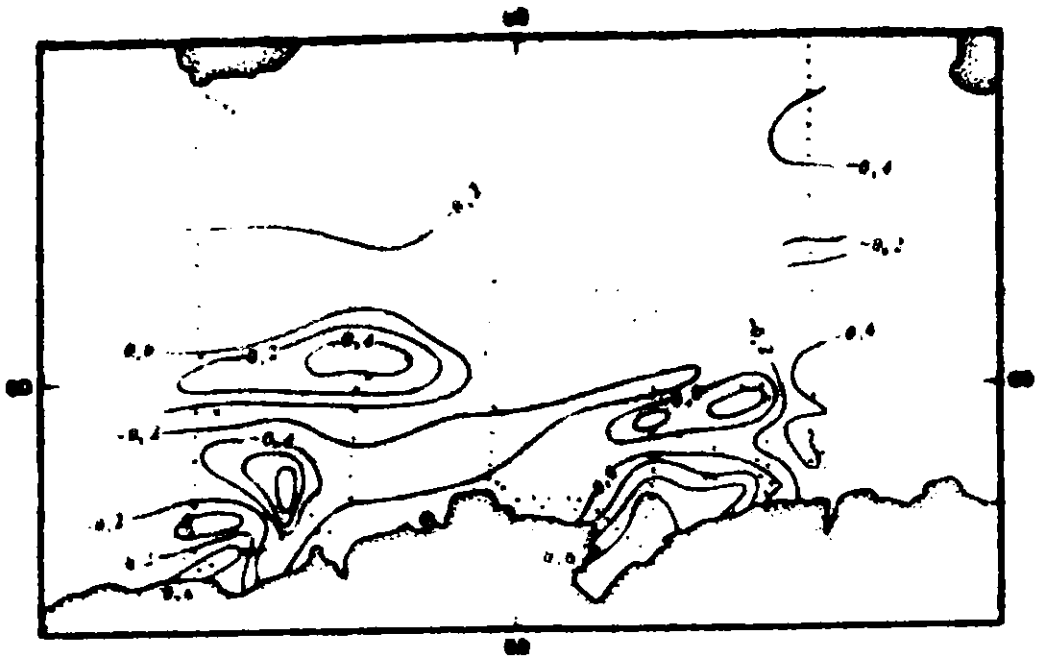


Рис. 1. Изоаномалы кислорода (*мл/л*) в поверхностном слое южной части Индийского океана в январе — апреле 1957 г.

разных глубинах. Было установлено, что скопления морского окуня в придонном слое приводят здесь к заметному снижению содержания кислорода, растворенного в струях омывающих эти скопления (Адров, 1957). Это явление заставило нас позднее обратить внимание на ряд океанологических съемок различного масштаба и попытаться обработать их данные наложенным способом. Результаты этой работы превзошли наши ожидания. Прежде всего на картах и графиках разрезов мы получили семейства замкнутых кривых, выделяющих области максимумов кислородных аномалий с положительным и отрицательным знаками. Возьмем для примера схемы распределения кислородных аномалий в поверхностном слое юго-западной части Индийского океана по материалам 2-й экспедиции д/э «Обь» (рис. 1) и северо-западной части Северной Атлантики по материалам экспедиций ПИНРО на «Балаклаве» и «Богучаре» (рис. 2). В обоих случаях довольно четко вырисовываются характерные области повышенных кислородных аномалий. Из-за отсутствия более полной информации по данным районам мы пока не можем объяснить точно, чем были вызваны эти образования. По другим районам представляется бо́льшая возможность для исследования и объяснения подобных явлений. Так, в районе

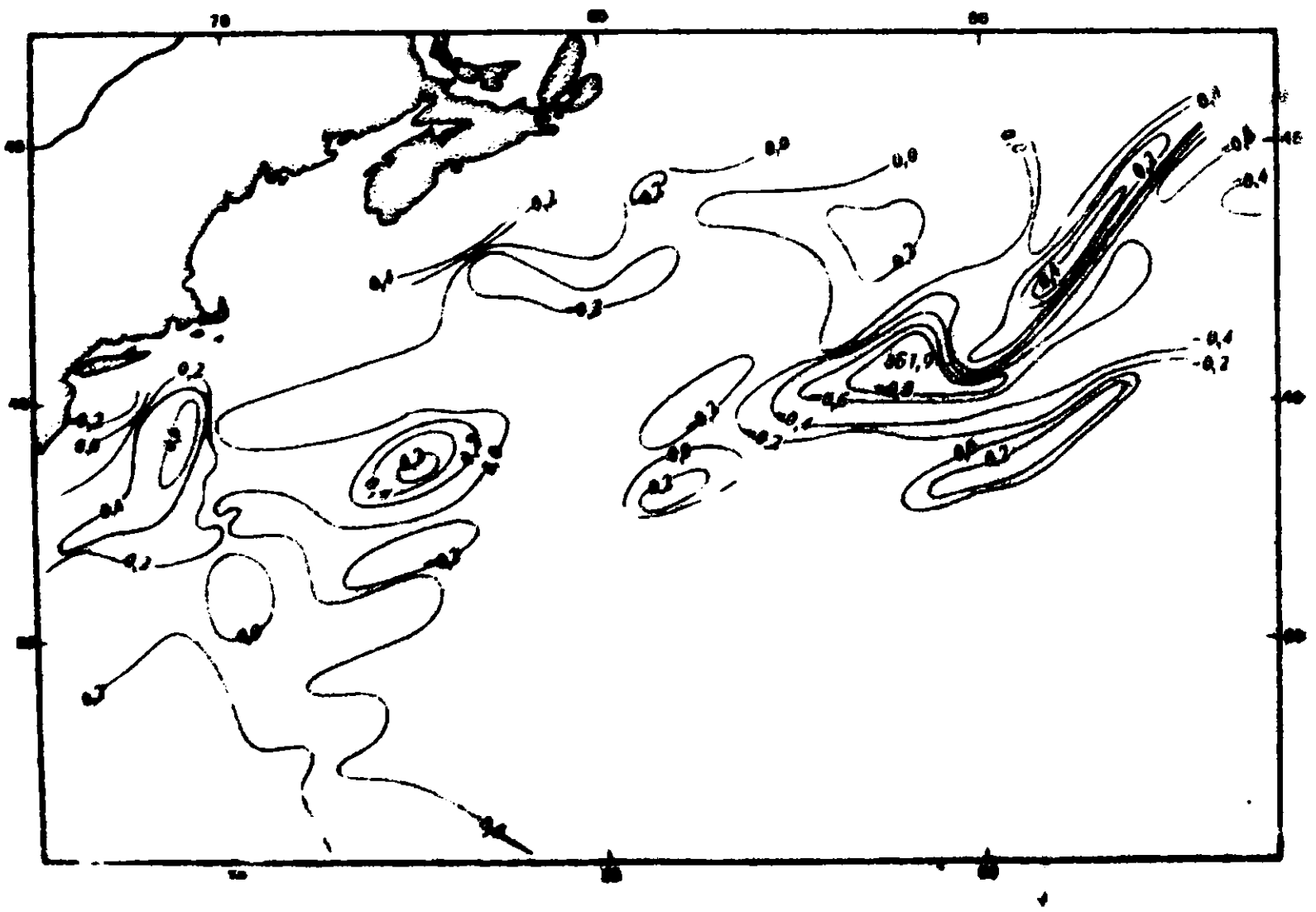


Рис. 2 Изоаномалы кислорода (*мл/л*) на глубине 20 *м* в северо-западной части Северной Атлантики летом 1960 г.

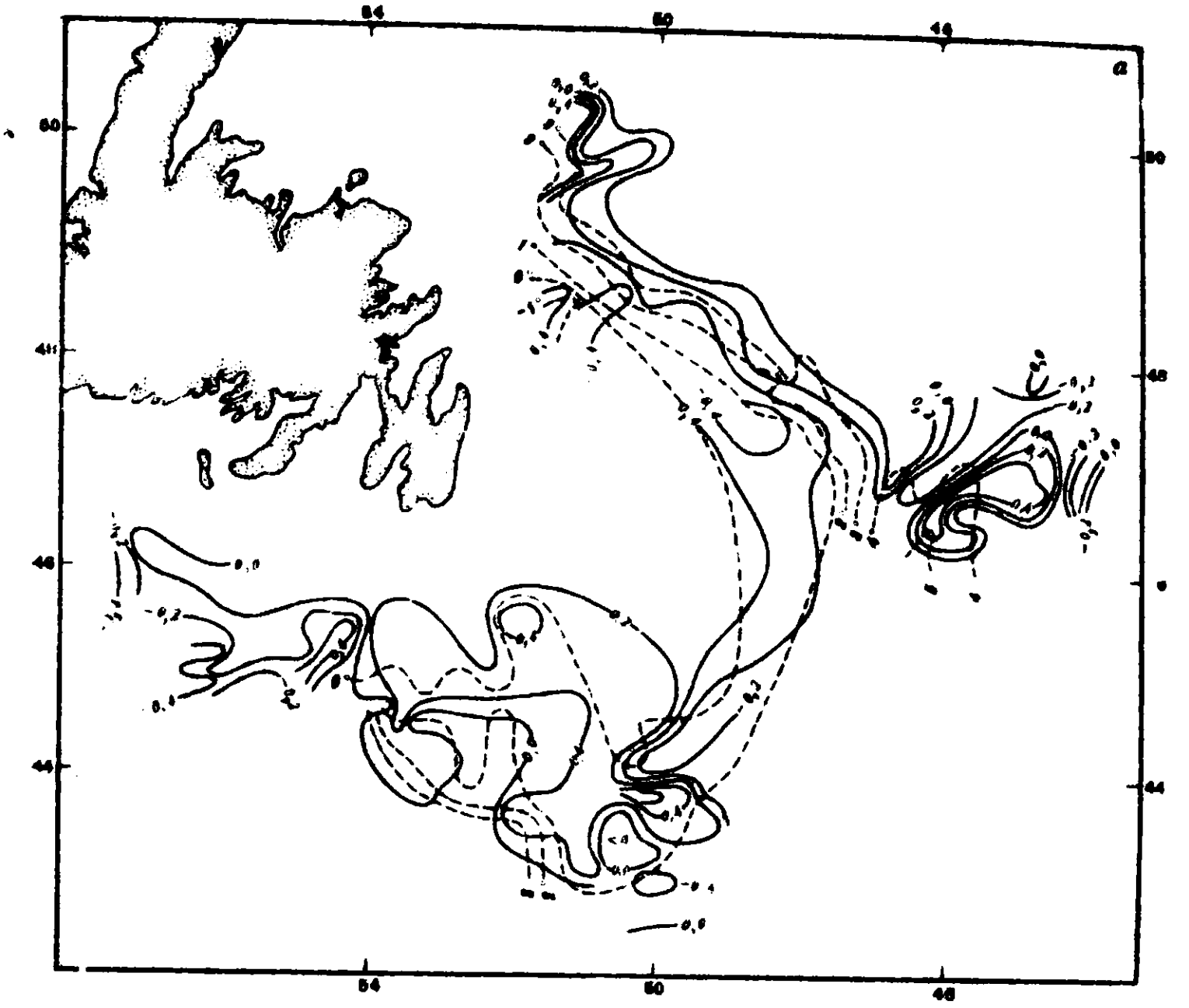


Рис. 3. Придонные изотермы (—) и изоаномалы (—) кислорода (*мл/л*) в районе Ньюфаундлендских банок в январе — марте (*а*) и в сентябре — октябре (*б*) 1964 г.

«хвоста» Большой Ньюфаундлендской банки постоянное образование локальной области высокой положительной аномалии вызвано взаимодействием теплых вод Гольфстрима и идущих им навстречу струй холодного Лабрадорского течения. Здесь погружающиеся ко дну смешанные воды несут в себе некоторый избыток кислорода, чем и объясняется наличие области положительной аномалии кислорода (рис. 3, *а* и *б*). В той же самой зоне положительных аномалий, особенно когда она предстает перед

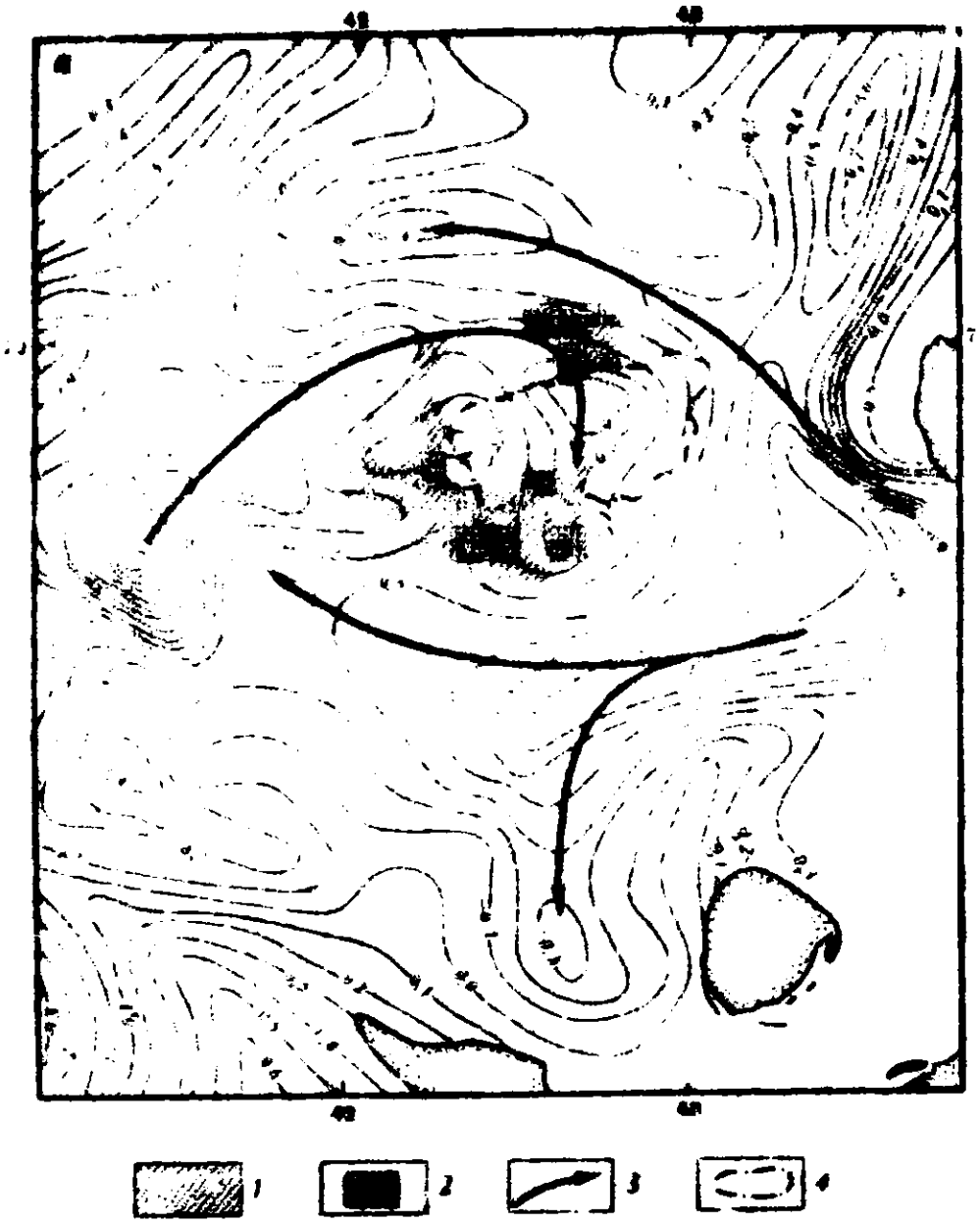


Рис. 4. Придонные изоаномалы (*а*) и изотермы (*б*) кислорода (*мл/л*) в юго-восточной части Баренцова моря в августе-сентябре 1935 г.

1, 2 — скопления нерестовой трески в июле и августе того же года; *3* — главные оси движения «свежих» холодных вод и вод Мурманской ветви Нордкапского течения; *4* — изобата 100 *м* на Гусиной банке

нами в сильно размытом виде (рис. 3, *а*), появляются ограниченные «пятна» отрицательной аномалии кислорода. Дело в том, что в данном районе постоянно скапливаются косяки пикши, которую привлекают сюда обилие корма, хорошая аэрация и благоприятные температурные условия. Единство этих трех условий вполне удовлетворяет физиологические потребности рыбы. Можно предполагать, что достаточно длительное пребывание массовых скоплений пикши в данном месте, очевидно, способствует превращению положительной аномалии кислорода в отрицательную. Точно такое же явление мы зафиксировали и в районе Гусиной банки (Баренцево море). Существовавший здесь большой очаг положительной аномалии кислорода, очевидно, в результате неравномерного скопления трески разделился на две половины: на западную, в которой произошло превращение положительной аномалии кислорода в отрицательную, и восточную, где этот процесс отстает и еще сохраняется небольшая положительная аномалия (рис. 4, *а* и *б*). Этот результат хорошо согласуется с распределением аномалий pH, вычисленных и приведенных нами в другой работе (Адров, 1965). Вероятно, не случайно изоаномалы pH согласуются с изоаномалами кислорода, они также оконтурили две половины упомянутого очага вод, причем западная половина имела отрицательную, а восточная — положительную аномалии pH.

Мы пришли к выводу, что образование очагов повышенных аномалий кислорода и происходящие в них явления так или иначе связаны с динамикой водных масс. Напри-

мер, дивергенция теплых струй Мурманской ветви Нордкапского течения в придонных слоях при обтекании Гусиной банки вызывает прогиб изопикнических поверхностей и образование конвергентных движений в верхних слоях моря. По направлению потока изопикны временами опускаются до дна у склонов банки, что свидетельствует о возрастании вертикальной составляющей движения водных масс. Хорошая аэрация и накопление органических осадков в таких местах обусловливают скопление донных животных, в том числе рыб различных возрастов, которые потребляют здесь живой корм и кислород. Предположение, что рыбные косяки в подобных завихрениях течений отдыхают (Месяцов, 1937), очевидно, не соответствует действительности. Факты показывают, что рыба в местах скопления кормится (Зацепин, Петрова, 1939), а при интенсивном питании потребность в кислороде у нее, как показала А. Ф. Карпевич (1957), соответственно возрастает. Этим, очевидно, и обусловлено превращение положительной кислородной аномалии в отрицательную.

Ранее было уже замечено (Адров, 1962*б*), что коэффициенты корреляции как между температурой и кислородом, так и между температурой и соленостью с глубиной понижаются. Это связано с особенностями зимней вертикальной циркуляции в данном районе. Хотя в среднем более холодные воды содержат в себе большее количество растворенного кислорода, количество очагов воды, не получившей насыщения кислородом в момент зимнего охлаждения, оказывается несколько больше у дна, чем в вышележащих слоях моря. Получается это следующим образом: при быстром охлаждении теплой поверхности моря частицы воды опускаются на некоторую глубину (на мелководье они могут достигать дна), не успев в силу явления гистерезиса (Алекин, 1953) адсорбировать кислород из воздуха до нормального насыщения. Если при этом сразу же образуется хотя бы тонкий ледяной покров на поверхности моря, то дальнейшее охлаждение прилежащих к нему слоев воды идет без свободного доступа воздуха. В результате этого более глубокие слои, охлаждаясь при смешении с вышележащими слоями, не только не увеличивают свои кислородные запасы, но могут даже их несколько утратить. В таких случая, должен соответственно уменьшиться коэффициент корреляции, и области, в которых накапливаются такие холодные воды, будут характеризоваться отрицательной аномалией кислорода. От областей с отрицательной кислородной аномалией, вызванной скоплениями рыбы, они будут заметно отличаться пониженной (часто отрицательной) температурой и определенным простиранием (на рис. 4, *а* и *б* обозначено стрелками). Холодные придонные воды обладают большой динамичностью. Когда их образуется много (это бывает в аномально холодные зимы), они вытесняют со дна смешанные теплые воды, вызывая вертикальную стратификацию плотности, при которой струи Мурманской ветви Нордкапского течения не могут проникнуть к склонам Гусиной банки. В результате исчезают области завихрений, замирает жизнь у дна и не образуется устойчивых концентраций донной рыбы (трески, пикши и пр.). Это произошло здесь, например, в 1963 и 1964 гг., когда коэффициент корреляции между температурой и кислородом, по нашим расчетам, понижался до нуля (точнее, до —0,09). Скопления рыбы почти не было, если не считать лета 1964 г., когда скопление на короткий отрезок времени образовалось в узкой полосе северного склона Гусиной банки, где еще сохранялись признаки жизни. По-видимому, косяки донных рыб в силу сложившейся привычки продолжают посещать эти районы, но не могут здесь сосредоточиться из-за низкой температуры, недостатка корма и неблагоприятного кислородного режима. Последнее обстоятельство является немаловажным, так как дело не в абсолютной величине растворенного кислорода, а в его отрицательной аномалии.

Аналогичный неблагоприятный для скопления рыбы биогидрохимический режим складывается в придонных слоях и в других мелководных

районах. Различие состоит лишь в том, что в одних случаях холодные воды с отрицательной аномалией кислорода образуются в непосредственной близости к местам скопления рыбы, как это бывает в районе Гусиной банки, в других — вдали от этих мест, как это мы наблюдали в районе Копытова или в районе Большой Ньюфаундлендской банки (Адров, 1957, 1965).

Общеизвестно, что в последние годы животное население Баренцева моря испытало на себе отрицательное воздействие двух факторов. Во-первых, в результате наступившего похолодания произошло накопление холодных вод в мелководных участках восточной части моря, что привело к отступлению рыбы на запад. Во-вторых, промышленное рыболовство достигло высокой степени развития, что привело, с одной стороны, к заметному уменьшению рыбных запасов, а с другой — к нарушению естественных условий обитания донных животных. Последнее не могло не заставить популяции рыб уйти на большие глубины в районы западного континентального склона. Падение уловов и измельчение рыбы на мелководных участках, очевидно, являются прямым подтверждением этого предположения. Опыт промысла и научные исследования доказывают (Манкевич, Прохоров, 1962), что благодаря такому перераспределению популяций рыбы крупные особи трески в возрасте более 6 лет в местах развитого промысла образуют массовые скопления только на глубинах свыше 350 *м*.

Насколько верны эти выводы, покажут дальнейшие исследования, в которых, на наш взгляд, определенную пользу должны принести карты распределения придонных аномалий кислорода, поскольку прямые акустические наблюдения за скоплениями рыбы на больших глубинах (порядка 800—1000 *м*) сопряжены с определенными трудностями, особенно при резкой стратификации морских вод.

Из полученных нами данных также следует, что при изучении распределения косяков рыбы в пелагиали как на больших глубинах, так и у самой поверхности океана, где акустические приборы не в состоянии их зарегистрировать, картирование аномалий кислорода как один из приемов рыбопромыслового поиска должно принести определенную пользу, особенно при освоении малоисследованных районов океана.

Распределение аномалий содержания кислорода в толще воды в ряде случаев может быть использовано при решении вопроса о генезисе тех или иных водных масс. Часто бывает необходимо знать, как появилась холодная вода в каком-либо из промысловых районов. Иногда удается решить этот вопрос с помощью графиков и карт распределения аномалий кислорода. Например, длительное время существовала теория, утверждавшая, что летнее похолодание придонных слоев в районе западно-гренландских банок происходит в результате пульсации Восточно-Гренландского холодного течения. Однако на графиках гидрологических разрезов мы обнаружили, что поступающие к этим банкам холодные воды имеют высокие отрицательные аномалии кислорода и изоаномалы его почти точно совпадают с изотермами (Адров, 1960, 1961, 1962*а*), т. е. мы получили результат, обратный тому, который следовало ожидать по теории. Водные массы Восточно-Гренландского течения, располагающиеся узкой полосой вдоль юго-восточного берега Гренландии, достаточно насыщены кислородом от длительного контакта с атмосферой. Их аномалии были бы положительными или равными нулю, если бы они в летнее время достигали западных склонов названных банок и погружались бы там на дно. Таким образом, было установлено, что холодные прослойки воды у западных склонов банок Девисова пролива берут свое начало от промежуточного холодного слоя, надвигающегося на банки с запада или северо-запада.

В отличие от величин недонасыщения кислорода до нормы, вычисленных по таблицам Фокса и имеющих, как показал О. А. Алекин (1953),

условный характер, аномалии кислорода, вычисленные по реальному распределению данных характеристик, являются реальными показателями процессов, нарушающих закономерное распределение кислорода в море.

Несколько иначе обстоит дело с корреляциями между другими характеристиками. Между температурой и соленостью существует тесная связь, характеризуемая почти всегда достаточно большим положительным коэффициентом корреляции. Тем не менее в силу малой вариации соленость не всегда может заменить температуру при вычислении аномалий кислорода или какого-либо другого элемента. Только в некоторых южных морях, где температура различных водных масс уравнивается от повсеместного сильного прогрева, приходится прибегать к солености (или хлорности) для расчета кислородных аномалий. Связь между температурой и биогенными элементами характеризуется в большинстве случаев достаточно большими коэффициентами корреляции. Например, исследования в Девисовом проливе в мае 1959 г. показали, что для слоев 100—500 *м* коэффициент корреляции между температурой и кремнием оказался равным 0,654 ± ±0,102 при $n = 31$, а между температурой и фосфором, равным 0,674 ± ± 0,028 при $n = 133$. Несколько лучший результат получен при коррелировании температуры и фосфора по верхнему слою юго-западной части Индийского океана. Сами по себе эти результаты показывают, что главным источником пополнения вод питательными слоями в данных районах являются теплые океанические воды. В Девисовом проливе — это глубинные воды Северной Атлантики. В южной части Норвежского моря, по данным Международной океанографической экспедиции 1960 г., мы получили коэффициент корреляции между кислородом и фосфором (слой 100 *м* — дно), равный $-0{,}121 \pm 0{,}083$ ($n = 142$), а между кислородом и кремнием $-0{,}073 \pm 0{,}052$ ($n = 363$). Этот результат получен при коэффициенте корреляции между температурой и кислородом, равном $-0{,}820 \pm 0{,}016$ ($n = 1140$). Коррелируя температуру и фосфор на разрезах по параллелям 74°30′ с. ш. и 72°50′ с. ш. через все Норвежское море (июль 1958 г.), мы получили при $n > 40$ следующие коэффициенты корреляции:

Глубина, *м*	*r*	Глубина, *м*	*r*
0	−0,145	300	−0,513
20	−0,021	500	−0,136
50	−0,088	1000	−0,410
100	−0,415		

Значит, в этом случае глубинные воды Северной Атлантики являются далеко не самым главным источником пополнения Норвежского моря питательными солями. Всюду перевес имеют биогены, поступающие с холодными глубинными водами, о чем говорит отрицательный знак коэффициентов корреляции, а в глубинных слоях северной части Норвежского моря — и величины этих коэффициентов.

К сожалению, в подавляющем большинстве случаев нам приходится ограничиваться вычислением коэффициентов корреляции, так как обычно принятые большие расстояния между станциями и разрезами далеко не всегда делают целесообразным построение карт изоаномал кислорода и других характеристик. Вместе с тем многие карты изоаномал кислорода, построенные по более или менее частой сетке гидрологических станций, невозможно анализировать из-за отсутствия соответствующих биологических и промысловых данных.

Выводы

1. В силу неравномерности распределения организмов, обусловленной динамическими процессами, строго пропорциональное распределение кислорода нарушается: в местах бурного цветения фитопланктона образуется избыток растворенного кислорода (положительная аномалия кислорода), в местах повышенного накопления животных — недостаток растворенного кислорода (отрицательная аномалия кислорода).

2. Устойчивые скопления рыбы в определенных районах моря обусловлены образованием конвергентно-дивергентных систем движения воды, в которых усиливается одновременное поступление кислорода (положительная аномалия), тепла и органических веществ из вышележащих слоев моря. В таких участках рыбные популяции находят для себя благоприятные температурные условия, достаточное количество кислорода и необходимую пищу. Длительное пребывание скоплений рыбы в подобных зонах приводит к перемене в ней положительного знака кислородной аномалии на отрицательный.

3. В настоящее время назрела необходимость в организации специальных комплексных океанологических и рыбопоисковых работ в океане, которые дадут более полноценный и целенаправленный материал для решения проблем рыбной промышленности.

ЛИТЕРАТУРА

Адров М. М. 1957. Гидрологические исследования в районе Копытова.— Труды ПИНРО, вып. 10.

Адров М. М. 1960. Об изменчивости гидрологических условий и влиянии их на промысел в районе Западной Гренландии.— Научно-техн. бюлл. ПИНРО, № 1 (11). Мурманск.

Адров М. М. 1961. Гидрологические условия у западного побережья Гренландии в весенне-летние месяцы 1958—1960 гг.— Научно-техн. бюлл. ПИНРО, № 2—3 (16—17). Мурманск.

Адров М. М. 1962*а*. Гидрологические исследования у западного побережья Гренландии.— Сб. «Советские рыбохозяйственные исследования в северо-западной части Атлантического океана». М., изд. ВНИРО — ПИНРО.

Адров М. М. 1962*б*. О гидрологическом режиме района центральной возвышенности Баренцева моря.— Океанология, т. 2, вып. 6.

Адров М. М. 1964. К вопросу о взаимозависимости между распределением температуры, кислорода и скоплений рыбы в некоторых промысловых районах Баренцева и Норвежского морей.— Труды ПИНРО, вып. 16.

Адров М. М. 1965. К вопросу о практическом использовании распределения некоторых океанологических характеристик.— Сб. «Материалы научно-промысловых исследований ПИНРО», № 6. Л., изд. ПИНРО.

Алекин О. А. 1953. Основы гидрохимии. Л., Гидрометеоиздат.

Вторая морская экспедиция на д/э «Обь». 1959. Материалы наблюдений. Л., «Морской транспорт».

Зацепин В. И., Петрова Н. С. 1939. Питание промысловых косяков трески в южной части Баренцева моря.— Труды ПИНРО, вып 5.

Ижевский Г. К. 1961. Океанологические основы формирования промысловой продуктивности морей. М., Пищепромиздат.

Карпевич А. Ф. 1957. Потребление кислорода морскими рыбами при различном их физиологическом состоянии.— Вопросы ихтиологии, вып. 10.

Манкевич Э. М., Прохоров В. С. 1962. Размерно-возрастной состав и нерест трески на юго-западном склоне Фламиш-Кап.— Сб. «Советские рыбохозяйственные исследования в северо-западной части Атлантического океана». М., изд. ВНИРО — ПИНРО

Месяцев И. И. 1937 Строение косяков стадных рыб.— Изв. АН СССР, серия биол., № 3

Тэйт Д. Б. 1960. Глубоководные исследования. Международная океанографическая экспедиция.— Научно-техн. бюлл. ПИНРО, № 3 (13). Мурманск.

Е. В. БЕЛЫШЕВА

О РАСПРЕДЕЛЕНИИ БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И РАСТВОРЕННОГО КИСЛОРОДА В ВОДАХ АРКТИЧЕСКОГО БАССЕЙНА

ААНИИ

Известно, что особенности распределения биогенных элементов (кремния, фосфора, азота) и растворенного в морской воде кислорода характеризуют протекающие в морях и океанах гидрохимические, гидрологические и биологические процессы.

В зимний период, когда биологическая активность сводится к минимуму, данные по кислороду и распределению таких биогенных веществ, как силикаты, фосфаты, нитраты и нитриты, могут быть успешно использованы для выявления водных масс и характеристики их динамического состояния.

Первые относительно полные сведения о распределении биогенных элементов и кислорода в различных водных массах в Арктическом бассейне были получены по наблюдениям воздушных высокоширотных экспедиций ААНИИ (1948—1950), анализ и обобщение которых были выполнены А. А. Мусиной (1960). В ее работе были выявлены наиболее общие черты распределения кислорода фосфатов, силикатов и нитратов в различных водных массах Арктического бассейна в соответствии с классификацией последних по А. Т. Тимофееву (1948).

Японский ученый Кусуноки (Kusunoki, 1962), по данным океанографических наблюдений на ледяном острове Т-3, дрейфовавшем в 1959—1960 гг. к северу от американского континента, дал характеристику выделенных им водных масс по кислороду и силикатному кремнию. Однако в связи с тем, что выводы Кусуноки основывались главным образом на гидрохимических наблюдениях в море Бофорта, они не могут быть распространены на весь притихоокеанский район и тем более на Арктический бассейн.

В период с 1951 по 1965 г. советскими воздушными высокоширотными экспедициями были получены новые гидрохимические материалы, которые позволяют рассмотреть вопрос о биогенных элементах в водах Арктического бассейна более детально и получить ряд новых сведений об их распределении.

Для этих целей в основном используются наблюдения, выполненные в апреле-мае, когда в Арктическом бассейне зима. Характер вертикального распределения гидрохимических элементов указывал на то, что процессы фотосинтеза существенной роли при этом не играли. Для основных биогенных элементов наибольшее количество данных имеется по распределению кремния.

В настоящей статье закономерности распределения гидрохимических элементов будут рассматриваться применительно к классификации водных масс, данной Е. Г. Никифоровым, Е. В. Белышевой и Н. И. Блиновым (1966). Эти авторы указывают, что в притихоокеанском районе Арктического бассейна, кроме арктических поверхностных, атлантических донных, верхних и нижних промежуточных вод, следует также выделять летние и зимние тихоокеанские воды и донные воды котловины Нансена.

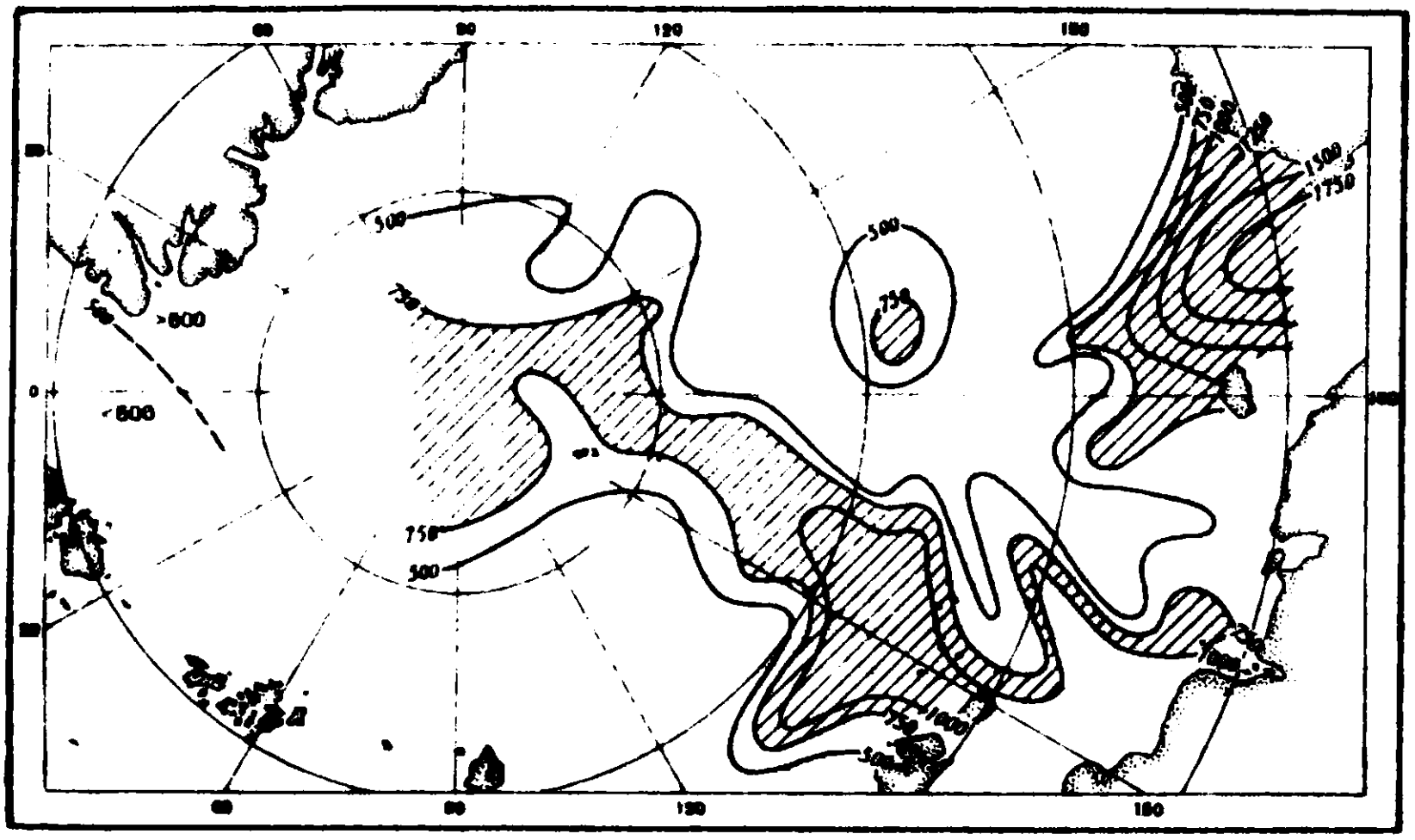


Рис. 1 Распределение кремния (*мкг/л*) на горизонте 5 *м* в зимний сезон

Представление о содержании кремния в поверхностной арктической воде дает карта, приведенная на рис. 1.

В зимний период распределение гидрохимических характеристик на указанном горизонте характеризует весь слой конвекционного перемешивания, возникающий при процессах охлаждения и ледообразования. По карте видно, что содержание кремния на всей обследованной акватории колеблется в широких пределах. Повышенными концентрациями данного элемента в поверхностной арктической воде выделяются районы, расположенные к северу от Чукотского моря и Новосибирских островов, а также район хребта Ломоносова и прилегающая к его восточным склонам часть акватории.

Первые два района с севера оконтуриваются соответственно изолиниями 1000 и 750 *мкг* Si/*л*. В пограничном с Чукотским морем районе повышенное содержание кремния обусловлено влиянием вод Берингова моря, поступающих зимой в Арктический бассейн через Берингов пролив и Чукотское море. Высокое содержание кремния в этих водах обусловлено интенсивным развитием в беринговоморских водах летом диатомового планктона и последующим его разложением зимой. Как указывает В. Н. Иванейков (1964), в отдельные годы фитопланктон Берингова моря целиком состоит из диатомовых водорослей, строящих свои оболочки из кремнекислоты.

Источником высокого содержания кремния в районе, прилегающем к Новосибирским островам, является речной сток в море Лаптевых и Восточно-Сибирское море.

Присутствие зимой речного стока в этом районе подтверждается также, по наблюдениям воздушных высокоширотных экспедиций, пониженной соленостью воды конвекционного слоя. Таким образом, анализ распределения кремния и солености к северу от Новосибирских островов дает основание считать, что воды, выносимые реками в море Лаптевых и Восточно-Сибирское море, распространяются значительно севернее материкового склона.

Центральный район на рис. 1 четко выделяется к северу от 80° с. ш. между изолиниями 750 *мкг* Si/*л*.

Концентрации кремния, превышающие 750 *мкг/л* в этом районе Арктического бассейна, являются, по-видимому, результатом более интен-

сивного турбулентного обмена конвекционного слоя с расположенным ниже промежуточным слоем обогащенной кремнием воды тихоокеанского происхождения, в результате которого происходит пополнение биогенными элементами поверхностных слоев воды.

Концентрации кремния, не превышающие 750 *мкг/л*, характерны для глубоководных частей приатлантического и притихоокеанского районов. В приатлантической котловине низкое содержание кремния обусловлено присутствием поверхностной арктической воды, в формировании которой играют значительную роль атлантические воды, поступающие в этот район из Гренландского моря. Исследования, выполненные нами в экспедиции на д/э «Лена» в ноябре 1957 г. к северу от пролива Фрама, показали, что в районе наиболее значительного влияния атлантической воды концентрации кремния и фосфатов в конвекционном слое не превышают соответственно 440 *мкг* Si/*л* и 21 *мкг*P/*л* [табл. 1].

ТАБЛИЦА 1

Содержание биогенных элементов (*мкг/л*) в прилегающей к пр. Фрама части Арктического бассейна

Станция	Si	$P - PO_4^{3-}$	$N - NO_2^-$	Станция	Si	$P - PO_4^{3-}$	$N - NO_2^-$
1	200—220	9—10	2,1	9	—	7	1,5—1,8
3	210—240	11—13	1,3—2,2	10	210—270	12—13	1,2—1,3
7	280—300	6—9	2,5—3,8	12	380—440	16—21	0—1,2
8	—	—	2,6—2,9				

Для выяснения влияния процессов ледотаяния на содержание биогенных элементов в поверхностной арктической воде большой интерес представляет рассмотрение данных о содержании биогенных элементов в арктическом льду и воде, образующейся при его таянии. Хотя такие сведения отсутствуют для центральных районов Арктического бассейна, с этой целью возможно рассмотреть наблюдения, выполненные в пр. Вилькицкого (табл. 2 — 4).

ТАБЛИЦА 2

Содержание* биогенных элементов (*мкг/л*) в припайном льду пр. Вилькицкого (ямпие-весенний сезон)

Месяц	Si	$P - PO_4^{3-}$	Месяц	Si	$P - PO_4^{3-}$
Апрель	70—82	4—9	Июль	50	1—2
Май	50—60	4—6	»	Следы	3—6
»	100	3—6	»	—	4—8
Июнь	70—140	2—5	»	—	1—6
»	100—140	4—7	»	—	1—3
»	60	2—3			
»	Следы	3—12			

* Относится к воде, образующейся при таянии льда

ТАБЛИЦА 3

Содержание биогенных элементов (*мкг/л*) в снежнице на льду пр. Вилькицкого (весенний сезон)

Горизонт, см	Si	$P - PO_4^{3-}$
3	80	5
12	64	6
24	110	6

ТАБЛИЦА 4

Содержание биогенных элементов (*мкг/л*) в морской воде пр. Вальквицкого

Горизонт, *м*	Si	$P - PO_4^{3-}$	Si	$P - PO_4^{3-}$
	Июнь		Июль	
0	630	11	230	1
5	780	8	690	10
7,5	780	13	740	12

При сопоставлении таблиц видно, что содержание силикатов и фосфатов как до начала таяния льда (апрель — июнь), так и после него (июль) даже в наиболее молодом припайном льду значительно ниже, чем в морской воде. Об этом же свидетельствуют и величины концентраций, наблюдаемых в снежницах и в верхнем распресненном слое воды, образующемся подо льдом в период интенсивного таяния. Приведенные наблюдения позволяют сделать вывод, что процессы ледотаяния не могут обусловить существенного повышения концентраций биогенных элементов в поверхностной арктической воде.

Низкое содержание кремния зимой в поверхностной арктической воде притихоокеанской котловины дает основание также полагать, что воды тихоокеанского происхождения участвуют в формировании поверхностной воды в этом районе, главным образом, в летний сезон, когда они обеднены биогенными элементами за счет развития процессов фотосинтеза. Последующие же процессы разложения и минерализации органического вещества планктона совершаются в основном в более глубоких слоях и вследствие этого значительного увеличения концентраций биогенных элементов в верхних слоях не происходит.

Районы, выделенные по содержанию кремния в конвекционном слое, отличаются также и по характеру вертикального распределения этого элемента во всей толще воды.

Предыдущими исследователями (Мусина, 1960; Трешников, 1960; Гущенков, 1964) указывалось, что основное различие верхней промежуточной воды в приатлантическом и притихоокеанском районах заключается в существовании в восточной части бассейна резко выраженного максимума биогенных элементов на глубинах 100—200 *м*. Такой характер распределения питательных солей связывался с проникновением в юго-восточную часть бассейна относительно теплых тихоокеанских вод. Позднее более детальный анализ материалов гидрологических и гидрохимических наблюдений дал основание Е. Г. Никифорову, Е. В. Белышевой и Н. И. Блинову (1966) полагать, что промежуточный максимум биогенных элементов, соответствующий промежуточному минимуму температуры, обусловлен беринговоморскими водами, поступающими зимой в Чукотское море и далее в Арктический бассейн.

При охлаждении и ледообразовании плотность беринговоморских вод возрастает, и они опускаются по материковому склону на промежуточные глубины в 100—150 *м*. Проведенные лабораторией ААНИИ зимой 1965 г. гидрохимические наблюдения к северу от Чукотского моря весьма убедительно подтвердили механизм образования промежуточного слоя зимней тихоокеанской воды. По ходу изолиний кремния на разрезе (рис. 2) видно, как вся масса богатых кремнием беринговоморских вод опускается с материковой отмели, где они занимали всю толщу, по склону на глубину. Обнаружение низких концентраций силикатного кремния на горизонте 147 *м* на ст. 2 указывает, что здесь присутствуют обедненные кремнием воды атлантического происхождения.

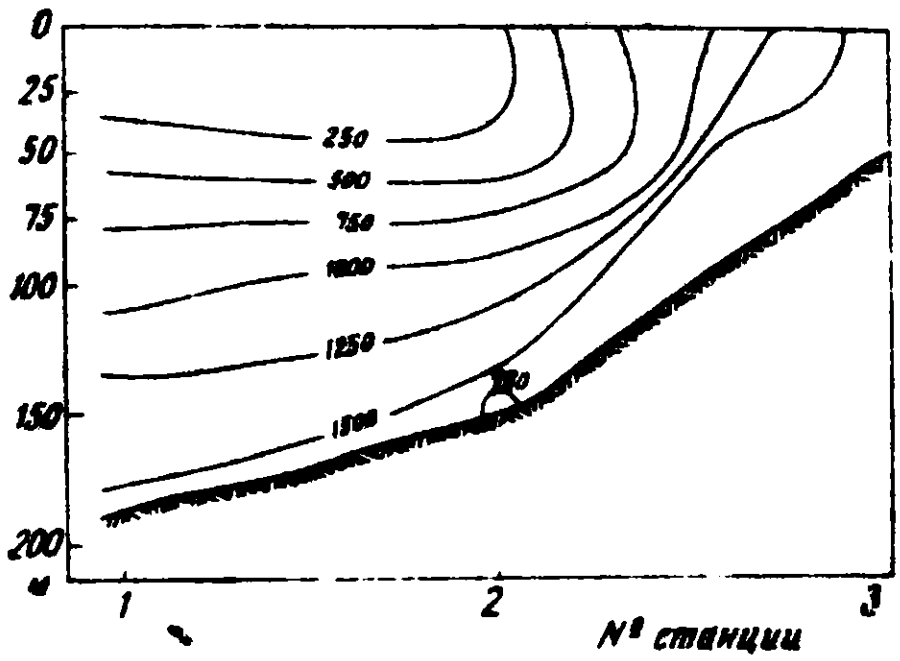


Рис. 2. Распределение кремния (*мкг/л*) зимой 1965 г. на разрезе по меридиану 190° 00 в. д. между 72°03′ и 75°56′ с. ш.

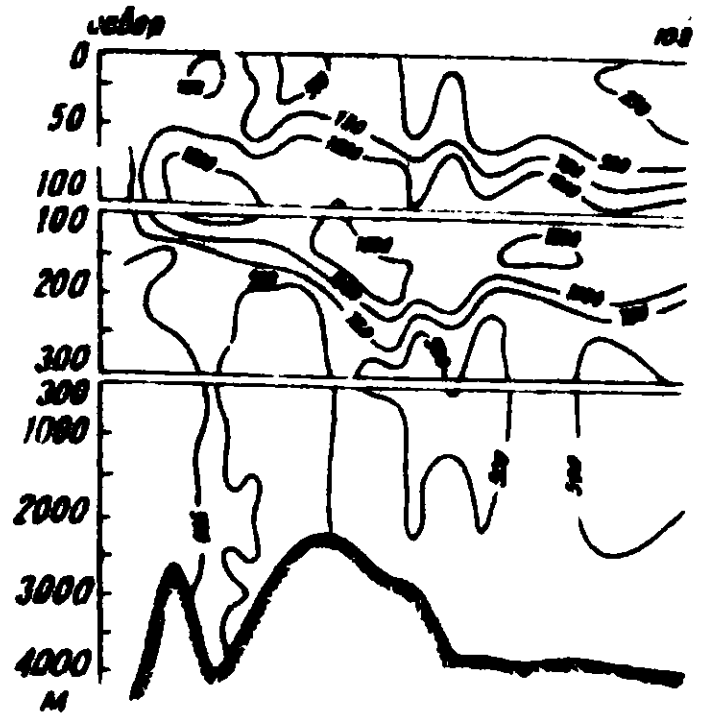


Рис. 3. Распределение кремния (*мкг/л*) в зимний сезон на разрезе, выполненном в направлении от прилегающего к Чукотскому морю района Арктики к полюсу

Общий ход вертикального распределения температуры и силикатного кремния в рассматриваемых районах Арктического бассейна можно выявить по данным, представленным в табл. 5. Распределение указанных характеристик в приатлантическом и притихоокеанском районах аналогично тому, которое было отмечено предшествующими исследованиями (Мусина, 1960; Трешников, 1960). Существенных различий в содержании кремния в основных водных массах приатлантического района не наблюдается.

ТАБЛИЦА 5

Вертикальное распределение кремния (*мкг/л*) в различных районах Арктического бассейна

Горизонт, м	Приатлантический	Центральный	Притихоокеанский	К северу от Новосибирских островов	Горизонт, м	Приатлантический	Центральный	Притихоокеанский	К северу от Новосибирских островов
5	470	760	360	1190	400	440	420	345	320
10	410	680	340	1110	500	440	420	330	330
25	490	710	360	1040	750	—	420	330	330
50	490	670	540	740	1000	420	420	330	370
75	490	1610	1075	790	1500	450	460	370	410
100	470	1310	1230	610	2000	450	470	540	470
150	400	570	1490	440	2500	460	760	500	500
200	400	440	920	290	3000	460	—	—	—
250	430	400	660	280	3500	460	—	—	—
300	420	500	500	300	4000	460	—	—	—

В восточной части бассейна на промежуточных глубинах отмечается резко выраженный максимум концентрации силикатного кремния. По сравнению с поверхностной арктической и атлантической водами весь слой от 75 до 250 м здесь заметно обогащен кремнием. Следует особо отметить, что в рассматриваемом районе максимум содержания кремния и минимум температуры верхней промежуточной воды располагаются на одной и той же глубине, которая характеризует положение стержня зимней воды тихоокеанского происхождения.

Анализ данных табл. 5 показывает также, что в центральном районе зимой тихоокеанская вода летнего образования по содержанию кремния

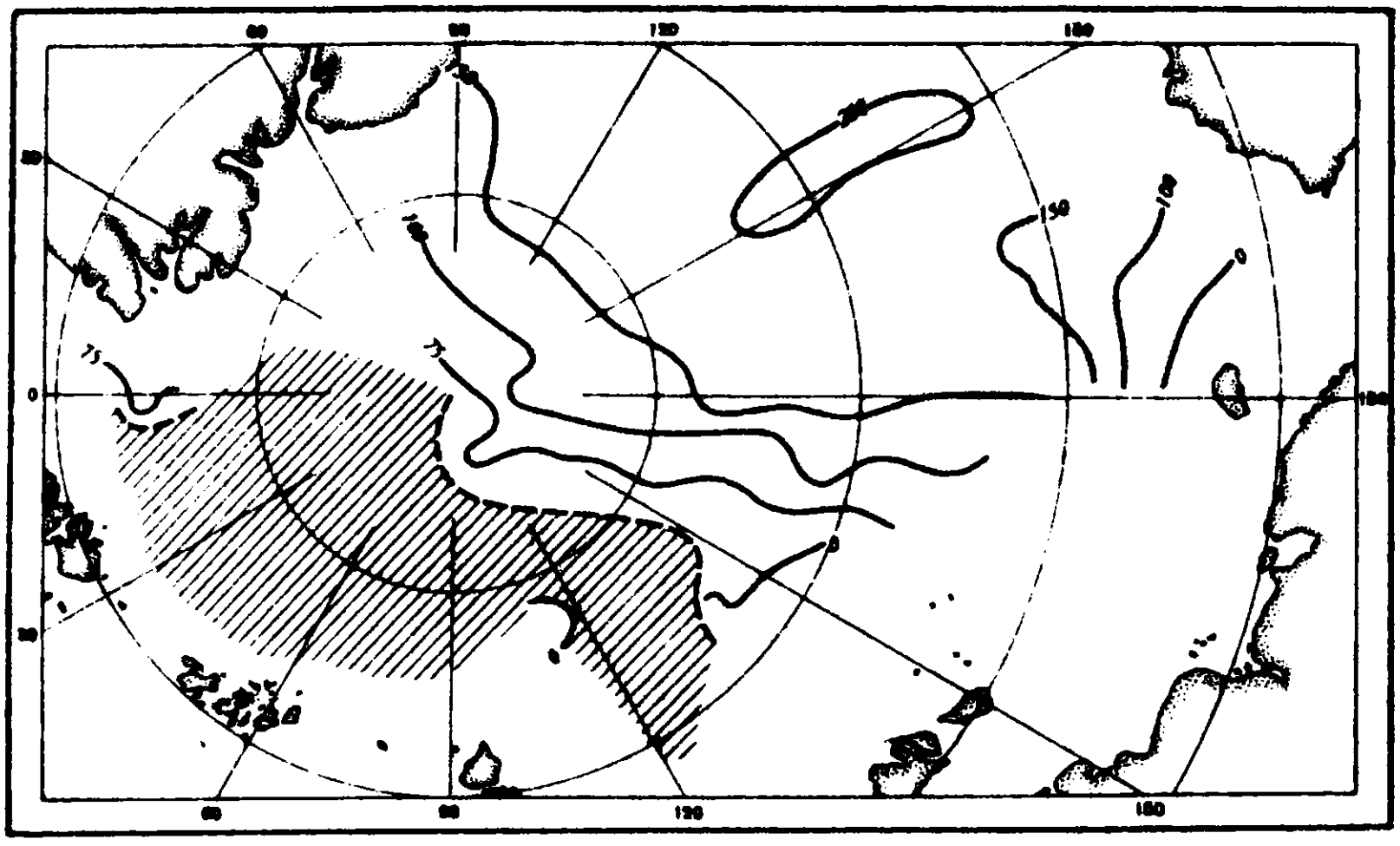


Рис. 4. Глубина залегания (*м*) максимума кремния в Арктическом бассейне в зимний сезон

четко не выявляется. Положение стержня этой воды выявляется лишь по верхнему промежуточному максимуму температуры. Наиболее обогащенная кремнием промежуточная зимняя тихоокеанская вода выявляется по отчетливо выраженному промежуточному максимуму кремния на глубине 75 *м*. Как видно из таблицы, эта вода в центральном районе перемещается ближе к поверхности. Одновременно с этим увеличиваются концентрации кремния в поверхностной арктической воде и в верхних горизонтах теплого атлантического слоя. Слой промежуточного минимума температуры в этом районе отсутствует.

В области усиленного влияния речных вод (к северу от Новосибирских островов) максимальным содержанием кремния характеризуется поверхностный слой воды мощностью около 25 *м*.

Наглядное представление об изменении содержания кремния в водной толще в направлении от южной части притихоокеанского района к центральному дает разрез, приведенный на рис. 3.

На разрезе хорошо видно возрастание содержания кремния в поверхностной воде в западном направлении от < 250 *мкг* Si/*л* до > 750. Изолинией 1500 выделяется слой зимней тихоокеанской воды. По ходу этой изолинии видно, как указанные воды поднимаются по направлению к центральному району в верхние слои на глубины 100—75 *м*. Напротив, верхняя граница обедненной кремнием атлантической воды с концентрациями < 500 *мкг* Si/*л* перемещается на большие глубины океана в противоположном направлении.

Горизонты расположения максимальных концентраций кремния в водах обследованной воздушными высокоширотными экспедициями акватории Арктического бассейна даны на рис. 4. Обращает на себя внимание то обстоятельство, что глубина, на которой располагается зимняя тихоокеанская вода, максимальна на участке, оконтуренном изолинией 200. Положение этого участка довольно хорошо соответствует центру антициклонического движения вод в районе 210° в. д. между 75° и 78° с. ш. (Гущенков, 1964).

Приведенная на рис. 4 схема позволяет выявить границы распространения в Арктическом бассейне в зимний период беринговоморских вод.

ТАБЛИЦА 6

Содержание биогенных элементов и растворенного кислорода в водах Арктического бассейна (зимний сезон)

Тип вод	Район	Si		$P - PO_4^{3-}$		$N - NO_3^-$		Кислород			
		мкг/л						*мл-ат/л*		% насыщения	
		пределы значений	среднее	пределы значений	среднее	пределы значений	среднее	пределы значений	среднее	пределы значений	среднее
Поверхностная арктическая	Приатлантический	190—650	380	9—39	21	25—60	40	0,73—0,76	0,74	96—98	97
	Центральный	540—920	784	29—46	35	20—70	40	0,65—0,78	0,72	85—100	93
	Притихоокеанский	200—640	391	25—37	29	0—50	20	0,87—0,92	0,87	101—106	104
	К северу от Новосибирских островов	500—1140	880	17—47	—	0,5—40	—	—	0,82	—	95
Тихоокеанская, зимнего образования	Центральный	1120—1690	1400	38—67	54	120—160	40	0,53—0,59	0,56	70—78	74
	Притихоокеанский	1100—1890	1500	40—67	59	115—160	40	0,53—0,59	0,55	71—79	74
Тихоокеанская, летнего образования	Притихоокеанский	610—1410	970	38—62	49	50—140	100	0,57—0,70	0,64	75—91	84
Атлантическая	Приатлантический	260—440	360	14—28	21	120—140	130	0,61—0,63	0,62	87—93	90
	Центральный	290—640	430	11—34	27	110—160	130	0,59—0,63	0,61	83—93	87
	Притихоокеанский	270—500	404	24—34	29	125—160	140	0,56—0,61	0,58	78—85	82
	К северу от Новосибирских островов	250—330	300	23—26	25	—	105	—	—	—	—

Очевидно, что на западе эта граница определяется по положению изолинии, соответствующей расположению промежуточного максимума кремния на глубине 75 *м*.

Характерные черты распространения других биогенных элементов — фосфатного фосфора и нитратного азота, а также растворенного в морской воде кислорода,— в выделенных по распределению кремния районах Арктического бассейна относительно четко выявляются по средним величинам и пределам колебаний концентраций этих элементов (табл. 6).

К сожалению, дать более детальную характеристику донных вод, чем та, которая была дана в предыдущих исследованиях (Мусина, 1960), из-за несистематичности и разрозненности имеющихся материалов гидрохимических наблюдений не представляется возможным.

При этом следует иметь в виду, что приведенные гидрохимические характеристики некоторых из существующих в Арктическом бассейне типов вод относятся лишь к зимнему сезону года. Для учета колебаний и значений рассматриваемых показателей в другие сезоны необходима постановка более полных и систематических гидрохимических исследований.

ЛИТЕРАТУРА

Гущенков Е. М. 1964. Распределение и метаморфизация тихоокеанских вод в Арктическом бассейне.— Океанология, т. 4, вып. 1.

Иваненков В. Н. 1964 Гидрохимия Берингова моря. М., «Наука».

Мусина А. А. 1960. Гидрохимическая характеристика Арктического бассейна.— Труды Аркт. и антаркт. н.-и. ин-та, т. 218.

Никифоров Е. Г., Белышева Е. В., Блинов Н. Л. 1966. О структуре водных масс восточной части Арктического бассейна.— Океанология, т. 6, вып. 1.

Тимофеев В. Г. 1948. Водные массы центральной зоны Северного Ледовитого океана.— Труды II Всесоюзного географического съезда, т. 2. Географгиз.

Трешников А. Ф. 1960. Арктика раскрывает свои тайны.— Природа, № 2.

Kusunoki K. 1962. Hydrography of the Arctic Ocean with special reference to the Beaufort Sea.— Contribution from the Institute of Low Temperature Science, Ser. A, No. 17.

В. В. ВОЛКОВИНСКИЙ, С. Г. ОРАДОВСКИЙ
М. В. ФЕДОСОВ

ГИДРОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НПС «АКАДЕМИК КНИПОВИЧ» В ЮЖНОЙ И ЦЕНТРАЛЬНОЙ АТЛАНТИКЕ

(предварительные результаты)

ВНИРО

В первом рейсе нпс «Академик Книпович» были обследованы обширные районы в Южной и Центральной Атлантике. Наиболее подробные работы проводились в антарктическом секторе Атлантики (море Скотия и северная часть моря Уэдделла), у юго-восточного побережья Южной Америки (Фолклендское мелководье, Патагонский и Уругвайский шельфы), в Центральной Атлантике (западная часть зоны течения Ломоносова) и у берегов Юго-Западной и Южной Африки.

Выполнен широкий комплекс гидрохимических исследований, в том числе — определения каталитическими методами Mn и Mo в подвижной форме (Орадовский, 1964; Орадовский, Федосов, 1965). Использовались новейшая аппаратура и приборы (например, фотоэлектроколориметр с осциллографическим индикатором нуля и кюветами длиной 25 *см*, высокочувствительный pH-метр фирмы «Радиометр»), позволившие получить данные высокого качества.

АНТАРКТИЧЕСКИЙ СЕКТОР

С января по март 1965 г. производились работы в море Скотия, которые позволили выявить там некоторые ранее неизвестные особенности распределения гидрохимических характеристик.

Бóльшая часть работ в море Скотия была выполнена в зоне антарктической поверхностной водной массы (к югу от антарктической конвергенции), для которой характерно наличие летом прогретого верхнего слоя (около 50 *м*) и холодного, остаточного (с зимы) слоя (150—200 *м*).

Ярким индикатором для разделения водных масс изучаемого района может служить, по нашим данным, кремнекислота (рис. 1). Этот индикатор особенно ценен для данного района, так как по другим характеристикам (соленость, кислород, pH, фосфаты) затруднительно произвести аналогичное разделение. Воды моря Уэдделла мало отличаются по названным индикаторам от вод, поступающих в море Скотия с запада и северо-запада.

Воды моря Уэдделла характеризуются исключительно высокими концентрациями кремнекислоты (2500—3000 *мкг* Si/*л*), а также других биогенных элементов.

В то же время концентрация кремнекислоты в водах северо-западной части моря Скотия резко понижается, и у Фолклендских островов она доходит до 100 *мкг* Si/*л* и ниже (см. рис. 1).

При анализе карт распределения кремнекислоты оказалось, что в летний период воды антарктического происхождения из моря Уэдделла проникают далеко на север, тогда как в западной и центральной частях моря Скотия в поверхностных слоях преобладают воды, проникающие сюда, вероятно, из моря Беллинсгаузена.

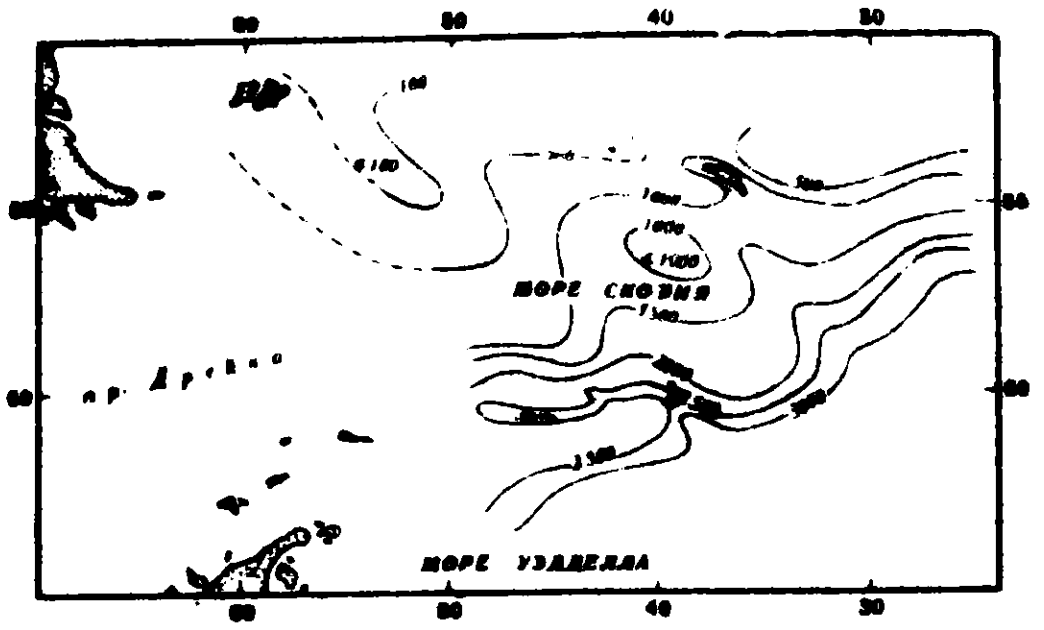


Рис. 1. Распределение кремнекислоты (*мкг/л*) на поверхности моря Скотия

Высокие концентрации кремнекислоты в антарктических водах (в особенности в море Уэдделла) объясняются выносом большого количества кремния моносиликатов с айсбергами. Выполненные во время экспедиции анализы проб льда айсбергов выявили в них высокие концентрации кремния (2800—3000 *мкг* Si/*л* и более).

На формирование силикатного компонента водных масс в море Уэдделла могут оказывать влияние не только тающие айсберги, но и льды антарктического материка. У всех островов также наблюдается некоторое повышение концентрации кремнекислоты, свидетельствующее об обогащении местных вод кремнием моносиликатов (особенно у Южных Оркнейских островов).

Для антарктического района высокие концентрации биогенных элементов в поверхностных водах в значительной мере связаны с постоянным подъемом глубинных вод как в зонах дивергенций, так и в центральных частях циклонических круговоротов (море Уэдделла) и их выносом на север (море Скотия) (Deacon, 1933).

В районах скоплений айсбергов в поверхностных слоях наблюдается появление нитритов (до 1,2 *мкг* N/*л*), а также повышенные величины перманганатной окисляемости (до 3,04 *мг* O_2/*л*), что является указанием на повышенное содержание здесь органического вещества.

Воды, непосредственно прилегающие к островам, в поверхностных слоях значительно пересыщены растворенным кислородом, особенно в районе Южных Сандвичевых островов и к северу от о-ва Южная Георгия. Кроме того, акватория к северу от о-ва Южная Георгия отличается повышенными величинами перманганатной окисляемости (до 3,36 *мг* O_2/*л*), повышенными концентрациями марганца (до 7,9 *мкг* Mn/*л*) и молибдена (до 1,8 *мкг* Mo/*л*) по сравнению с центральной частью моря Скотия. Здесь же отмечены высокие величины первичной продукции, полученные радиоуглеродным методом: 25—26 *мг* C/*м*^{3}·*день*. Харт (Hart, 1942) объяснял пышное развитие фитопланктона у о-ва Южная Георгия обогащением прибрежных вод железом или марганцем, приносимых стоком с суши. Наши исследования подтвердили достоверность этой гипотезы.

Воды у южного побережья о-ва Южная Георгия, как и воды центральной части моря Скотия, характеризуются незначительными величинами пересыщения кислородом, перманганатной окисляемости, почти полным отсутствием марганца и молибдена, а также низкими величинами первичной продукции (1—3 *мг* C/*м*^{3}·*день*).

Динамическая обработка гидрологических данных А. А. Елизаровым (1967*б*) показала наличие кругового движения, а также максимальную устойчивость вод к северу от о-ва Южная Георгия и существование встречного (по отношению к общему переносу) потока на запад в районе к северу от Южных Оркнейских островов.

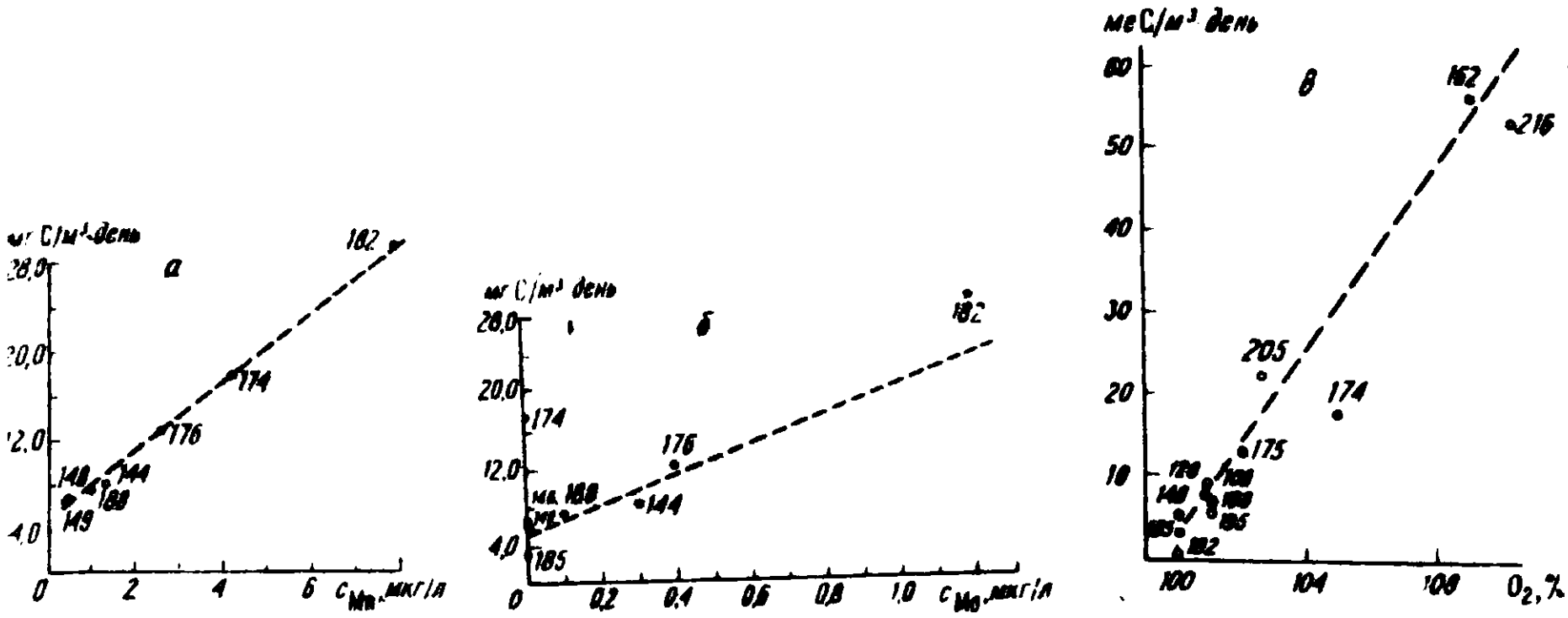


Рис. 2. Связь между величиной первичной продукции и концентрацией микроэлементов Mn (*а*) и Mo (*б*), а также пересыщением кислородом (*в*) в водах моря Скотия (февраль-март 1965 г.)

Цифрами при значках отмечены номера станций

Можно считать, что увеличение первичной продуктивности у островов тесно связано с динамикой вод и их обогащением микроэлементами, которые благоприятствуют протеканию процесса фотосинтеза. В зонах ослабленного влияния преобладающих течений, а также с подветренной стороны (по отношению к господствующим ветрам) островов и банок образуются круговороты, замедляющие горизонтальный перенос клеток фитопланктона и уменьшающие относ от берега прибрежных вод, обогащенных микроэлементами.

Обнаружены прямые корреляционные связи между величинами первичной продукции (по C^{14}) и концентрациями марганца и молибдена в подвижной форме, а также между пересыщением воды кислородом и первичной продукцией для изученных районов моря Скотия (рис. 2, *а*, *б* и *в*).

ЮГО-ВОСТОЧНОЕ ПОБЕРЕЖЬЕ ЮЖНОЙ АМЕРИКИ

В этом районе наблюдается взаимодействие относительно холодных вод Фолклендского течения и более прогретых шельфовых вод. К северу от Фолклендских островов происходит мощный перенос антарктических вод Фолклендским течением, что подтверждается расположением изолиний биогенных элементов (рис. 3, *а* и *б*).

К северу от Фолклендского мелководья располагаются воды, обедненные (по сравнению с морем Скотия) биогенными элементами (особенно кремнекислотой). В местах уменьшения глубин иногда наблюдается выравнивание по вертикали химических характеристик (вероятно, в результате процессов перемешивания).

Первичная продукция, значительная на Фолклендском мелководье, постепенно понижается к северу от него и резко возрастает лишь над Уругвайским шельфом и в зал. Ла-Плата, где наблюдается сильное влияние материкового стока.

По представлениям А. А. Елизарова (личное сообщение), в пределах Уругвайского шельфа взаимодействуют прибрежные воды, поступающие из зал. Ла-Плата и идущие вдоль берега на северо-восток, относительно холодные воды Фолклендского течения, идущего вдоль края шельфа на север, и тропические воды Бразильского течения, направленного здесь на юго-юго-запад. Зоны взаимодействия вод Фолклендского течения с при-

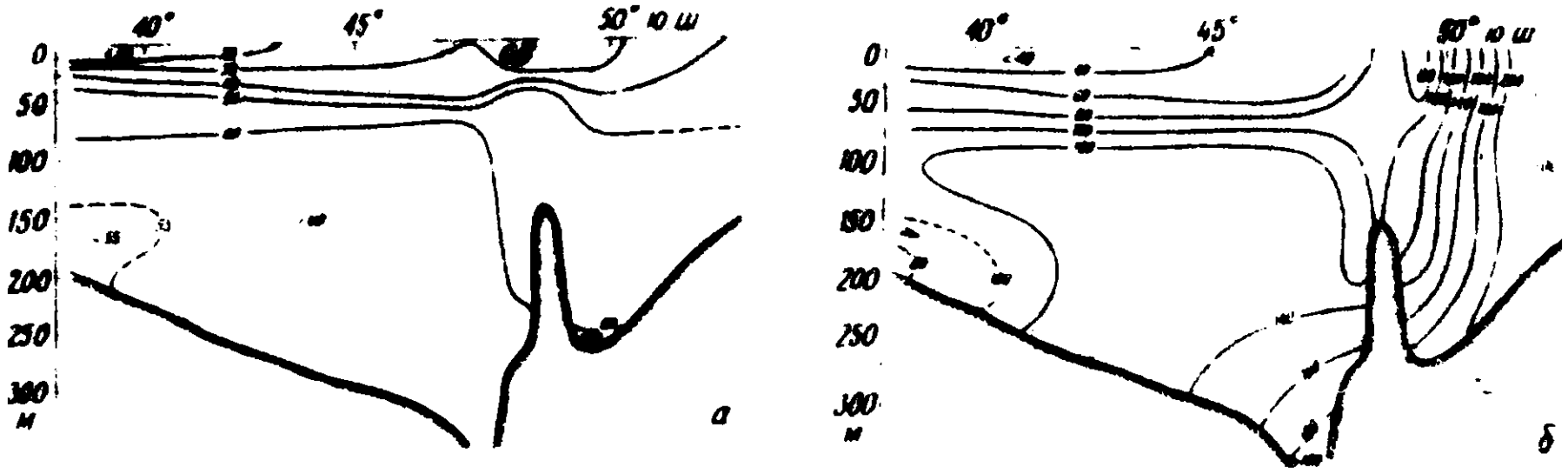


Рис. 3. Вертикальное распределение (*мкг/л*) фосфатов (*а*) и кремнекислоты (*б*) на разрезе от Фолклендского мелководья к побережью Уругвая

брежными и тропическими водами характеризуются повышенными горизонтальными градиентами температуры, а также других океанологических характеристик.

Воды Фолклендского течения имеют повышенную, по сравнению с окружающими водами, концентрацию растворенного кислорода, особенно в придонных слоях.

Характеристики вод в районе Уругвайского шельфа

Тип вод		Биогенные элементы, *мкг/л*			Кислород *		*Alk*, *мг-экв/л*	pH	Первичная продукция, *мгС/м³·день*
		P	Si	$\frac{N}{NO_2}$	*мл/л*	%			
Прибрежные	Поверхностные	15—30	500—2500	2,0—9,4	5,0—5,5	106—110	2,081—2,133	8,40—8,44	125—135
	Придонные	20—47	370—1800		4,1—4,5	75—80		8,20	
Фолклендского течения	Поверхностные	10—12	30—50	0,0	6,0—6,4	110—112	—	8,30—8,35	14—17
	Придонные	50—60	600—1000		6,0—6,5	90—93	—	8,16—8,18	
Бразильского	Поверхностные	5—10	60—100	0,0	5,0—5,1	100—102	2,290—2,300	8,35 8,10—8,20	2—3
	Придонные	40—50	350—800		4,7—5,3	68—70			

* Насыщенность по Трусдейлу.

Концентрация кремнекислоты в поверхностных слоях Фолклендского течения меньше, чем в прибрежных и тропических водах вследствие интенсивного потребления ее диатомеями над Фолклендским мелководьем.

Запасы фосфатов в водах Фолклендского течения значительны по сравнению с тропическими водами. Таким образом, воды Фолклендского течения, богатые биогенными элементами, в зонах подъема и смешения создают благоприятные условия для интенсивного фотосинтеза фитопланктона и всех последующих звеньев жизни.

Воды прибрежного течения имеют значительные концентрации биогенных элементов (особенно кремнекислоты) и богаты жизнью (по изме-

рениям первичной продукции и количеству планктона). Повышенные концентрации нитритов указывают на интенсивный распад остатков организмов в этих водах.

Для вод над Уругвайским шельфом характерны высокие концентрации биогенных элементов у берега, которые резко убывают по направлению в сторону моря, затем возрастают в зоне влияния Фолклендского течения и снова падают в зоне Бразильского течения до низких величин, присущих тропическим водам.

ЦЕНТРАЛЬНАЯ АТЛАНТИКА (РАЗРЕЗ ПО 20° З. Д.)

По нашим наблюдениям, подповерхностное течение Ломоносова, располагающееся обычно вдоль экватора, в январе 1965 г. было отклонено к северу от него на 1—2°. Так же к северу от экватора были смещены экваториальные воды ($S = 34{,}0—35{,}3‰$; $t = 20—32°$).

В зоне течения Ломоносова (слой 50—300 *м*) наблюдались большие градиенты гидрохимических и гидрологических характеристик в горизонтальной и вертикальной плоскостях.

Судя по распределению кислорода, фосфатов, кремнекислоты и pH воды, течение Ломоносова вызывает некоторый подъем вод и обмен с прилегающими слоями, в результате чего на поверхности наблюдалось повышенное содержание фосфатов и пониженное — растворенного кислорода и наличие pH.

На глубинах ниже 150 *м* отмечено пониженное (по сравнению с прилегающими слоями) содержание фосфатов, кремнекислоты и повышенные значения концентрации кислорода и pH.

В слое 75—100 *м* обнаружены значительные (до 15 *мкг N/л*) концентрации нитритов, что говорит об интенсивном распаде органических остатков в этом слое. На горизонтах выше 50 *м* и ниже 150 *м* нитриты отсутствовали.

В районе течения Ломоносова отмечены повышенные (по сравнению с окружающими водами) величины первичной продукции (до 5 *мг C/м³·день*). Экваториальные воды, расположенные севернее течения Ломоносова, и тропические ($S = 35{,}5—37{,}0‰$; $t = 15—32°$), находящиеся южнее его, отличались пониженными величинами первичной продукции (около 0,05 *мг C/м³·день*).

Необходимо отметить бедность жизни в глубоководных районах центральной части тропической зоны Южной Атлантики (область кругового течения). О незначительной биологической продуктивности этих областей говорят наблюдения над первичной продукцией и планктоном. В связи с промыслом в этой области следует обращать внимание на подповерхностные противотечения, в районах прохождения которых вследствие усиления вертикального обмена и поступления питательных солей увеличиваются первичная продукция и биомасса планктона.

ВОДЫ БЛИЗ ЮГО-ЗАПАДНОЙ И ЮЖНОЙ АФРИКИ

Работами был охвачен район от устья р. Конго до отмели Агульяс.

Район устья реки Конго относится к области зарождения Южного Экваториального течения, которое образуется из сильно трансформированных вод холодного Бенгельского течения и частично из местных тропических ($S = 36{,}5—35{,}5‰$; $t = 15—27°$) и экваториальных ($S = 34{,}0—35{,}0‰$; $t = 14—27°$) вод. Одной из задач наших исследований было установление пределов распространения зоны стока р. Конго и его влияния на продуктивность прилегающих вод. Воды с соленостью ниже 27‰, т. е. солоноватые воды, на поверхности моря наблюдались на 6°20′8 ю.ш. и 9°15′4 в. д., т. е. не менее чем в 150 милях от берега.

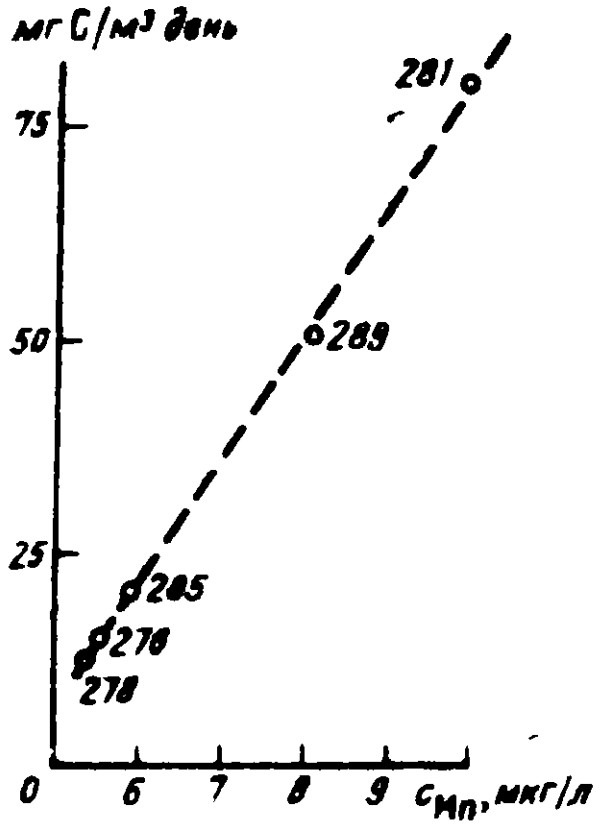


Рис. 4. Связь между величиной первичной продукции и концентрацией Mn в водах близ устья р. Конго (апрель—май 1965 г.)

Заметное увеличение планктона отмечено в поверхностных слоях уже за 430 миль от берега, а первичная продукция начала возрастать еще раньше.

Опресняемые р. Конго воды тонким слоем (до 10 *м* толщины) растекаются по поверхности океана в виде сравнительно узкого, вытянутого на северо-запад языка. Вертикальная устойчивость этого слоя достигает очень больших величин (порядка 82 000 условных единиц устойчивости), что препятствует обмену между поверхностными и подстилающими их тропическими водами, которые занимают дно каньона, и обусловливает большие градиенты океанологических характеристик. Например, в поверхностных водах концентрация фосфатов возрастает в слое температурного скачка (25—50 *м*) с вертикальными градиентами около 1 *мкг*Р/л·*м*.

При приближении к устью р. Конго концентрация кремнекислоты резко возрастает в поверхностных распресненных водах до величин 1600 *мкг*Si/*л*, а у самого устья — до 3800 *мкг*Si/*л*. В зоне распространения стока реки в слое скачка она падает до 200 *мкг*Si/*л* и вновь увеличивается с глубиной, превышая на 1000 *м* 1000 *мкг*Si/*л*. Концентрации марганца и молибдена в опресненном слое доходят до значительных величин — 9,9 *мкг*Mn/*л* и 0,37 *мкг*Mo/*л*, тогда как в прилегающих водах содержание этих микроэлементов примерно в 3 раза меньше.

Вертикальное распределение марганца сходно с распределением кремнекислоты.

На величины pH сток р. Конго не оказывает большого влияния (pH = = 8,20—8,30), в то время как он существенно понижает величины щелочности до 1,950 *мг-экв/л* (при величинах щелочности окружающих вод порядка 2,400 *мг-экв/л*).

Поверхностные слои здесь в основном пересыщены кислородом. В слое скачка содержание кислорода падает почти в 2 раза. Ниже слоя кислородного минимума, расположенного между 300 и 600 *м* и содержащего 0,6—1,0 *мл*O_2/*л* кислорода, начинается постепенное повышение его концентрации, которая на 1000 *м* достигает 3,30 *мл/л* (48% насыщения).

Большое количество органического вещества (до 2,95 *мг* O_2/*л* по перманганатной окисляемости) выносится рекой в поверхностные слои прилегающих районов.

На ощутимый распад остатков планктонных организмов в зоне опреснения у самого устья указывает большая концентрация нитритов (до 12,5 *мкг* N/*л*), наблюдаемая в слое 0—10 *м*. Глубже концентрация нитритов резко убывает, но затем незначительно увеличивается на 100 *м*. Ниже 150 *м* нитриты не наблюдаются.

Большие величины первичной продукции (до 80 *мг* С/*м*³ · *день*) и планктона наблюдаются в зоне опреснения и южнее устья Конго, где отмечен подъем на шельф глубинных вод.

Как и для моря Сиотия, для зоны распреснения в районе устья Конго обнаружена четкая корреляционная зависимость между величинами первичной продукции и концентрацией марганца (рис. 4).

Связь молибдена с первичной продукцией здесь не прослеживается; на большинстве станций молибден вообще не был обнаружен.

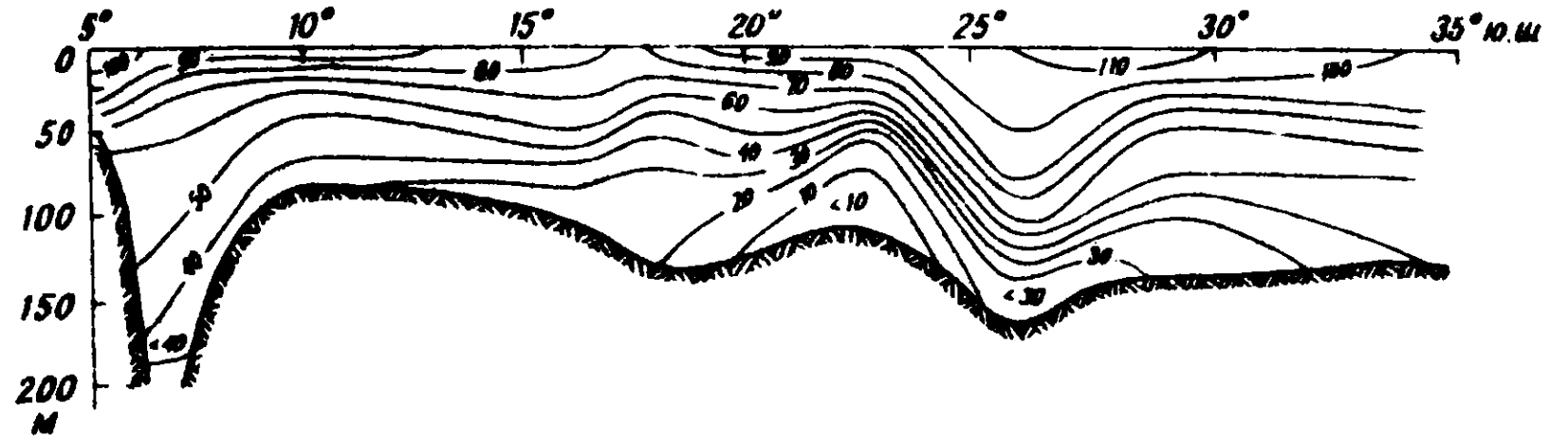


Рис. 5. Вертикальное распределение кислорода (% насыщения) на условном разрезе вдоль берегов Юго-Западной Африки

Как известно, определяющим фактором режима вод у Юго-Западной Африки является Бенгельское течение, которое движется узкой полосой вдоль берега с юга на север от Кейптауна до р. Кунене.

При движении в струе Бенгельского течения возникает поперечная циркуляция, в результате чего богатые биогенными элементами воды этого течения поднимаются из глубинных слоев на шельф, способствуя бурному развитию водных организмов в этих районах.

Океанологические характеристики распределяются в соответствии с общей схемой циркуляции вод. На большинстве выполненных разрезов изолинии в шельфовой зоне имеют наклон, указывая на существующий подъем вод. Это особенно хорошо заметно у Кейптауна (район вхождения Бенгельского течения на шельф), а также в районах обнаруженных циклонических круговоротов — у Людериц (мыс Зюдхук — 26° ю. ш.) и на 20° ю. ш. Здесь же отмечены Елизаровым (1967*а*) наименьшие величины вертикальной устойчивости.

Воды Бенгельского течения в поверхностных слоях содержат до 30—40 *мкг*Р/*л*. В распределении фосфатов наблюдаются значительные горизонтальные градиенты лишь над шельфом в районе 17° ю. ш. и у мыса Зюдхук, где Бенгельское течение впервые выходит на поверхность.

К северу от района Луанды концентрация фосфатов падает до 10 *мкг/л* и ниже.

Фотический слой Бенгельского течения содержит в среднем от 150 до 200 *мкг*Si/*л*, за исключением района Людериц — Уолфиш-Бей (75—100 *мкг* Si/*л*), что свидетельствует об интенсивном усвоении кремнекислоты диатомеями на этом участке. К северу от Уолфиш-Бея концентрации кремнекислоты снова возрастают до величины порядка 150 *мкг* Si/*л*.

Наибольший интерес представил чрезвычайно богатый в промысловом отношении район Уолфиш-Бей. На большей части исследованной акватории наблюдаются значительные концентрации кислорода. Они простираются вплоть до глубины шельфа и материкового склона

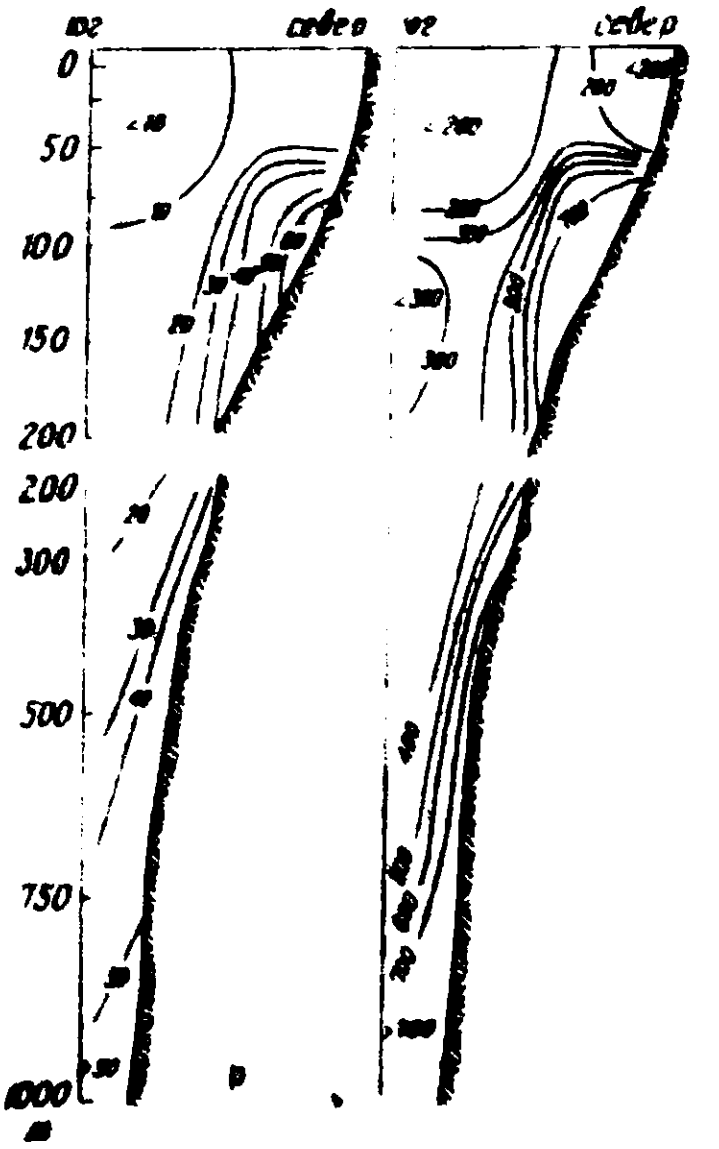


Рис. 6. Вертикальное распределение (*мкг/л*) фосфатов и кремнекислоты на разрезе в центральной части банки Агульяс

(рис. 5). Однако в районе Уолфиш-Бея в придонных слоях над центральной частью шельфа (глубины 70—150 *м*) часто наблюдается дефицит кислорода (до 2% насыщения). Здесь в грунте, состоящем главным образом из диатомовых, был обнаружен сероводород, приводящий, вероятно, к заморным явлениям.

В этих же слоях наблюдаются повышенные по сравнению с окружающими водами концентрации фосфатов (до 90 *мкг* P/*л*) и кремнекислоты (до 1200 *мкг* Si/*л*).

Концентрация нитритов, характерная для всей толщи фотического слоя Бенгельского течения (в среднем 2—6 *мкг* N/*л*), здесь увеличена до 15 *мкг* N/*л*. На интенсивные окислительно-восстановительные процессы в придонных водах района Уолфиш-Бея указывают резко понижающиеся с глубиной величины активной реакции, доходящие до pH = 7,75. Органические остатки чрезвычайно богатой (для открытого океана) жизни в этом районе (первичная продукция здесь самая высокая из всех нами обнаруженных — до 375 *мг* C/*м*^{3}·*день*) в силу низких скоростей течения не выносятся далеко за пределы района, разлагаясь в придонных слоях и особенно в грунте.

Высокой биологической продуктивности вод района Уолфиш-Бея также способствуют резкая стратификация поверхностных слоев с постоянным подтоком вод с юга, богатых питательными веществами. Аналогичные явления, но меньших масштабов отмечены и для района устья р. Кунене.

Воды над банкой Агульяс испытывают влияние теплых вод течения мыса Игольного, причем прибрежные воды формируются, вероятно, из поднимающихся с юга по шельфу глубинных вод, вод течения мыса Игольного и вод берегового стока. Подъем вод хорошо прослеживается по нескольким характеристикам, например по фосфатам и кремнекислоте (рис. 6). Наиболее холодные воды с высокими концентрациями фосфатов и кремнекислоты находятся в центральной части банки Агульяс.

Все поверхностные воды здесь пересыщены кислородом (104—106%), что свидетельствует об интенсивном развитии фотосинтеза. Об этом говорят и высокие величины первичной продукции (до 40 *мг* C/*м*^{3}·*день*).

По величинам активной реакции все поверхностные воды на банке Агульяс чрезвычайно однородны (pH = 8,34—8,37). С глубиной pH незначительно понижают и резко возрастают в придонных слоях до значения 8,04.

Нитриты (от следов до величин порядка 8 *мкг* N/*л*) обнаружены повсеместно, однако лишь в фотическом слое. Величины перманганатной окисляемости изменялись здесь в небольших пределах (0,4—0,8 *мг* O_2/*л*).

Выводы

1. В море Скотия выполнен широкий комплекс гидрохимических работ, позволивший охарактеризовать некоторые особенности гидрохимии вод моря. Установлено, что одним из ведущих критериев для выделения водных масс является содержание растворимых солей кремнекислоты.

2. В зоне подповерхностного течения Ломоносова (по 20° з. д.), характеризовавшегося некоторым подъемом вод, наблюдалось повышение концентраций биогенных элементов и величин первичной продукции по сравнению с окружающими водами.

3. Обогащение фотического слоя биогенными элементами, происходящее благодаря поперечной циркуляции Бенгельского течения, обусловливает высокую биологическую продуктивность вод, прилегающих к берегам Юго-Западной Африки. В придонных водах района Уолфиш-Бея при оп-

ределенных гидрометеорологических условиях из-за обильного «дождя» отмерших организмов и их распада наблюдается большой дефицит кислорода, повышение концентрации биогенных элементов и резкое понижение величин активной реакции. Это приводит к возникновению условий восстановительной среды, образованию сероводородного заражения и, как следствие, заморным явлениям.

4. Произведенные впервые непосредственно в море определения ультрамалых количеств Mn и Mo позволили обнаружить прямые корреляционные связи между этими микроэлементами и величинами первичной продукции для районов моря Скотия и зоны стока р. Конго.

ЛИТЕРАТУРА

Елизаров А. А. 1967*а*. Некоторые результаты океанологических исследований в промысловых районах у Юго-Западной Африки.— Океанология, т. 7.

Елизаров А. А. 1967*б*. О гидрологических условиях в море Скотия в феврале-марте 1965 г.— Труды ВНИРО, т. 67 (в печати).

Орадовский С. Г. 1964. Определение ультрамикроколичеств марганца в природных водах каталитическим методом с фотометрическим окончанием.— Ж. аналит. хим., т. 19, вып. 7.

Орадовский С. Г., Федосов М. В. 1965. Каталитический метод определения ультрамалых количеств молибдена в морской воде.— Материалы 19-го гидрохимического совещания. Новочеркасск, над. Гидрохим. ин-та.

Deacon G. E. R. 1933. A general account of the hydrology of the South Atlantic ocean.— Discovery Reports, v. 7.

Hart J. T. 1942. Phytoplankton periodicity in antarctic surface waters.— Discovery Reports, v. 21.

С. Г. ОРАДОВСКИЙ, М. В. ФЕДОСОВ

ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ НОВЫХ ПРИБОРОВ И МЕТОДОВ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА МОРСКОЙ ВОДЫ НА НПС «АКАДЕМИК КНИПОВИЧ»

ВНИРО

В современной аналитической химии инструментальные методы почти полностью вытеснили визуальные колориметрические. Пожалуй, лишь в в гидрохимическом анализе последние применяются и по сей день для определения ряда биогенных элементов и pH. Точность этих определений оставляет желать лучшего, хотя иногда она и бывает достаточной для практических целей.

Впервые попытка применить усовершенствованный (удлиненный) фотоэлектроколориметр для определения биогенных элементов в экспедиционных условиях была сделана на нис «Михаил Ломоносов» (Синюков, 1962; Синюков, Скопинцев, 1963).

На нпс «Академик Книпович» для определения фосфатов, нитритов и кремнекислоты также был применен удлиненный фотоэлектроколориметр, снабженный, кроме того, для устранения влияния качки корабля ламповым нуль-инструментом (рис. 1). За основу нового прибора был взят широко распространенный в аналитических лабораториях фотоэлектроколориметр ФЭК-М, простой в эксплуатации и надежный в работе. Для повышения чувствительности ФЭК-М был удлинен до размеров, позволяющих работать с кюветами длиной 25 и 30 *см*. Кюветы представляли собой трубки из толстого стекла, закрытые с торцовых сторон оптическими стеклами. С помощью медных насадок и резиновых прокладок стекла плотно прижимались к краям трубок. Осциллографический индикатор нуля, заменивший стрелочный гальванометр, обладает высокой чувствительностью и точностью.

Методика определения биогенных элементов на удлиненном фотоколориметре была разработана сотрудниками Лаборатории промысловой океанографии ВНИРО (Федосов, Ермаченко, 1964); во время рейса нпс «Академик Книпович» нами был внесен в обычный ход определений ряд существенных дополнений и изменений. В целом они заключаются в следующем.

Перед началом работы производится построение калибровочной кривой. Стандартные растворы готовят на поверхностной морской воде. После прогрева прибора в оба луча помещаются одинаковые кюветы, наполненные морской поверхностной водой, расцвеченной реактивами, используемыми для соответствующих определений, и с помощью фотометрических клиньев устанавливается нуль прибора. Затем, не вынимая из левой ячейки кюветы с расцвеченной водой, помещают в правую ячейку кювету, последовательно наполняемую различными стандартными растворами, приготовленными на этой же воде и также расцвеченными реактивами. При этом каждый раз с правого барабана прибора отсчитывается оптическая плотность растворов. Для построения калибровочной кривой необходимо приготовить не менее трех стандартных растворов, причем каждый стандартный раствор должен готовиться параллельно 2—3 раза. Надо учитывать, что калибровочные кривые, построенные для каждого из био-

генных элементов, верны при анализе морской воды с соленостью, отличающейся от солености воды, на которой были приготовлены стандарты, не более чем на ±2‰. Как видно из рис. 2, закон Бугера — Ламберта — Бера для всех определений на нашем приборе выполняется в широких пределах, что позволяет производить анализ с высокой точностью. Для определения фосфора и кремния с солью Мора (голубая модификация) применяется красный светофильтр, для определения нитритов и кремния (желтая модификация) — синий.

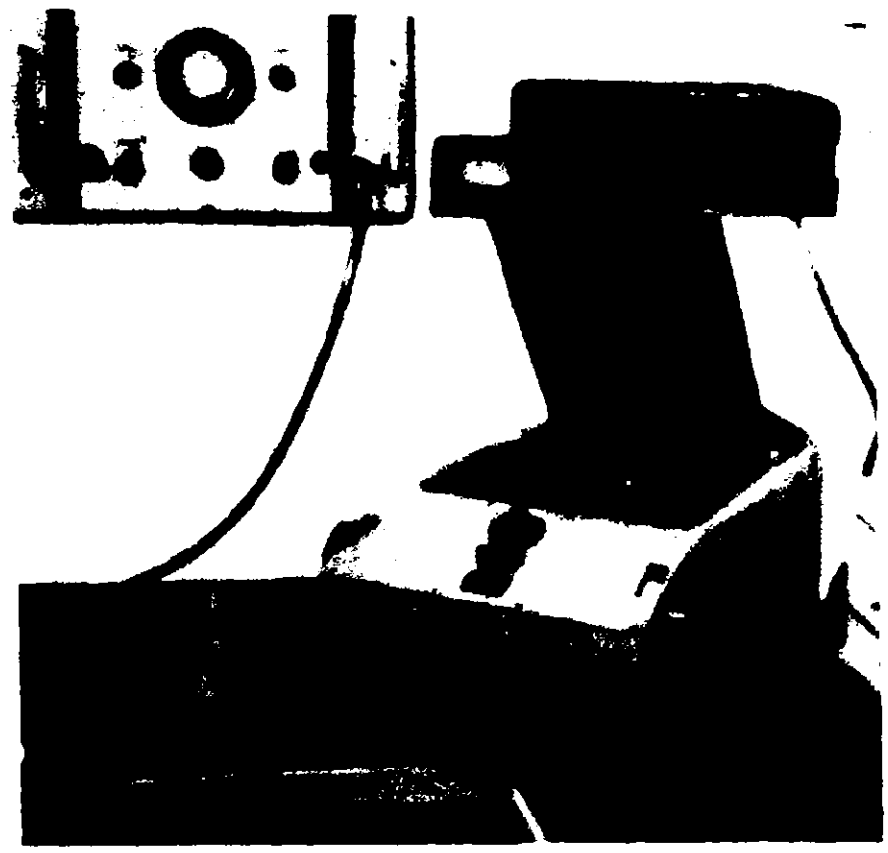


Рис. 1. Удлиненный фотоэлектроколориметр с осциллографическим нуль-инструментом

При определении биогенных элементов в левую и правую кюветы наливают вначале ту же самую морскую поверхностную воду с добавлением всех реактивов, кроме одного, необходимого для развития окраски (например, хлорида олова в случае фосфора). С помощью фотометрических клиньев устанавливается нуль прибора. Затем в правую ячейку помещается кювета, наполненная исследуемой водой, расцвеченной всеми реактивами, и по правому измерительному барабану отсчитывается оптическая плотность. При нанесении этой величины на калибровочный график определяют количество биогенного элемента в приборе, несколько завышенное за счет загрязнения реактивов и воды, на которой они приготовлены. Поправку на воду и реактивы проще всего оценить одним из способов, изложенных в известных руководствах (Бруевич, 1933; Блинов, 1959). Это делается один раз для каждого реактива.

Для определения величины pH на нис «Академик Книпович» наряду с обычной оптической шкалой применялся высокочувствительный прибор — «pH-метр 4» датской фирмы «Радиометр», работающий на батареях, что устраняет влияние колебаний судовой электросети на результаты определений. Прибор является универсальным. На нем можно измерять pH и окислительно-восстановительный потенциал. Прибор особенно полезен для производства тонких анализов, так как он позволяет измерять pH с точностью до ± 0,001. Во время экспедиции этот прибор использовался при приготовлении растворов для определения марганца и молибдена в морской воде.

Насколько нам известно, марганец и молибден, являющиеся биологически активными микроэлементами и оказывающие весьма существенное влияние на процессы фотосинтеза, питания и дыхания водорослей (Орадовский, 1964*б*), в судовых условиях определялись нами впервые. Марганец определялся разработанным ранее каталитическим методом, основанным на реакции окисления диэтилапилина периодатом калия (Орадовский, 1964*а*). При этом использовался фосфатный буферный раствор с pH = 6,5. Для определения молибдена также была использована каталитическая реакция — окисление гидрохинона иодатом калия в присутствии оксалат-иона, играющего роль активатора. Эта методика была предложена нами ранее (Орадовский, Федосов, 1965), однако во время рейса на нис «Академик Книпович» в ход анализа были внесены дополнения. В частности, стандартные растворы готовились на поверхностной морской воде,

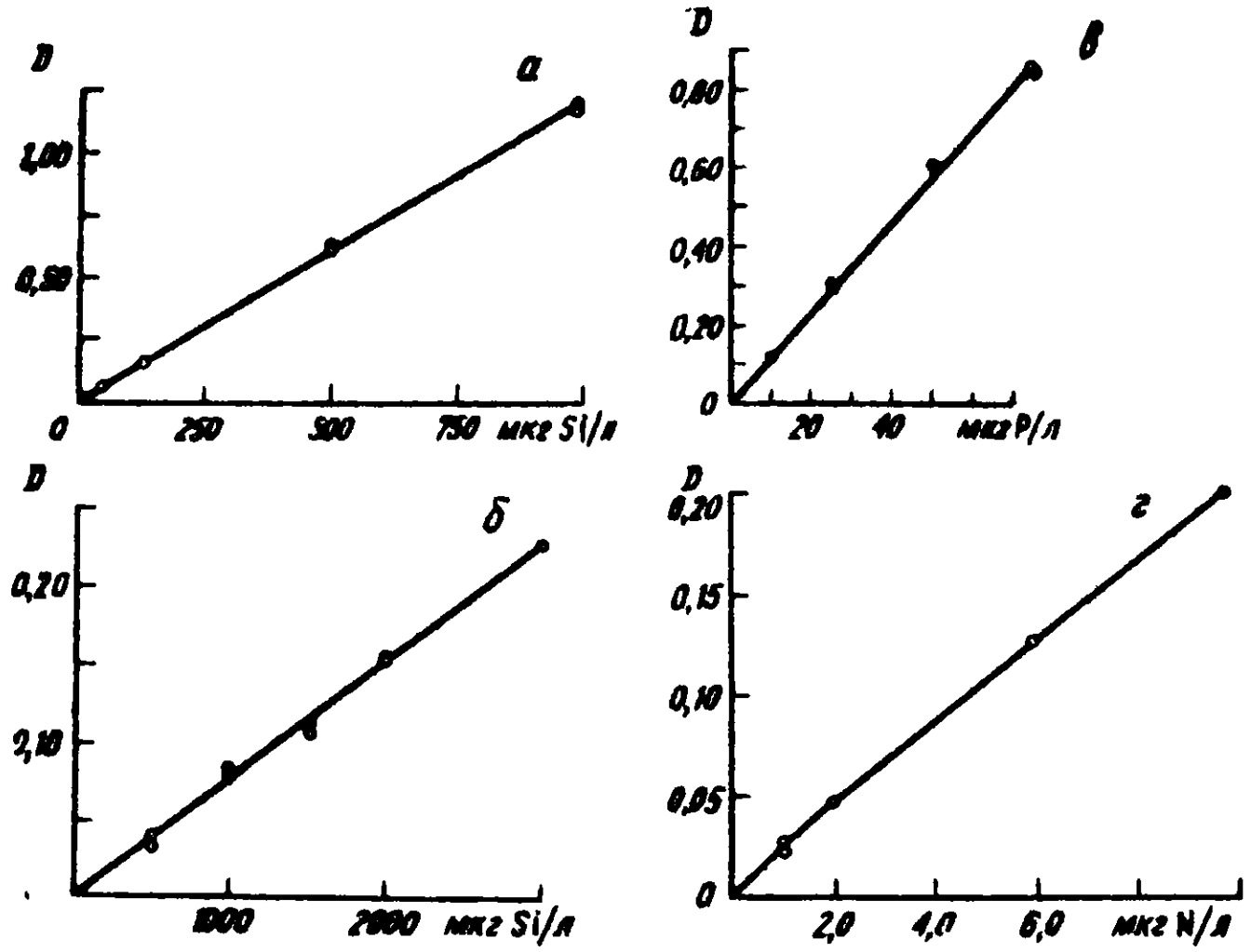


Рис. 2. Калибровочные графики для определения биогенных элементов на удлиненном фотоэлектроколориметре с кюветой длиной 25 *см*

а — кремний — голубая модификация (красный светофильтр); *б* — кремний — желтая модификация (синий светофильтр); *в* — фосфор (красный светофильтр); *г* — нитриты (синий светофильтр). Соленость воды 35‰

предварительно очищенной от молибдена путем экстракции хлороформом его комплекса с α-бензоиноксимом; pH проб и стандартов доводился 0,02 *N* раствором HCl до оптимального значения 5,8 по универсальному индикатору.

Особое внимание было обращено на отбор, фильтрование и хранение проб воды для определения микроэлементов. Пробы отбирались большим полиэтиленовым батометром, а в ряде случаев, с поверхности, полиэтиленовым ведром. Перед определением микроэлементов, находящихся в так называемой «подвижной» форме, производилось фильтрование проб. Для этой цели употреблялись мембранные фильтры № 1.

Для хранения проб также употреблялась полиэтиленовая посуда. Во избежание сорбции элементов на стенках пробы подкислялись (Мокиевская, 1962). Все реактивы приготовлялись на ионнообменной воде особой чистоты производства Института чистых реактивов, доставленной на судно в полиэтиленовых канистрах.

Определение марганца и молибдена производилось на фотоэлектроколориметре ФЭК-56, снабженном индикаторной лампой.

ЛИТЕРАТУРА

Брунович С. В. 1933. Методика химической океанографии. М., Изд-во Гидрометеослужбы.

Мокиевская В. В. 1962. Методы определения железа в морской и иловой воде.— Труды Ин-та океанологии АН СССР, т. 54.

Орадовский С. Г. 1964*а*. Определение ультрамикроколичеств марганца в природных водах каталитическим методом с фотометрическим окончанием.— Ж. аналит. хим., т. 19, вып. 7.

Орадовский С. Г. 1964*б*. Физиологическая роль и методы определения некоторых микроэлементов, содержащихся в морской воде в ультрамалых количествах.— Сб. «Труды молодых ученых». М., Пищепромиздат.

Орадовский С. Г., Федосов М. В. 1965. Каталитический метод определения ультрамалых количеств молибдена в морской воде.— Материалы 19-го Гидрохимического совещания. Новочеркасск, изд. Гидрохим. ин-та.

Руководство по морским гидрохимическим исследованиям. 1959. Под ред. *Блинова Л. К.* М., Гидрометеоиздат.

Синюков В. В. 1962. Опыт применения на нис «Михаил Ломоносов» фотоэлектроколориметра ФЭК-М для определения в морской воде нитритов, силикатов, фосфатов.— Труды Морского гидрофиз. ин-та АН СССР, т. 25.

Синюков В. В., Скопинцев Б. А. 1963. Применение новой модели фотоэлектроколориметра для определения в морской воде биогенных элементов в экспедиционных условиях.— Океанология, т. 3, вып. 1.

Федосов М. В., Ермаченко И. А. 1964. Исследование применения электрофотоколориметров в гидрохимическом анализе морских вод.— Сб. «Аннотации научных работ ВНИРО по плану 1963 г.», вып. 1. М., Пищепромиздат.

М. П. МАКСИМОВА

ПАРЦИАЛЬНОЕ ДАВЛЕНИЕ УГЛЕКИСЛОТЫ В ВОДАХ АТЛАНТИЧЕСКОГО ОКЕАНА

МГИ

На второй конференции Специального комитета океанографических исследований при Международном совете научных союзов в Париже в 1958 г. внимание участников было привлечено к трем крупным проблемам, особенно важным для человечества. Одна из них — проблема CO_2, ее роль в изменении климата и роль океана как регулятора CO_2. В связи с этим была отмечена необходимость измерения CO_2 в море и атмосфере и изучение ее обмена между морем и атмосферой (Бруевич, 1960).

Углекислота может также служить достаточно надежным индикатором происхождения вод, более показательным, чем кислород (Чигирин, 1939; Kanwisher, 1962).

Однако до самого последнего времени по CO_2 в океанических водах имелся сравнительно небольшой материал. Первые сведения по парциальному давлению углекислоты в толще вод Атлантического океана получены немецкой экспедицией на судне «Метеор» в 1925—1927 гг. на акватории между 19°17′ с. ш. и 63°43′ ю. ш. (Wattenberg, 1933). К сожалению, прямые определения pCO_2 (по методу Крога) проводились лишь выборочно, по отдельным горизонтам, в южном полушарии, а значения pCO_2, послужившие Ваттенбергу для построения карт и профилей, недостаточно репрезентативны, так как снимались с графика зависимости pH — pCO_2 (построенного на основании прямых определений) без учета *Alk*, *t* и *S* [1].

По парциальному давлению углекислоты в поверхностных водах Атлантики известны материалы ряда исследователей. Первые определения pCO_2 в Северном полушарии выполнены Бухом в 1932 и 1933 гг. на границе с Норвежским морем (Buch, 1934) и в 1935 г. по разрезам Копенгаген — Бостон, Нью-Йорк — Копенгаген (Buch, 1939*a*). Параллельно с прямыми определениями по методу Крога — Реберга Бух рассчитывал pCO_2 по pH и *Alk* с учетом *t* и *S* [2].

В 1938—1939 гг. Дикон (Deacon, 1940) исследовал pCO_2 поверхностных вод океана к югу от 35° ю. ш.

Значительный вклад в изучение парциального давления углекислоты в поверхностных водах Атлантического океана и в атмосфере над ним внесли американские ученые. В 1957—1958 гг. измерения pCO_2 при помощи инфракрасного газоанализатора проводились по разрезу от Нью-Йорка до экватора и далее вдоль берегов Южной Америки до мыса Горн; а также по широтному разрезу мыс Горн — мыс Доброй Надежды (Takahashi, 1961). Осенью 1958 г. северная часть разреза от Бермудских о-вов до впадины Романш, была повторена (Leahy, 1961). В 1959 г. CO_2 измерялась на отдельных станциях у входа в пр. Дэвиса (Takahashi, 1961). В 1963 г. выполнен разрез в тропической зоне океана от 7° с. ш. до 15° ю. ш. (Waterman, 1965).

---

[1] Расхождение результатов наблюдения и значений, снятых с графика зависимости pH — pCO_2, составляет в среднем 18% при значительном числе отклонений свыше 30%.

[2] Расхождение расчетных и наблюденных результатов составило в среднем $0{,}1 \cdot 10^{-4}$ *атм* при максимальных отклонениях не более $0{,}4 \cdot 10^{-4}$ *атм*.

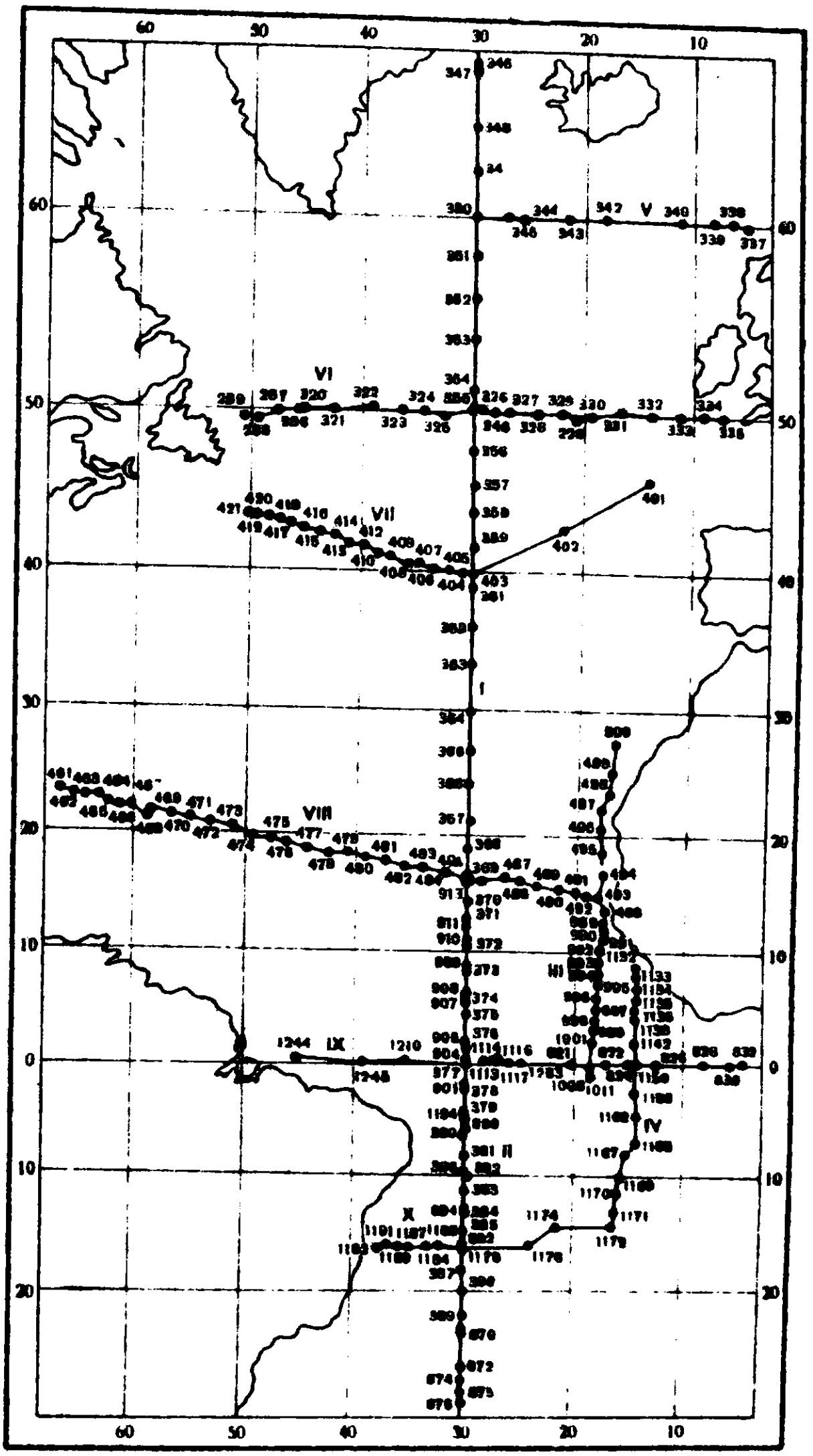


Рис. 1. Карта глубинных океанографических станций нис «М. Ломоносов» в Атлантическом океане (1958—1963 гг.), на которых определено парциальное давление CO_2 в воде

Римскими цифрами обозначены разрезы, арабскими — номера станций. Разрез I включает станции 346—389 (1959 г.), разрез II — станции 876—913 (1961 г.)

По сообщению Фонзелиуса (Fonselius, 1959), концентрация CO_2 в атмосфере и давление CO_2 в море определяли Фонзелиус — в 1957 г. в водах близ Исландии, Рут — в 1957 г. в Бискайском заливе и близ Монтевидео и Андерсон — в 1959 г. в Южной Атлантике. К сожалению, публикации этих работ нам неизвестны.

В настоящей работе представлены данные о парциальном давлении угольной кислоты на поверхности и в толще вод Атлантического океана по материалам исследований, проведенных МГИ на нис «Михаил

Ломоносов» в 1, 4, 6, 10, 12 и 14-м рейсах (1958—1963 гг.), на акватории между 66°22′ с. ш. и 29°58′ ю. ш. (рис. 1).

Парциальное давление углекислоты в морской воде вычислялось нами по общепринятой в океанографической практике методике, разработанной специальной комиссией Международного совета по изучению моря (Buch et al., 1932). Она основана на зависимости между величинами pH и щелочности, с учетом температуры и солености. Расчеты производились по номограммам Н. И. Чигирина (Чигирин, 1956). Ошибку вычисления в среднем можно принять не более чем $\pm 0{,}1 \cdot 10^{-4}$ *атм* [1].

Парциальное давление углекислоты океанических вод зависит от сложного комплекса физических, химических и биологических факторов, определяющих процессы продуцирования и потребления углекислоты, ее перераспределение в водных массах океана и обмен с атмосферой.

Характерной чертой Атлантического океана является огромная меридиональная протяженность, определяющая наличие всех климатических зон, кроме арктической, и сложная вертикальная структура вод (Основные черты..., 1963). Несмотря на многообразие климатических и гидрологических условий Атлантического океана, от северного полярного круга до южного тропика и от поверхности до глубин более 5000 *м* парциальное давление углекислоты варьирует в сравнительно узких пределах: от $1{,}7 \cdot 10^{-4}$ до $9{,}9—10^{-4}$ *атм*. Абсолютный максимум обнаружен в тропиках у западного побережья Африки на глубине около 600 *м* (ст. 990).

Экстремальные величины pCO_2, найденные Ваттенбергом (Wattenberg, 1933) путем прямого определения в водах Южной Атлантики, составляют $1{,}4 \cdot 10^{-4}$ и $10{,}2 \cdot 10^{-4}$ *атм*. В поверхностном слое Атлантического океана они составляют, по нашим данным, $1{,}7 \cdot 10^{-4}$ и $4{,}7 \cdot 10^{-4}$ *атм* и близки к величинам, приводимым Бухом: $1{,}5 \cdot 10^{-4}$ и $5{,}1 \cdot 10^{-4}$ *атм* (Buch, 1939*б*). При этом в обоих случаях максимальное pCO_2 найдено в тропиках. По данным Такахаси (Takahashi, 1961), pCO_2 поверхностных вод на акватории между 60° с. ш. и 60° ю. ш. варьирует в более узких пределах: 220—366 (± 5) *ppm* [(т. е. 2,20—3,66) 10^{-4} *атм*][2], при среднем значении (из 200 измерений) 293 (± 10) *ppm* (т. е. $2{,}93 \cdot 10^{-4}$ *атм*). По нашим вычислениям, среднее значение pCO_2 между 66°22′ с. ш. и 30°00′ ю. ш. (220 измерений) составляет $2{,}7 \cdot 10^{-4}$ *атм*.

В связи с отсутствием в литературе достоверных сведений о парциальном давлении угольной кислоты в толще вод области Атлантического океана, лежащей к северу от экватора, наши материалы, освещающие этот вопрос, представляют наибольший интерес (рис. 2, *а*, *б*, *в* и *г*; 3, *а*, *б*, *в*, *г*, *д* и *е*).

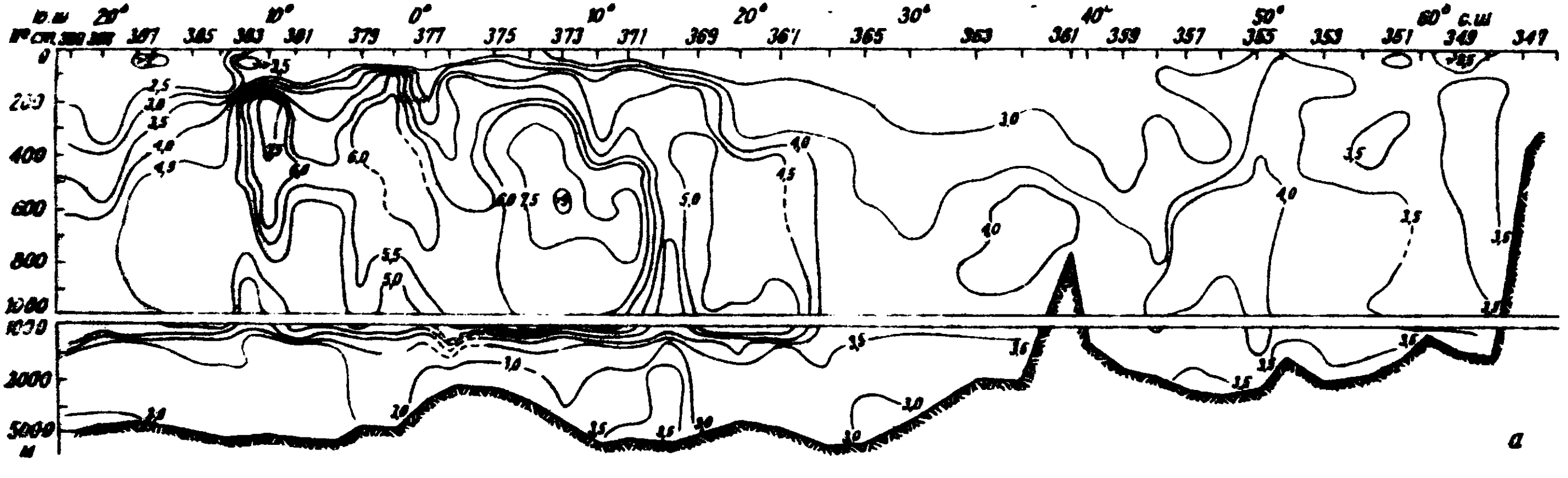
Распределение углекислоты в водах океана тесно связано с общей структурой и динамикой водных масс.

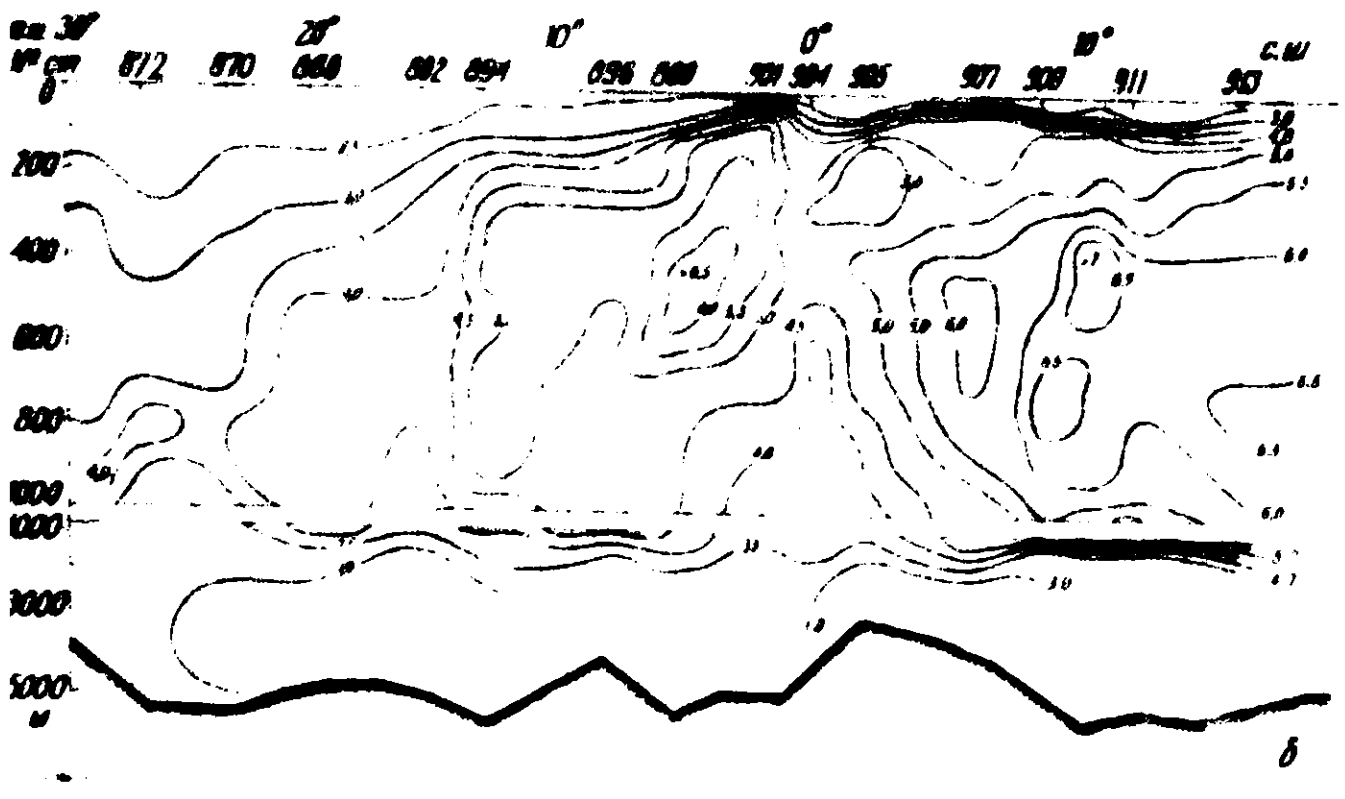
В зоне океана, простирающейся от 30° с. ш. до 30° ю. ш., четко выявляется слоистость вод. К северу и югу от этих границ слоистость и различие вод постепенно уменьшаются и океан становится более однородным (Основные черты..., 1963). Распределение углекислоты в общем соответствует этой закономерности, отличаясь наибольшей сложностью в тропической зоне океана. В тропиках слой максимума CO_2 выражен наиболее отчетливо. Здесь же наблюдаются резкие различия в содержании углекислоты между западной и восточной частями океана. В тропической зоне океана, примыкающей к западному берегу Африки, имеются две области подъема глубинных вод, характеризующиеся высокой продуктивностью. В результате опускания органических остатков, накопления их вблизи слоя скачка плотности и последующего окисления, в условиях

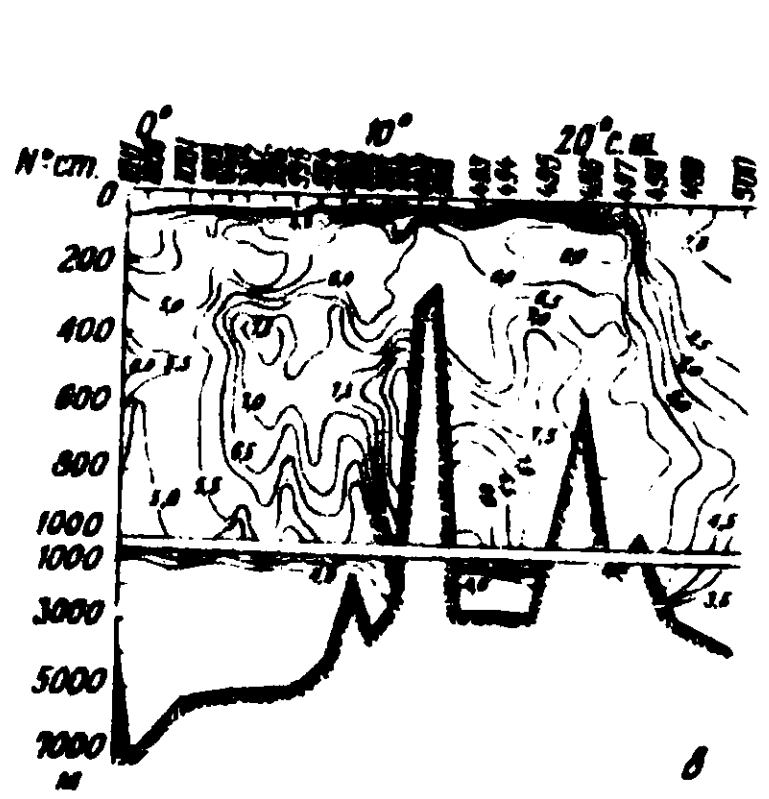
---

[1] Парциальное давление свободной углекислоты к гидростатическому давлению в море на глубинных горизонтах не приводилось.

[2] *ppm* соответствует $1 \cdot 10^{-6}$ *атм*.







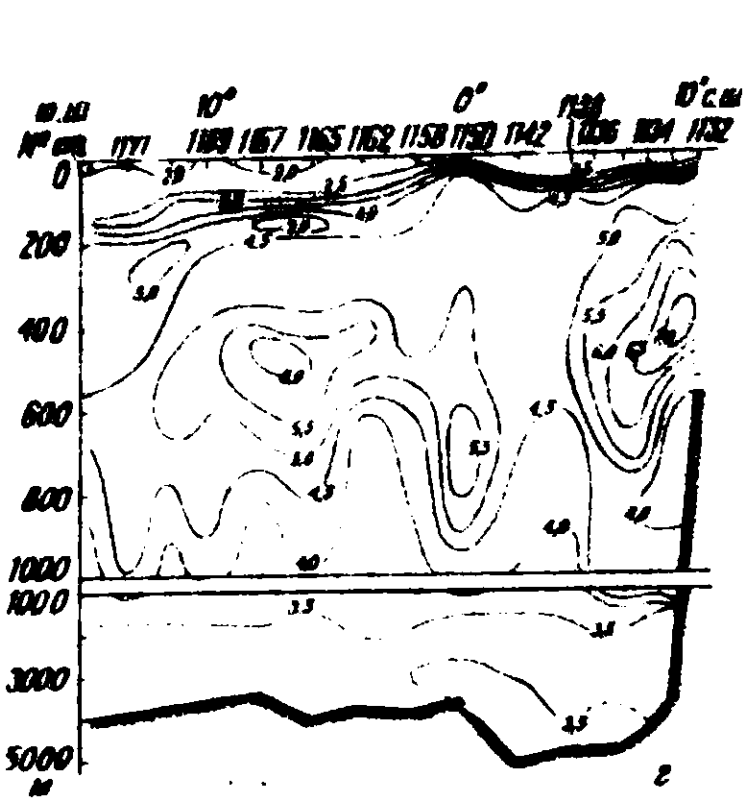


Рис. 2. Парциальное давление CO_2 ($\times 10^4$, *атм*) в водах Атлантического океана на меридиональных разрезах *а* — разрез I; *б* — II; *в* — III; *г* — IV

затрудненного обмена с поверхностными водами, возникают области (ядра) кислородного минимума (Основные черты..., 1963; Скопинцев, 1965) и углекислого максимума (Wattenberg, 1933).

Более значительным соответственно мощности подъема глубинных вод является ядро-максимум CO_2, находящееся в южном полушарии. Ваттенберг (Wattenberg, 1933) считает, что от обоих глубинных ядер слой высокого давления углекислоты распространяется, ниже скачка плотности, через весь океан примерно до 25° северной и южной широты. Он прерывается в районе конвергенции, на границе Гвинейского и Южно-Экваториального течений, зоной с более низкой концентрацией CO_2. О переносе пассатными течениями вод, обедненных кислородом, от берегов Африки на запад пишет Б. А. Скопинцев (1965). По мере движения на запад, вследствие обмена с граничными водами, содержание O_2 в слое минимума возрастает, а CO_2 в слое максимума уменьшается.

Области высокого парциального давления углекислоты в тропической зоне, обусловленные приафриканскими ядрами-максимумами, отчетливо выступают на графиках. На широтных разрезах можно видеть продольное сечение языка богатых углекислотой вод, следующих с востока на запад (см. рис. 3, *г* и *е*), на меридиональных — поперечное (см. рис. 2, *а*, *б*, *в* и *г*).

По Ваттенбергу (1933), ядро-максимум в южном полушарии ($>12 \cdot 10^{-4}$ *атм*, расчетные данные) находится на глубине 500 *м*; в северном полушарии центр ядра с максимальным значением ($9{,}7 \cdot 10^{-4}$ *атм*) — в слое 400—700 *м*. Оба ядра примыкают непосредственно к африканскому берегу.

Разрезы «М. Ломоносова» проходят через западную часть южного ядра CO_2 (см. рис. 2, *а*, *б* и *г*; 3, *е*). Северное ядро пересекается разрезом вдоль 18° з. д. Центр ядра расположен в слое 400—700 *м* и имеет максимальное значение $9{,}9 \cdot 10^{-4}$ *атм*. Повышенные значения pCO_2, обусловленные северным ядром, можно проследить на рис. 2, *а*, *б*, *в* и *г*; 3, *г*.

Таким образом, зарождение ядер-максимумов CO_2 происходит в толще вод, очевидно, в основном на глубине 400—600 *м*. Примерно на этой же глубине с некоторым смещением стержня как по вертикали, так и в широтном направлении по мере движения на запад, воды, богатые углекислотой, следуют через весь океан к берегам Америки. В зоне стержня, особенно на глубине 400—600 *м*, большую однородность вод по всему сечению океана подтверждают *TS*-кривые (по 16° ю. ш.).

Влияние ядер-максимумов CO_2 на вертикальное распределение величин можно проследить не только до поверхности, но и до глубин свыше 1000 *м*. В глубинных водах (глубже 1200—1500 *м*) тропической зоны океана pCO_2, как правило, ниже $3{,}5 \cdot 10^{-4}$ *атм* и только вблизи к центру ядер иногда повышается до $4 \cdot 10^{-4}$ *атм*.

На парциальное давление углекислоты в области экватора оказывает влияние экваториальное противотечение Ломоносова, несущее с запада на восток воды с пониженным содержанием углекислоты и повышенным содержанием кислорода. Течение Ломоносова фактически заметно до глубины 200 *м* (Ханайченко и др., 1965), его ось наклонена с востока на запад, а мощность по мере продвижения на восток уменьшается с 125—150 до 25—50 *м* (Войт, Стрекалов, 1964). Это можно проследить по пониженным значениям pCO_2 на графиках (см. рис. 2, *а*, *б* и *в*; 3, *д*). Так, изолиния $4 \cdot 10^{-4}$ *атм* в зоне течения, на 30-м меридиане, опускается на глубину 200 *м*, в то время как в граничных водах поднимается до 50—75 *м*.

Для субтропических и умеренных широт северного полушария Атлантического океана характерны сравнительно низкие парциальные давления углекислоты, как правило, ниже $4 \cdot 10^{-4}$ *атм*. И только в подповерхностных и промежуточных водах западной части океана встречаются от-

дельные, незначительные по величине, ядра с pCO_2 от $4 \cdot 10^{-4}$ до $4{,}5 \cdot 10^{-4}$ *атм*. В этих широтах и картина распределения pCO_2 не столь сложна, как в тропиках. Наиболее сложный, подчас вертикальный ход изолиний pCO_2 в субтропических и умеренных широтах встречается только в районах схождения теплых и холодных течений в западной части океана. Восточная часть океана, заполненная (между 40° и 60° с. ш.) в основном Северо-Атлантической водной массой [1], отличается весьма однородным парциальным давлением углекислоты, обычно не превышающим $3{,}5 \cdot 10^{-4}$ *атм*.

Интересным в гидрологическом отношении является западный район океана между 38° и 66° с. ш. Он характеризуется сложным взаимодействием арктических (Восточно-Гренландское течение), субарктических (Лабрадорское течение) и трансформированных северо-атлантических вод. На 65° с. ш. в районе арктического фронта, образующегося при встрече арктических вод Восточно-Гренландского течения и сильно трансформированных вод течения Ирмингера, изолинии pCO_2 вертикальны (см. рис. 2, *а*). В зоне фронта (глубина океана около 2000 *м*) ΔpCO_2 составляет (0,3—0,4) 10^{-4} *атм*. Однообразием отличается здесь и вертикальное распределение, t, S и O_2 (Бубнов, Косарев, 1964).

Также почти вертикальный ход имеют изолинии pCO_2 в районе субарктического фронта — двойного фронтального раздела на месте вклинивания субарктических вод Лабрадорского течения между водами течения Ирмингера (51° с. ш.), с одной стороны, и водами Северо-Атлантического течения (55° с. ш.) — с другой (см. рис. 2, *а*). Взаимодействие этих течений наблюдается и на разрезе по 60-й параллели (см. рис. 3, *а*). Изогалины в зоне субарктического фронта также имеют почти вертикальный ход до глубины 500—800 *м* (Бубнов, Косарев, 1964). Для района субарктического фронта характерно повышенное по сравнению с окружающими водами давление угольной кислоты, что согласуется с интенсивным развитием планктона на фронтальных разделах, разложение которого на глубинах приводит к увеличению концентрации CO_2 (ядро, очерченное изолинией $4 \cdot 10^{-4}$ *атм*).

Фронт на месте схождения вод Лабрадорского и Северо-Атлантического течений обнаруживается также в западной части океана на широтных разрезах на 50-й параллели и вблизи 40-й (см. рис. 3, *б* и *в*). В районе его возникают ядра с повышенным pCO_2 ($> 4 \cdot 10^{-4}$ *атм*), а изолинии круто падают.

К сожалению, несмотря на значительный материал, полученный различными исследованиями, составить сколько-нибудь полное представление о pCO_2 в поверхностных водах океана невозможно вследствие того, что разрезы выполнялись в разные сезоны. Как известно, сезонные изменения наибольшей величины достигают в поверхностном (100—150 *м*) слое океана и особенно значительны в высоких широтах.

По материалам МГИ, в поверхностных водах Атлантического океана парциальное давление углекислоты варьирует в пределах $(1{,}7—4{,}7) \cdot 10^{-4}$ *атм*. Средние и экстремальные значения pCO_2 по разрезам представлены в табл. 1 и 2.

Высокие парциальные давления CO_2 [$(3{,}1—3{,}8)\,10^{-4}$ *атм*], близкие к атмосферному [2] или превышающие его, наблюдались в конце гидрологической зимы в водах между 44°00′—66°22′ с. ш., что объясняется обогащением поверхностных слоев CO_2 за счет зимней конвекции и затуха-

---

[1] Мощность слоя Северо-Атлантического течения достигает на стрежне 1200 *м*. По краям слой уменьшается до 700 *м* (Основные черты... 1963).

[2] Атмосферное давление CO_2, по Такахаси (Takahashi 1961), над Атлантическим океаном между 60° с. ш. и 60° ю. ш. в среднем составляет 316,3 (±0,9) *ppm* (т. е. $3{,}16 \cdot 10^{-4}$ *атм*) при отклонениях в пределах 306—324 *ppm*. По данным Буха (Buch. 1939), над Северной Атлантикой в течение лета pCO_2 воздуха было близко к $3{,}1 \cdot 10^{-4}$ *атм*.

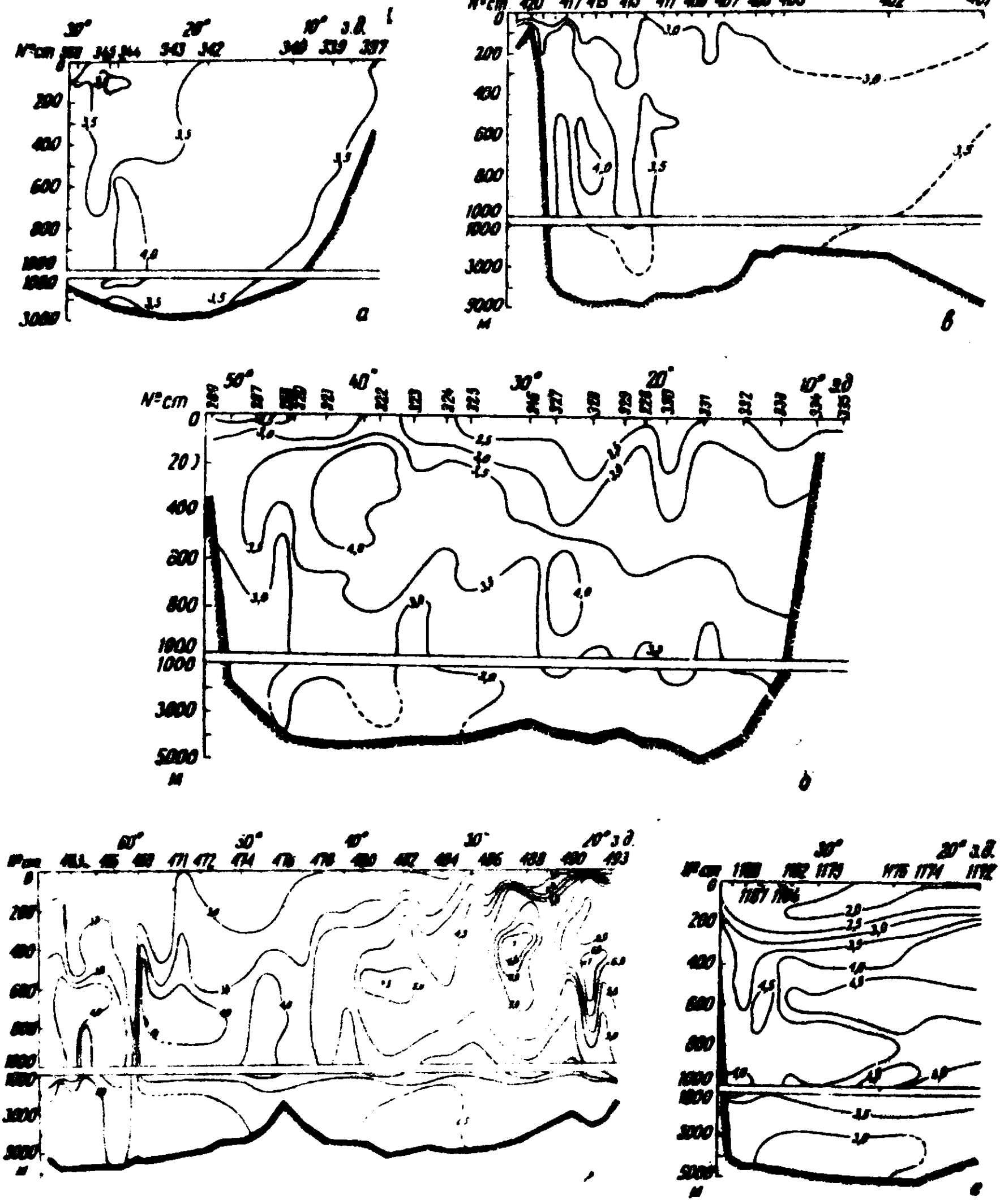


Рис. 3. Парциальное давление CO_2 ($\times 10^{-4}$, *атм*) в водах Атлантического океана на широтных разрезах

а — разрез V; *б* — VI; *в* — VII; *г* — VIII; *д* — IX; *е* — X

ТАБЛИЦА 1

Парциальное давление углекислоты (10^{-4} *атм*) в поверхностных водах Атлантического океана (на широтных разрезах)

Разрезы (см. рис. 1)	Дата	Число обработанных станций	Средняя температура вод, °С	pCO_2	
				среднее значение	пределы колебаний
V	21—27.IV 1959	13	7,58	3,6	3,3—3,8
VI	18.X—10.XII 1958	21	10,80	2,5	2,2—3,7
VII	17—24.VIII 1959	21	20,65	2,8	2,3—3,1
VIII	30.IX—21.X 1959	32	27,40	3,0	2,5—4,2
	Сборные станции				
IX	IV—V.1961, 1963, 1964	17	27,98	2,4	2,1—2,8
X	15—27.IX 1963	10	23,92	2,2	1,9—2,5

нием в этот период фотосинтетической деятельности фитопланктона. Это подтверждается и довольно равномерным распределением величин ΔpCO_2 по вертикали. При глубине океана до 3000 *м* ΔpCO_2, как правило, меньше $1 \cdot 10^{-4}$ *атм*.

По наблюдениям Буха (Buch, 1934), в Норвежском море в районе 69°30′ — 76°35′ с.ш. с декабря по апрель pCO_2 на поверхности составляло (3,2—3,4) 10^{-4} *атм*. Бух предполагал, что в зимний период в высоких северных широтах повсюду господствует относительно высокое парциальное давление углекислоты. В летний период, сопровождающийся вспышкой фотосинтетической деятельности планктона, pCO_2 падает ниже $3 \cdot 10^{-4}$ *атм* (Buch, 1934; Чигирин, 1939).

Вторая область высокого парциального давления CO_2 в поверхностных водах [(3,0—4,7) 10^{-4} *атм*] приурочена к области подъема глубинных вод у африканского побережья, в северном полушарии. В этой области, вероятно, происходит выделение углекислоты морем в атмосферу.

Повышение pCO_2 [в поверхностных водах (3,3—3,6)10^{-4} *атм*] наблюдалось также в мае 1959 г. на 30-м меридиане в районе, находящемся под влиянием южного ядра CO_2 (ст. 378—382). Следует добавить, что в 1961 г. в соответствующий сезон на этом же участке океана pCO_2 было ниже $3 \cdot 10^{-4}$ *атм*.

На всех прочих разрезах, выполненных нис «М. Ломоносов» в пределах 66°22′ с. ш. — 30° ю. ш., парциальное давление угольной кислоты в поверхностных водах, как правило, ниже $3 \cdot 10^{-4}$ *атм* и лишь на отдельных станциях незначительно превышает эту величину.

Минимальное парциальное давление углекислоты в поверхностных водах, близкое к $2 \cdot 10^{-4}$ *атм*, наблюдалось в южных тропиках в пределах 10—25° в. д.

На основании сказанного выше можно сделать предположение, что значительную часть года на огромной площади Атлантического океана происходит поглощение двуокиси углерода из воздуха. Равновесие с атмосферой или выделением CO_2 океаном имеет место постоянно только на сравнительно небольших участках, приуроченных к областям подъема глубинных вод, богатых CO_2, и периодически — в высоких широтах (выделение CO_2 зимой и поглощение летом). Наши материалы хорошо согласуются с данными других исследователей, которые также обнаружили поглощение CO_2 из атмосферы большей частью поверхности Атлантического океана.

По наблюдениям Буха (Buch, 1939), в умеренных широтах (разрезы Бостон — Копенгаген, Нью-Йорк — Копенгаген) в начале июня главная часть океана поглощает углекислоту, но уже в сентябре pCO_2 вследствие начавшейся конвекции приближается к равновесию с атмосферой. По ис-

ТАБЛИЦА 2

Парциальное давление углекислоты в поверхностных водах Атлантического океана и в воздухе над ним по 10-градусным широтным интервалам

Широта	Дата	pCO_2, 10^{-4} атм	$t°$	Дата	pCO_2, 10^{-4} атм	$t°$	Дата	pCO_2, 10^{-4} атм	$t°$	pCO_2, 10^{-4} атм	Дата	pCO_2, 10^{-4} атм	$t°$	pCO_2, 10^{-4} атм
		вода			вода			вода		воздух		вода		воздух
	«Михаил Ломоносов», 1959 г.			«Михаил Ломоносов», 1961 г.			«Vema» (западная часть океана)				«Vema», 1958 г. (восточная часть океана) *			
70—60° с. ш.	24—29.IV	3,40	5,1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
60—50° » »	30.IV—3.V	3,34	9,1	—	—	—	3—9.VIII 1959 г.	254±10**	8,3	307,2	—	—	—	—
50—40° » »	3—5.V	3,32	13,6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
40—30° » »	6—8.V	2,82	17,1	—	—	—	12—16.XI 1957 г.	—	20,0	310,3	—	—	—	—
30—20° » »	10—12.V	2,70	21,9	—	—	—	17—23.XI 1957 г.	302±2	25,5	305,5	—	—	—	—
20—10° » »	13—17.V	2,38	23,5	11—14.VI	2,27	25,2	23.XI—1.XII 1957 г.	299±4	26,6	308,0	—	—	—	—
10° с. ш.—0°	18—21.V	2,72	27,5	6—10.VI	2,35	27,4	1—5.XII 1957 г.	300±6	27,3	309,6	—	—	—	—
0°—10° ю. ш.	23—26.V	3,40	27,5	31.V—4.VI	2,55	27,2	6—13.XII 1957 г.	326±8	27,2	308,6	—	—	—	—
10—20° » »	26—28.V	2,82	26,5	6—30.V	2,60	26,4	17—24.XII 1957 г.	327±3	27,5	304,1	—	—	—	—
20—30° » »	—	—	—	8—12.V	2,38	23,1	26.XII 1957 г. 5.I 1958 г.	345±6	25,3	309,0	—	—	—	—
30—40° » »	—	—	—	—	—	—	5—11.I 1958 г.	315±7	23,2	308,9	1—16.IV	256±5	17,2	311,5
40—50° » »	—	—	—	—	—	—	2—5.II 1958 г.	249±10	16,6	312,7	27—31.III	283±8	8,3	314,5
50—60° » »	—	—	—	—	—	—	6.II—20.III 1958 г.	294±5	4,1	312,8	21—24.III	289±21	3,5	313,4

* Данные Такахаси (1961).

** Отобрано между мысом Фарвель (Гренландия) и юго-западной оконечностью п-ва Лабрадор

следованиям Такахаси (1961), воды океана выделяли CO_2 в атмосферу в районе между экватором и 40° ю. ш. Обратная картина наблюдалась к северу от экватора и к югу от 40° ю. ш. На разрезе Бермудские о-ва — впадина Романш CO_2 в основном поглощается морем и только в юго-восточной части разреза происходит выделение CO_2 в атмосферу (Leahy, 1961). Наиболее интересным моментом при этом является наличие перенасыщенных вод в районе, который коррелирует с положением Атлантического экваториального подтечения. Считается, что высокие величины pCO_2 (приблизительно до 390 *ppm*, т. е. $3{,}9 \cdot 10^{-4}$ *атм*) связаны с механизмом формирования подтечения.

В заключение интересно остановиться на материалах разреза по 30-му меридиану, охватившего за короткий срок (24 апреля — 21 мая) все климатические зоны северного полушария Атлантического океана.

Средние значения pCO_2 поверхностных вод, представленные по десятиградусным широтным интервалам (табл. 2), показывают уменьшение pCO_2 по направлению к экватору до 10° с. ш. и от $3{,}4 \cdot 10^{-4}$ до $2{,}4 \cdot 10^{-4}$ *атм* и только между 10° с. ш. и экватором pCO_2 снова повышается. Средние значения температуры воды в этих же десятиградусных интервалах обнаруживают закономерное повышение по направлению к экватору от 5,1 до 27,5°. Подобная картина наблюдается и на широтных разрезах (табл. 1). Такахаси (1961) также пришел к выводу, что закономерного повышения pCO_2 по направлению к экватору нет, а максимум pCO_2 отмечен им в интервале 30—20° с. ш. и 20—30° ю. ш. (табл. 2).

Таким образом, и по нашим и по литературным данным, широтные вариации не могут быть объяснены только одной температурой воды, распределение парциального давления свободной углекислоты в океане определяется сложным комплексом физических, химических и биологических факторов.

Выводы

1. На всей площади Атлантического океана от северного полярного круга до южного тропика и от поверхности до глубин более 5000 *м* парциальное давление CO_2 колеблется в сравнительно узких пределах [$(1{,}7—9{,}9)10^{-4}$ *атм*]. Наиболее высокие значения pCO_2 свойственны подповерхностным и промежуточным водам. Максимум обнаружен в тропиках у западного побережья Африки на глубине 600 *м*.

2. Распределение величин pCO_2 в Атлантическом океане зависит от общей динамики и структуры вод, от физико-химических и биологических процессов. Наиболее сложным распределением величин pCO_2 характеризуется зона океана от 30° с. ш. до 30° ю. ш.

3. Экстремальные значения pCO_2 на поверхности Атлантического океана составляют $1{,}7 \cdot 10^{-4}$ и $4{,}7 \cdot 10^{-4}$ *атм*. При закономерном повышении температуры поверхностных вод по направлению к экватору подобной закономерности в отношении pCO_2 не наблюдается.

ЛИТЕРАТУРА

Бруевич С. В. 1960. Ближайшие перспективы развития химической океанографии.— Труды Океанографич. комиссии АН СССР, т. 10, вып. 2.

Бубнов В. А., Косарев А. Н. 1964. Распределение водных масс в Атлантическом океане на разрезе по меридиану 30° з. д. — Труды Морского гидрофиз. ин-та АН УССР, т. 30.

Вощ С. С., Стрекалов С. С. 1964. Некоторые особенности экваториального подповерхностного течения Ломоносова в Атлантическом океане.— Океанология, т. 4, вып. 5.

Основные черты гидрологии Атлантического океана. 1963. М., Гидрометеоиздат.

Бышев В. А. 1965. Исследования слоя кислородного минимума в северной части Атлантического океана осенью 1959 г.— Океанологические исследования, № 13.
Ханайченко Н. К., Хлыстов Н. З., Жидков В. Г. 1965. О системе экваториальных противотечений Атлантического океана.— Океанология, т. 5, вып. 2.
Чигирин Н. И. 1939. Система угольной кислоты в водах Северного Полярного бассейна и Гренландского моря.— Труды первой высокоширотной экспедиции на «Садко» в 1935 г., т. 1, вып. 1. М., изд. Главсевморпути.
Чигирин Н. И. 1956. Атлас номограмм для обработки океанографических данных. М., Изд-во АН СССР.
Buch K., Harvey H., Wattenberg H., Gripenberg S. 1932. Über des Kohlensäuresystem im Meerwasser.— Rapports et Proces-Verbaux des Reunions, v. 79.
Buch K. 1934. Beobachtungen über chemische Faktoren in der Nordsee, zwischen Nordsee und Island sowie auf dem Schelfgebiete nördlich von Island.— Rapports et Proces-Verbaux des Reunions, v. 87.
Buch K. 1939a. Beobachtungen über las Kohlensäuregleichgewicht und uber den Kohlensaureaustaush zwischen Atmosphara und Meer im Nord-Atlantischen Ozean.— Acta Acad. Aboensis. Math. et phys., v. 11.
Buch K. 1939б. Kohlensäure im Atmosphäre und Meer an der Grenze zum Arktikum. Там же.
Deason G. E. R. 1940. Carbon dioxide in Archtic and Antarctic Seas.— Nature, v. 145, No. 3668.
Fonselius S. 1959. Measurements of the CO_2 pressure in the atmosphere and the sea.— Intern. Oceanogr. Congress. Reprints. Washington. D. C.
Kanwisher J. W. 1962. Oxygen and carbon dioxide instrumentation.— Marine Sci. Instrument. v. 1.
Leahy R. G. 1961. Carbon dioxide.— Oceanus, v. 8, No. 1.
Takahashi T. 1961. Cardon dioxide in the atmosphere and in the Atlantic Ocean water.— J. Geophys. Res., v. 66, No. 2.
Waterman L. S. 1965. Carbon dioxide in surface waters.— Nature, v. 205, No. 4976.
Wattenberg H. 1933. Kalziumkarbonat und Kohlensäuregehalt des Meerwasser. Wissenschaftliche Ergebnisse der Deutschen Atlantischen Expedition auf dem Forshungs— und Vermessungsschiff «Meteor» 1925—1927. Bd. 8. Berlin.

Т. И. ГОРШКОВА

ГРУНТОВЫЕ РАСТВОРЫ БАЛТИЙСКОГО МОРЯ И РИЖСКОГО ЗАЛИВА

ВНИРО

Балтийское море отличается большим разнообразием рельефа дна на отдельных его участках. Наряду с мелководными прибрежными районами имеются также и впадины. Главными из них являются Ландсортская с глубиной 469 м и Готландская — 239 м. Такой своеобразный рельеф обусловливает накопление осадков, резко отличающихся между собой как по механическому, так и по химическому составу (Горшкова, 1960). В позднеледниковое и послеледниковое время Балтийское море пережило очень сложную историю, связанную с движением ледника и периодическим соединением и отделением от Атлантического океана (Sauramo, 1934). В связи с указанными условиями органическое вещество в осадках концентрируется в больших количествах в грубоководных впадинах и в очень малых количествах в мелководных грубозернистых осадках и ледниковых глинах (Горшкова, 1962).

Другой отличительной чертой этого водоема является поступление соленых вод (из Северного моря), заполняющих придонные слои и впадины, и распресненных вод, заполняющих верхние слои водоема, в силу чего создаются резкая стратификация и обеднение кислородом придонных слоев воды (Соскин, Черновская, 1961).

Поэтому большого внимания заслуживает изучение грунтовых растворов Балтийского моря и его заливов как ярких показателей всего разнообразия этих бассейнов.

Химическое исследование грунтовых растворов Балтийского моря и его заливов до последнего времени было проведено в очень незначительной степени. Опубликованы две работы Кулленберга (Kullenberg, 1952, 1954), касающиеся изменения солености в грунтовых растворах Балтийского моря, и две наши работы — по Балтийскому морю (Горшкова, 1957) и зал. Куришгаф (Горшкова, 1958).

Нами применялась та же методика исследования грунтовых растворов, что и для других морей (Бруевич, 1944; Горшкова, 1955*а*). Грунтовый раствор извлекался из различных слоев осадков, полученных дночерпателем и трубками, и отсасывался насосом Комовского через плотный обезжиренный фильтр. Как правило, сам грунт являлся прекрасным фильтром, поэтому раствор получался совершенно прозрачным.

На борту судна определялись pH, P, Si, NH_3 и NO_2, а Cl, щелочность, Mn и Fe — в лаборатории на суше.

Колориметрические исследования грунтового раствора производились в цилиндрах объемом 10 *мл*.

Фосфатный фосфор определялся по Дениже-Аткинсу, но со стандартом на бесфосфатной морской воде, профильтрованной через окись алюминия (1—5 *мл* раствора)

Кремний — по Дienеру-Виндельбульку с искусственным стандартом на пикриновой кислоты (1—5 *мл*).

Азот аммонийный — по Ваттенбургу (1 мл).

Азот нитритный — методом Грисса-Илосвая (10 *мл*).

Хлор — по Кнудсену (1 *мл*).

Щелочность — прямым титрованием 0,02 N HCl со смешанным индикатором

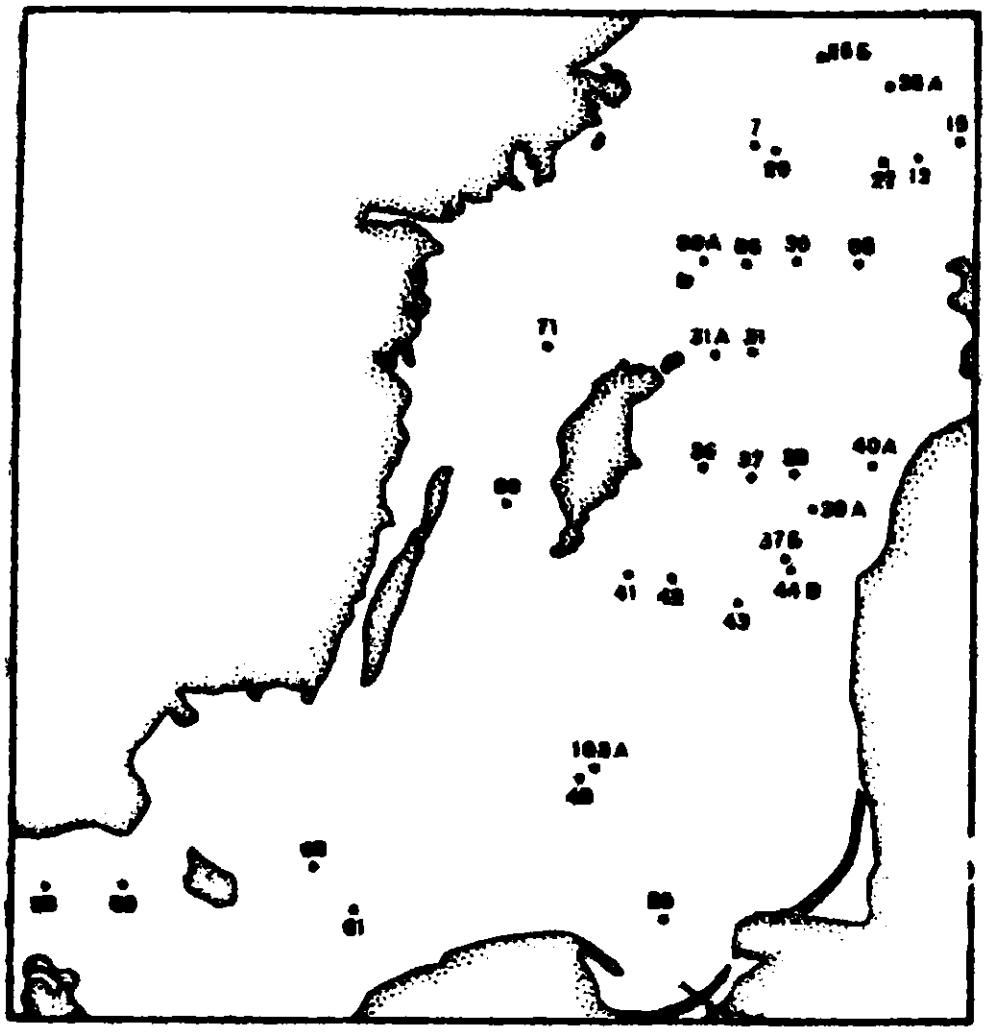


Рис. 1. Расположение станций в Балтийском море, на которых исследованы грунтовые растворы

метиловый красный плюс метиленовый голубой, с продувкой через раствор воздуха, лишенного CO_2 (5 *мл*).

Марганец — окислением персульфатом аммония с предварительным двукратным выпариванием с азотной кислотой.

Железо — родановым методом.

Боксы с влажным грунтом досушивались при 105° С до постоянного веса для вычисления процента натуральной влажности.

БАЛТИЙСКОЕ МОРЕ

Пробы грунтовых растворов Балтийского моря были собраны автором в 1955 г. на СРТ № 129 (Горшкова, 1957) и в 1960 — 1963 гг. на э/с «Ма-эпрбе» в экспедициях БалтНИИРХ на 32 станциях (рис. 1). Результаты анализа представлены в табл. 1, *а* и *б*; 2. Помимо химического состава грунтовых растворов приведен состав придонной воды, а также натуральная влажность, содержание органического углерода, марганца и железа в осадках, из которых были получены грунтовые растворы. В табл. 2 содержатся результаты анализа грунтовых растворов из осадков, отобранных при различных условиях газового режима придонного слоя (в разные годы).

Преобладающими осадками оказались глинистые илы и илы темно-серого и черного цвета. Незначительное количество образцов представлено песчанистым илом (ст. 40*A*, 44*B*, 61, 85, 86*A*). Илистый песок был взят только на ст. 7 и 12 в верхнем слое. Ледниковые глины взяты из подстилающих слоев осадков ст. 7, 12, 43 и 61.

Чтобы яснее показать зависимость накопления биогенных элементов в грунтовых растворах от механического состава и органического вещества осадков, нами составлена табл. 3.

Характерным для современных грубозернистых осадков и ледниковых глин является пониженное содержание натуральной влажности и органического вещества, а для тонкозернистых осадков — повышенное содержание тех же компонентов (табл. 1). Количество биогенных элементов в грунтовых растворах находится в прямой зависимости от механического состава и содержания органического вещества осадков. Накопление органического ве-

ТАБЛИЦА 1а

Станции в Балтийском море, на которых были взяты пробы

Станция	Дата	Глубина, м	Слой, см	Тип осадка
7	10.IX 1955	94	0—1,5	Илистый песок
			120—139	Серая глина
15	11.IX 1955	110	0—20	Черный глинистый ил
			115—140	
25А	13.VIII 1961	107	0—30	Серый глинистый ил
			60—80	
			102—124	
25Б	9.VIII 1963	111	0—2	Черный ил
27	14.VIII 1961	154	0—5	Зеленовато-серый с черным илом
31	13.VIII 1962	184	0—5	Серый глинистый ил
			60—80	
			110—130	
31А	13.VII 1962	101	0—5	Черный ил с остатками растений
36	14.VII 1962	115	0—26	Серый глинистый ил
			110—130	
37	18.VIII 1961	235	0—5	Серый глинистый ил
37	14.VII 1962	225	0—20	То же
			30—52	» »
37Б	17.VII 1962	110	0—2	Черный ил
39А	17.VII 1962	92	0—5	Черный ил
			25—45	
			100—120	
40А	17.VIII 1961	70	0—5	Песчанистый ил
41	14.VIII 1963	108	0—5	Песчанистый ил
42	14.VIII 1963	160	0—5	Зеленовато-серый ил
43	15.VIII 1962	125	0—5	Зеленовато-серый глинистый ил
42			10—32	
43			40—60	
44В	14.VII 1962	86	0—20	Черный песчанистый ил
			85—100	
29	9.VIII 1963	130	0—2	Черный песчанистый ил
30	15.VIII 1961	132	0—5	Черный песчанистый ил
			0—10	
49	7.IX 1955	106	10—20	Зеленовато-серый ил
			50—70	
			90—110	
55	15.VIII 1955	110	0—8	Зеленовато-серый ил
			8—25	
			35—50	
			65—80	
			100—113	
61	16.VIII 1956	53	0—20	Песчанистый ил
			24—38	Розовая глина
			39—65	
62	18.VIII 1963	92	0—2	Темно-серый глинистый ил
69	20.VIII 1963	108	0—2	Темно-серый глинистый ил
71	20.VIII 1963	194	0—2	Темно-серый глинистый ил
80	19.VIII 1963	475	0—2	Темно-серый глинистый ил
85	15.VIII 1961	89	0—2	Песчанистый ил
86	11.VIII 1963	126	0—2	Зеленовато-серый глинистый ил
86А	21.VIII 1963	90	0—2	Зеленовато-серый песчанистый ил
88	10.VIII 1963	46	0—2	Серый ил
183А	15.VII 1962	110	0—5	Зеленовато-серый ил
			20—40	
			90—110	

щества в осадках различных районов Балтийского моря идет очень неравномерно (Горшкова, 1962). В связи с этим содержание биогенных элементов в грунтовых растворах колеблется в широких пределах.

Чтобы сравнить состав грунтовых растворов Балтийского моря с грунтовым раствором других морей, в табл. 4 приводятся средние данные по грунтовым растворам и придонной воде Балтийского и Азовского морей. Химический состав грунтовых растворов Балтийского моря резко отличается от грунтовых растворов Азовского моря.

Несмотря на то, что среднее содержание органического вещества в тонкоперистых осадках Азовского моря ниже, чем в Балтийском море, количество аммиачного азота и щелочность здесь значительно выше. Наоборот,

ТАБЛИЦА 16

Химический состав грунтовых растворов, донных осадков и придонных вод Балтийского моря

Станция	Слой, см	Осадок					Грунтовый раствор									Придонная вода				
		влажность	$C_{орг}$	Mn	Fe	Mn/Fe	S, ‰	pH	Alk, мг-экв/л	P	Si	N–NH₃	Mn	Fe	Mn/Fe	S, ‰	O_2	H_2S	pH	P, мг/м³
		%								мг/л							мл/л			
7	0—1,5	53,80	0,58	—	—	—	11,15	7,66	2,04	0,45	12,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	120—139	36,10	0,59	—	—	—	10,35	7,77	2,04	0,05	6,8	—	—	—	—	—	—	—	—	—
15	0—20	71,10	2,31	0,046	3,64	0,01	10,88	7,96	18,39	2,00	31,0	35,00	—	—	—	—	—	—	—	—
	115—140	61,52	2,07	0,038	3,68	0,01	9,18	8,17	25,72	2,2	25,0	6,00	—	—	—	—	—	—	—	—
25А	0—30	75,48	2,00	0,07	5,16	0,01	—	7,958	5,84	1,6	25,0	5,40	—	—	—	10,43	0,12	—	7,09	104,6
	60—80	62,69	—	—	—	—	—	8,17	11,60	2,2	13,0	14,40	—	—	—	—	—	—	—	—
	102—124	66,34	3,33	0,085	5,42	0,015	—	8,12	9,12	2,2	24,0	6,90	—	—	—	—	—	—	—	—
25Б	0—2	78,27	—	—	—	—	10,5	8,25	10,16	2,8	21,0	4,20	7,92	2,3	3,4	10,10	0,85	—	—	13,9
27	0—5	75,48	3,47	0,07	4,75	0,015	—	7,87	7,76	2,5	18,0	4,90	—	—	—	11,51	0,20	—	7,08	83,3
31	0—5	76,75	2,94	—	—	—	—	8,06	6,56	3,30	25,0	4,00	20,0	0,86	23	12,41	0,20	—	7,03	109,0
	60—80	76,22	—	—	—	—	—	8,26	16,6	5,0	25,0	24,80	6,27	0,40	15	—	—	—	—	—
	110—130	76,65	2,63	—	—	—	—	—	16,0	2,0	25,0	46,60	4,84	1,47	3,3	—	—	—	—	—
31А	0—5	—	3,64	0,017	—	—	—	—	2,11	2,0	12,5	—	1,81	1,77	1,02	10,95	0,9	—	—	—
36	0—26	72,21	3,27	0,083	—	—	—	7,78	5,2	2,0	25,0	4,00	0,82	0,32	2,5	12,07	0,8	—	6,94	77,2
	110—130	62,00	2,72	—	—	—	—	8,04	9,28	1,51	25,0	11,37	1,65	0,44	3,7	—	—	—	—	—
37	0—5	79,42	3,71	2,39	5,04	0,47	—	8,16	6,96	2,5	20,0	3,78	0,82	0,32	2,5	13,55	0,76	0	7,35	71,0
	0—20	77,23	3,71	—	—	—	—	8,16	8,4	1,8	25,0	7,52	19,2	0,40	33,0	—	—	—	—	—
37	30—52	72,91	4,30	0,22	6,02	0,04	—	8,10	7,52	1,66	25,0	12,33	8,14	1,10	7,4	—	—	—	—	—
37Б	0—2	—	3,54	—	—	—	—	—	4,92	1,66	—	—	3,41	1,60	2,1	11,40	1,68	—	—	—
39А	0—5	70,63	3,12	0,02	—	—	—	7,88	4,36	2,20	12,5	3,08	0,49	0,5	1,0	10,61	—	0,2	—	—
	25—45	74,69	—	—	—	—	—	7,96	10,16	3,12	12,5	19,83	Сл	0,41	—	—	—	—	—	—
	100—120	70,83	—	—	—	—	—	7,88	14,24	2,50	14,1	22,00	—	—	—	—	—	—	—	—
40А	0—5	60,75	2,14	0,023	3,58	0,006	—	8,09	2,72	0,71	18,7	2,20	0	1,30	—	7,76	4,71	0	—	

41	0—5	79,26	2,94	0,03	2,54	0,011	—	7,95	4,4	1,81	18,8	3,50	1,7	—	—	11,04	0,65	0	7,07	52,7
42	0—5	—	4,45	0,046	4,33	0,01	12,38	7,94	3,2	1,42	22,5	3,60	3,74	1,45	2,5	12,57	0,10	0,36	7,14	109
43	0—5	80,73	4,22	—	—	—	—	7,86	2,44	0,71	1,25	4,70	2,20	0,40	—	12,56	0,61	0	7,02	80
42	10—32	72,77	—	—	—	—	—	7,87	3,60	1,25	2,50	2,58	—	1,33	—	—	—	—	—	—
43	40—60	46,21	—	—	—	—	—	7,82	2,56	0,50	3,12	4,80	—	1,70	—	—	—	—	—	—
44*B*	0—20	58,30	2,75	0,020	1,85	0,010	—	7,56	3,44	1,21	25,10	2,58	0,33	0,36	0,90	—	—	—	—	—
	85—100	56,80	—	—	—	—	—	—	2,96	0,31	47,00	11,75	—	—	—	—	—	—	—	—
29	0—2	75,42	3,66	0,08	—	—	10,81	8,07	4,0	1,66	15,0	3,5	0,50	1,8	0,3	10,90	0,20	0	7,08	83,3
30	0—5	67,58	3,63	0,04	4,06	0,009	—	7,93	4,72	3,33	13,0	4,8	—	—	—	11,20	—	0	7,02	66,7
49	0—10	79,14	3,50	0,038	3,66	0,010	11,15	7,16	2,50	0,80	17,00	13,00	6,00	0,80	7,50	12,05	1,24	—	7,30	38,4
	10—20	75,11	4,22	—	—	—	11,55	8,05	2,88	1,20	15,00	10,00	0,00	—	—	—	—	—	—	—
	50—70	66,31	3,10	—	—	—	11,15	8,05	4,52	1,30	15,00	15,00	—	—	—	—	—	—	—	—
	90—110	67,85	4,10	—	—	—	11,28	8,16	6,16	0,80	13,00	10,00	—	—	—	—	—	—	—	—
55	0—8	80,44	4,07	0,038	4,33	0,010	13,41	7,36	6,58	1,00	17,51	5,00	—	—	—	12,99	0,26	—	7,60	23,1
	8—25	81,02	—	—	—	—	13,41	8,04	10,68	2,00	25,00	12,50	—	—	—	—	—	—	—	—
	35—50	77,31	3,79	—	5,20	—	12,94	8,16	15,06	2,90	35,00	27,50	—	—	—	—	—	—	—	—
	65—80	76,47	6,34	—	5,04	—	13,26	8,15	16,24	2,90	35,00	27,50	—	—	—	—	—	—	—	—
	100—113	70,27	4,37	—	5,20	—	13,26	8,15	—	3,10	45,00	45,00	—	—	—	8	—	—	—	—
61	0—20	17,58	0,36	0,010	2,99	0,003	10,88	7,26	1,18	0,23	9,30	—	—	—	—	8,50	—	—	7,78	—
	24—38	33,58	0,26	—	1,42	—	11,67	7,86	2,38	0,20	8,70	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	38—65	39,96	0,33	—	—	—	10,35	8,17	3,08	0,15	6,20	—	—	—	—	—	—	—	—	—
62	0—2	—	3,99	0,180	4,42	0,040	16,00	8,15	4,4	2,00	15,00	3,00	17,00	2,50	6,80	17,39	3,0	—	7,63	25,0
69	0—2	70,61	4,86	0,046	3,83	0,010	10,07	7,88	1,92	0,75	—	1,50	1,22	2,60	0,46	10,10	0,16	—	6,98	86,6
71	0—2	75,83	2,78	0,054	5,11	0,010	10,39	8,08	5,36	5,00	16,25	4,16	6,05	2,66	2,20	10,46	0,27	—	—	—
80	0—2	—	5,48	0,025	—	—	19,56	7,88	3,84	2,25	16,25	3,00	0,00	2,00	—	22,0	3,35	—	7,66	30,9
85	0—2	58,61	1,29	0,023	1,46	0,015	—	7,42	1,92	0,90	8,75	5,00	—	—	—	10,32	1,17	—	—	64,2
86	0—2	76,20	—	—	—	—	10,82	8,08	5,6	5,25	—	4,00	0,77	—	—	11,60	—	—	7,03	71,7
86*A*	0—2	—	2,15	0,030	2,68	0,010	—	7,88	2,08	1,45	3,00	1,75	—	2,00	—	—	—	—	—	—
88	0—2	—	5,99	0,023	3,19	0,007	20,86	7,91	4,08	1,00	17,50	3,50	—	0,70	—	17,03	4,08	—	7,40	22,7
183*A*	0—5	—	4,04	—	—	—	—	7,57	4,75	4,00	15,00	3,83	4,50	0,53	8,40	11,64	—	—	—	—
	20—40	75,36	3,75	—	—	—	—	8,27	15,0	4,00	—	14,08	3,30	0,94	3,50	—	—	—	—	—
	90—110	68,18	—	—	—	—	—	—	19,44	3,84	25,00	39,83	—	—	—	—	—	—	—	—

ТАБЛИЦА 2

Химический состав грунтовых растворов и донных осадков Балтийского моря, отобранных на одних и тех же станциях из одного и того же слоя (0—5 см) в разные годы, а также состав придонной воды на этих станциях

Станция	Дата	Осадок					Грунтовый раствор									Придонная вода							
		влажность	$C_{орг}$	Mn	Fe	Mn/Fe	S, ‰	pH	Alk, мг-экв/л	P	Si	N—NH_3	Mn	Fe	Mn/Fe	S, ‰	O_2	H_2S	pH	Alk, мг-экв/л	P	Si	Mn, мкг/л
		%					мг/л									мл/л					мг/мл		
29	9.VIII 1963	75,42	3,66	0,08	—	—	10,81	8,07	4,00	1,66	15,00	3,50	0,50	1,8	0,27	10,90	0,20	0	7,08	1,76	83,3	1520	36,3
30	15.VIII 1961	67,58	3,63	0,04	4,06	0,01	—	7,93	4,72	3,33	13,00	4,80	—	—	—	11,20	—	0	7,02	1,72	66,7	715	43,0
31	16.VIII 1961	74,10	2,94	0,52	4,93	0,10	—	8,30	9,76	2,00	25,00	4,40	20,00	—	—	12,88	0,93	0	7,35	—	39,7	440	—
	13.VII 1964	76,75	—	—	—	—	—	8,30	6,56	3,30	25,00	4,00	20,00	0,66	30,00	12,43	0,20	0	7,01	1,81	109,0	1850	> 100,0
37	18.VIII 1961	79,42	3,71	2,39	5,04	0,40	—	8,30	6,96	2,50	20,00	3,78	0,82	0,32	2,50	13,55	0,76	0	7,35	1,77	71,0	549	—
	13.VIII 1963	83,13	4,20	2,84	5,64	0,50	—	8,18	4,32	2,50	18,75	2,50	17,00	6,60	2,60	12,74	0,02	0,36	7,01	1,90	288,0	1250	182,5
38	17.VIII 1961	76,90	3,80	0,55	—	—	—	8,30	8,80	3,00	25,00	3,20	—	—	—	13,10	1,78	—	7,00	—	87,3	—	—
42	13.VIII 1963	81,20	4,10	0,57	6,37	0,10	14,45	8,25	9,04	5,00	35,00	4,00	14,70	3,40	4,20	12,70	0,02	—	7,19	—	162,8	—	924,0
	14.VIII 1963	—	4,45	0,046	4,33	0,01	12,38	7,94	3,20	1,42	22,5	3,60	3,74	1,45	2,5	12,57	0,10	0,36	7,14	—	109,0	—	—
43	15.VII 1962	80,73	4,22	—	—	—	—	8,00	2,44	0,71	12,25	5,70	2,20	0,40	5,50	12,56	0,01	—	7,02	—	80,0	695	—
	14.VIII 1963	—	—	0,15	—	—	12,38	8,10	4,60	3,33	17,50	5,00	5,00	2,20	2,20	12,41	0,02	0,37	7,16	—	151,9	1350	—
55	15.VIII 1955	80,44	4,07	0,038	4,33	0,09	13,41	7,36	6,58	1,00	17,50	10,00	—	—	—	12,93	0,26	—	7,60	—	23,1	472	—
	17.VIII 1963	—	—	0,038	—	—	11,40	8,10	9,12	5,00	16,00	4,54	1,70	1,80	0,90	10,81	0,17	0	7,03	—	124,0	1450	—

ТАБЛИЦА 3

Средние содержания биогенных элементов (*мг/л*) в грунтовых растворах Балтийского моря

Тип осадка	Осадок		Грунтовый раствор											
	натуральная влажность, %		$C_{орг}$, %		pH		P		Si		$N-NH_3$		*Alk*, *мг-экв/л*	
	пределы значений	среднее	пределы значений	среднее	пределы значений	среднее	пределы значений	среднее	пределы значений	среднее	пределы значений	среднее	пределы значений	среднее
Илистый песок	39—53	46	0,17—0,57	0,37	7,66—7,96	7,80	0,05—0,45	0,25	3,0—12,0	7,5	—	—	—	—
Песчанистый ил	17—58	45	0,36—2,00	1,60	7,26—8,09	7,72	0,23—1,21	0,89	9,0—25,0	15,9	1,75—2,58	1,97	1,18—3,44	1,97
Ил	70—79	74	2,0—5,99	3,70	7,16—8,30	7,80	0,80—4,00	2,05	13,0—22,5	17,0	3,00—4,00	3,50	2,11—5,68	4,11
Глинистый ил	68—83	76	2,0—5,48	3,79	7,30—8,40	8,00	2,00—4,50	3,25	13,0—31,0	20,0	1,50—4,40	3,59	1,90—8,00	6,25

ТАБЛИЦА 4

Среднее содержание биогенных элементов в грунтовых растворах верхнего слоя тонкодисперсных осадков и придонной воды Балтийского и Азовского морей

Море	Осадок	Грунтовый раствор					Придонная вода					
	$C_{орг}$, %	pH	*Alk*, *мг-экв/л*	P	Si	$N-NH_3$	O_2, %	pH	*Alk*, *мг-экв/л*	P	Si	$N-NH_3$
				мг/л						*мг/м³*		
Балтийское	3,75	8,11	5,65	2,75	19,80	3,56	4,43	7,02	1,72	87,00	1000	—
Азовское	2,11	7,70	8,16	0,36	9,19	5,66	—	8,43	2,77	6,26	620	205

содержание фосфатов как в грунтовом растворе, так и в придонной воде Азовского моря значительно ниже, чем в Балтийском море.

Такое явление, по всей вероятности, объясняется тем, что органическое вещество осадков Азовского моря является более лабильным (Горшкова, 1955*а*), чем органическое вещество Балтийского моря, обогащенное в значительной степени малоподвижными гуминовыми веществами. В силу этого растворимых биогенных элементов, обогащенных азотом, в грунтовый раствор переходит больше в Азовском море, чем в Балтийском.

Количество фосфатов в грунтовых растворах и в придонной воде значительно больше в Балтийском море, чем в Азовском, так как в придонном слое воды глубоководных впадин Балтийского моря часто возникает недостаток кислорода вследствие большого содержания органического вещества в осадках и слабой вертикальной циркуляции вод. Особенно сильное снижение содержания кислорода происходит при появлении свободного сероводорода в придонном слое воды (см. табл. 2). При этом увеличивается содержание фосфора и марганца как в придонном слое воды, так и в грунтовом растворе. В Азовском море в весенний период в грунтовом растворе верхнего слоя осадков содержание фосфатов обычно снижалось прежде до нуля, но в конце лета вновь поднималось в грунтовом растворе до 1,5 *мг* Р/*л*, а в придонной воде — до 27 *мг* Р/*м*^{3} (Горшкова, 1955*б*).

Так как грунтовые растворы Балтийского моря были получены из колонок длиной 1,5 *м*, то проследить изменение химического состава грунтовых растворов удалось только в сравнительно незначительном слое осадков.

Исследованный материал показал, что в современных осадках содержание влажности в натуральном грунте находится в прямой зависимости от механического состава осадков, их возраста, содержания органического вещества и глубины залегания в толще осадков. Как правило, влажность понижается с глубиной залегания и с уменьшением содержания органического вещества. Количество биогенных элементов (фосфор, кремний, азот аммиачный), щелочность и pH в грунтовых растворах с увеличением глубины залегания в толще осадков обычно повышаются, так как разложение органического вещества происходит и в нижних слоях, а отдача в водную среду здесь более затруднена, чем из верхних слоев отложений.

Помимо упомянутых выше элементов в грунтовых растворах нами определялись марганец и железо. Содержание марганца колебалось от 0 до 20 *мг/л*. Повышенные количества марганца как в грунтовых растворах, так и в осадках были обнаружены на ст. 31, 37, 38 и 62, т. е. в Готландской и Борнхольмской впадинах. Железа в грунтовом растворе, как правило, значительно меньше, чем марганца, так как большая часть его в восстановительных условиях переходит в осадок в виде водного сульфида — гидротроилита, а в окислительных — в виде гидрата окиси.

РИЖСКИЙ ЗАЛИВ

27 проб из Рижского залива были собраны на судах «Маарбе» и «Ирбене» в 1960—1963 гг. на 16 станциях (рис. 2). Результаты их анализа приведены в табл. 5.

Как показали проведенные нами ранее исследования осадков Рижского залива (Горшкова, 1961), сюда вносится большое количество марганца и железа впадающими реками, особенно Даугавой (Коновалов, 1959) и Лиелупой. В то же время все современные тонкозернистые осадки содержат значительное количество органического вещества. В связи с этим накопление окислов марганца и железа, окрашивающих осадки в коричневый цвет, происходит в очень незначительном слое осадков (не больше 2—3 *см*). В нижних слоях, вследствие восстановительных условий, железо содержится главным образом в виде водносернистых соединений, отчего осадок принимает черный цвет. Большая часть марганца переходит в закисные фор-

мы, растворимые в воде, которые частично поднимаются в верхние слои, где снова окисляются и снова выпадают в осадок. Зная химический состав осадков Рижского залива, мы старались провести исследование грунтовых растворов в различных типах осадков и проследить их изменение по вертикали.

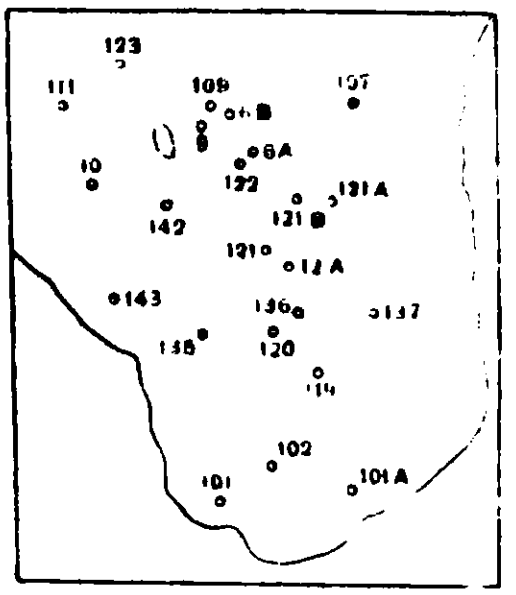


Рис. 2. Расположение станций в Рижском заливе, на которых исследованы грунтовые растворы

Типичным представителем осадков, обогащенных марганцем и железо-марганцевыми конкрециями, является осадок, взятый на ст. 107. Он состоит по вертикали из следующих слоев: 3 *см* корпчневого песчанистого ила с большим количеством железо-марганцевых конкреций, затем ниже — 5 *см* серого песчанистого ила и еще ниже — 2 *см* глины. Осадок отличается небольшим процентом натуральной влажности. А сравнительно малое содержание органического вещества (1,20% $C_{орг}$) определяет и сравнительно низкое содержание биогенных элементов. Высокое содержание кислорода в придонном слое воды приводит к образованию высших нерастворимых окислов марганца и железа в осадке, о чем свидетельствует цвет осадка и малое содержание марганца и железа в грунтовом растворе.

На ст. 119 довольно значительный слой составляет коричневый тонкозернистый осадок. Это хорошо согласуется с большим содержанием кислорода в придонной воде. Нижние слои осадка этой станции окрашены в черный цвет, обусловленный большим содержанием органического вещества и сернистого железа. В связи с этим содержание биогенных элементов здесь значительно выше, чем на ст. 107. Содержание марганца в грунтовом растворе достигает 18 *мг/л*, что объясняется частичным восстановлением его и переходом в растворимое состояние. На ст. 6*A*, 6*B*, 9, 120, 121*A*, 122, 135 и 137 верхний слой толщиной от 2 *мм* до 1 *см* представлен светло-коричневым глинистым илом, подостланным черным глинистым илом. Количество кислорода в придонном слое здесь значительно понижено по сравнению с предыдущими станциями. Количество марганца в грунтовом растворе обратно пропорционально толщине коричневого слоя и интенсивности его окраски. В подстилающих черных осадках количество марганца ниже, чем в верхних слоях, а в грунтовых растворах наибольшее количество марганца содержится в слоях, непосредственно прилегающих к коричневому слою. Это свидетельствует о большой способности марганца переходить в закисные формы, растворимые в воде в восстановительных условиях, складывающихся в осадках.

Количество биогенных элементов в грунтовых растворах Рижского залива, так же как и в собственно Балтийском море, увеличивается с глубиной залегания в толще осадков (см. ст. 9, 12*A*, 120, 121*B* и 122 в табл. 5). Грунтовые растворы ледниковых осадков, как правило, биогенных элементов содержат меньше.

Помимо анализов, проведенных на борту судна, исследовались также грунтовые растворы из осадков, хранившихся в закрытых банках два месяца после их взятия. В них было определено содержание марганца, железа и щелочности.

Для анализа были взяты верхние слои осадков, в натуральных условиях окрашенные в коричневый цвет. Через 2 месяца хранения эти осадки имели темно-серую или черную окраску. Во всех растворах, полученных из хранившихся осадков, отмечалась очень большая величина щелочности, что обусловлено значительным содержанием органического вещества в осадках с последующим его разложением.

ТАБЛИЦА 5

Химический состав грунтовых растворов, донных осадков и придонных вод Рижского залива

Станция	Дата	Глубина, м	Слой, см	Тип осадка	Осадок: влажность, %	Осадок: $C_{орг}$, %	Осадок: Mn, %	Осадок: Fe, %	Осадок: Mn/Fe	Грунтовый раствор: S, ‰	pH	Alk, мэ-экв/л	P, мг/л	Si, мг/л	N–NH₃, мг/л	Mn, мг/л	Fe, мг/л	Mn/Fe	Придонная вода: S, ‰	O_2, мл/л	pH
6А	27.VII 1963	42	0—0,5	Коричневый глинистый ил	78,0	3,93	0,15	5,57	0,027	6,82	7,73	4,88	0,15	16,2	5,0	—	—	—	6,82	2,85	—
6Б	27.VII 1963	46	0—1	Коричневый глинистый ил	79,4	3,57	0,24	5,85	0,041	6,60	7,73	3,20	0,25	20,0	1,2	17,00	1,22	14,0	6,60	5,51	—
9	28.VII 1963	46	0—3	Коричневый глинистый ил	76,0	3,57	0,17	5,25	0,032	6,62	8,01	3,16	0,15	18,7	0,9	—	—	—	—	—	—
			3—31	Черный глинистый ил	68,0	—	—	—	—	—	8,23	10,76	1,33	25,0	10,0	4,00	1,50	2,6	—	—	—
			40—12		71,0	—	—	—	—	—	8,33	15,20	2,50	33,3	15,6	3,70	1,20	3,0	—	—	—
10	31.VII 1963	42	8—37	Розовый глинистый ил	68,0	—	—	—	—	—	8,23	—	0,83	15,6	5,5	0,00	2,00	—	—	—	—
12А	31.VII 1963	54	4—27	Черный глинистый ил	77,0	3,66	0,06	5,62	0,010	6,53	8,23	10,72	4,50	35,7	11,1	5,50	2,00	2,7	6,53	5,14	—
			50—72		73,0	—	—	—	—	—	8,23	13,60	3,33	38,7	14,3	—	—	—	—	2,85	—
107	27.VII 1960	30	0—3	Коричневый песчанистый ил с железо-марганцевыми конкрециями	52,63	1,20	1,60	3,94	0,400	6,22	7,73	2,04	0,04	5,0	1,5	0,0	0,05	—	6,28	7,22	7,85
109	3.VIII 1962	45	0—3		—	3,57	0,14	4,66	0,030	—	—	—	0,12	—	—	10,13	1,33	7,6	6,13	2,74	7,30
111	23.VIII 1960	39	0—2	Коричневый песчанистый ил	52,5	1,41	0,13	2,45	0,053	6,47	7,77	2,20	0,20	7,1	3,0	4,32	0,32	13,0	6,44	—	7,90
			5—45	Розовая глина	50,8	0,44	0,08	5,02	0,015	—	7,87	—	—	5,0	6,5	—	0,32	—	—	—	—
			55—85		45,7	0,38	0,05	5,17	0,008	—	8,05	2,60	—	8,7	7,5	2,74	0,32	8,5	—	—	—
119	3.VIII 1962	45	0—3	Коричневый ил	—	3,42	0,10	5,95	0,017	—	—	8,00	0,11	13,8	4,0	18,00	0,20	90,0	6,13	7,84	—
120	22.VII 1960	44	0—3	Коричневый ил	82,8	3,94	0,09	5,12	0,017	6,47	7,32	2,17	0,37	5,0	4,0	2,74	0,32	8,5	6,58	4,68	7,34
			5—40	Черный ил	73,5	3,08	0,09	5,31	0,017	6,22	8,04	8,72	1,78	20,0	10,0	3,96	0,0	—	—	—	—
			100—131		74,6	3,43	0,10	5,30	0,017	6,22	8,22	13,60	1,78	18,2	20,0	1,70	0,0	—	—	—	—
121	26.VIII 1961	56	0—5	Коричнево-серый глинистый ил	78,3	3,66	0,07	4,89	0,014	—	—	5,44	—	—	—	11,00	—	—	6,19	4,76	7,40
121А	4.VIII 1962	46	0—30	Черный глинистый ил	74,3	2,38	—	—	—	—	8,11	11,12	4,50	35,5	10,0	6,14	0,88	7,0	6,38	5,84	—
121Б	4.VIII 1962	46	30—60	Черный глинистый ил	72,8	—	—	—	—	—	8,11	14,96	4,80	35,5	13,1	8,46	2,28	3,7	—	—	—
122	24.VII 1960	55	0—2	Коричнево-серый глинистый ил	78,8	3,93	0,09	5,40	0,016	6,62	7,77	3,08	0,44	13,0	3,3	5,32	0,17	3,1	6,65	2,67	7,09
			5—40		76,1	2,95	0,13	5,54	0,023	6,62	7,95	11,60	2,17	13,0	10,0	4,75	0,04	16,0	—	—	—
			105—145	Черный глинистый ил	71,8	3,26	0,09	5,30	0,017	6,22	7,95	20,64	1,78	20,0	13,0	—	—	—	—	—	—
135	3.VIII 1962	44	0—2	Коричневый глинистый ил	—	3,58	0,08	4,63	0,017	—	7,90	5,00	0,30	5,0	5,0	5,89	1,10	5,3	6,19	5,60	7,20
137	3.VIII 1962	42	0—2	Коричневый глинистый ил	—	4,00	0,11	3,92	0,030	—	7,88	5,76	0,11	15,1	4,8	—	—	—	6,20	3,78	7,40

ТАБЛИЦА 6

Химический состав грунтовых растворов и осадков Рижского залива после двухмесячного хранения осадков в лабораторных условиях

Станция	Дата отбора проб, август 1962 г.	Глубина, м	Слой, см	Осадок				Грунтовый раствор			
				$C_{орг}$	Mn	Fe	Mn/Fe	Alk, мг-экв/л	Mn	Fe	Mn/Fe
				%					мг/л		
101А	2	30	0—5	2,85	0,06	1,36	0,04	15,40	13,40	1,23	10,9
102	2	39	0—3	—	0,07	3,34	0,02	8,36	17,83	4,57	3,9
107	5	30	0—3	—	—	—	—	—	21,42	—	—
111	5	36	0—3	—	—	—	—	—	17,11	2,00	8,6
120	3	42	0—1,5	3,94	0,05	5,12	0,01	7,80	19,13	2,66	7,2
121А	4	42	70—80	—	—	—	—	1,24	11,82	1,77	6,6
122	4	55	0—2	—	—	—	—	—	30,00	1,00	16,9
123	5	41	0—1	—	0,07	3,37	0,02	6,48	14,34	1,00	14,3
135	3	44	0—2	3,58	0,08	4,63	0,02	—	9,57	—	—
136	3	46	0—3	—	0,05	4,45	0,01	10,80	26,94	1,23	20,9
142	4	42	0—3	3,05	0,77	3,74	0,20	17,48	38,82	1,06	36,6
143	4	40	0—3	2,08	0,10	4,13	0,02	12,80	15,52	0,80	19,4

Содержание марганца в этих растворах так же значительно повышено по сравнению с растворами, полученными в момент взятия осадка со дна моря. Это еще раз свидетельствует о большой способности марганца переходить в растворимые закисные формы в восстановительных условиях. Количество железа в грунтовых растворах в восстановительных условиях остается по-прежнему небольшим, так как закисные сернистые соединения железа выпадают в осадок при очень низком pH (Николаев, Ефимова, 1963).

Выводы

1. Содержание биогенных элементов в грунтовых растворах Балтийского моря и Рижского залива находится в прямой зависимости от количества органического вещества в осадках, что отмечалось ранее и для других морей (Бруевич, Виноградова, 1940; Зайцева, 1954; Emery, Rittenberg, 1952).

2. По мере увеличения глубины залегания осадка в осадочной толще происходит повышение содержания биогенных элементов в грунтовых растворах, так как органическое вещество продолжает разлагаться в толще осадков и освобождать биогенные элементы.

3. В силу различного качественного состава органического вещества осадков в различных водоемах разный химический состав имеют и грунтовые растворы. Примером такого различия могут служить грунтовые растворы Балтийского и Азовского морей.

4. Обогащение грунтовых растворов марганцем, как правило, происходит при восстановительных условиях в воде и грунте, так как при этих условиях он переходит в закисные формы, растворимые в воде.

5. Железо в грунтовых растворах накапливается в небольших количествах, так как в окислительных условиях оно выпадает в виде окислов, а в восстановительных — в виде сернистого железа.

ЛИТЕРАТУРА

Бруевич С. В. 1944. Некоторые методы химического исследования грунтов и грунтовых растворов моря.— Труды ГОИН, серия Б, вып. 7.

Бруевич С. В., Виноградова Е. Г. 1940. Биогенные элементы грунтовых растворов северного, среднего и южного Каспия.— Докл. АН СССР, т. 27, № 6.

Горшкова Т. И. 1955*а*. Органическое вещество осадков Азовского моря и Таганрогского залива.— Труды ВНИРО, т. 31.
Горшкова Т. И. 1955*б*. Химический состав грунтовых растворов Азовского моря и Таганрогского залива. Там же.
Горшкова Т. И. 1957. Химический состав грунтовых растворов Балтийского моря.— Докл. АН СССР, т. 113, № 4.
Горшкова Т. И. 1958. О характере донных отложений Курского залива.— Информ. сб. ВНИРО, № 3. М., «Рыбное хозяйство».
Горшкова Т. И. 1960. Осадки Балтийского моря.— Труды ВНИРО, т. 42.
Горшкова Т. И. 1961. Осадки Рижского залива.— Труды Ин-та рыбного хозяйства СНХ Латвийской ССР, т. 3. Рига, Изд-во АН Латв.ССР.
Горшкова Т. И. 1962. Органическое вещество осадков Балтийского моря.— Труды ВНИРО, т. 46.
Зайцева Е. Д. 1954. Биогенные элементы в грунтовых растворах донных осадков Берингова моря.— Докл. АН СССР, т. 98, № 6.
Коновалов Г. С. 1959. Вынос микроэлементов главнейшими реками СССР.— Докл. АН СССР, т. 129, № 4.
Николаев Д. С., Ефимова Е. И. 1963. К вопросу определения возраста железо-марганцевых конкреций Индийского и Тихого океанов.— Геохимия, № 7.
Соскин И. М., Черновская Е. Н. 1961. Общая характеристика изменений гидрологических и гидрохимических условий Балтийского моря за последнее десятилетие.— Океанология, т. 1, вып. 3.
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, No. 5.
Kullenberg B. 1952. On the salinity of the water contained in marine sediments.— Medd. Oceanogr. Inst., Göteboerg, No. 21.
Kullenberg B. 1954. On the presence of sea water in the Baltic Ice-Lake.— Tellus, v. 6, No. 3.
Sauramo M. 1934. Zur Spätquartären Geschichte der Ostsee.— Soc. Geol. de Finlande, No. 8.

А. Е. АНТОНОВ

НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГИДРОХИМИЧЕСКОГО РЕЖИМА ГЛУБОКОВОДНЫХ РАЙОНОВ БАЛТИЙСКОГО МОРЯ

БалтНИИРХ

Гидрохимические исследования Балтийского моря проводятся давно. Однако в первой половине XX в. эти исследования были недостаточно систематическими и характеризовались небольшим объемом наблюдений вообще и весьма скудными сборами материалов по биогенным веществам, в частности.

Начиная с 50-х годов в Балтийском море проводятся регулярные гидрохимические исследования по разнообразной программе. Систематические наблюдения на постоянной сети станций, охватившей практически все Балтийское море, способствовали расширению и углублению знаний о гидрохимическом режиме этого водоема.

В настоящем сообщении приводятся результаты дальнейших исследований закономерностей межгодовой и многолетней изменчивости гидрохимических условий в открытой части Балтийского моря. Предпринята попытка установить связи между гидрологическими и гидрохимическими характеристиками бассейна, которые могут в дальнейшем лечь в основу долгосрочных прогнозов гидрохимических условий Балтийского моря. В работе использованы данные по нитритам, фосфатам и растворенному кислороду, собранные на научно-исследовательских судах АтлантНИРО, БалтНИИРХ и Ленинградского отделения ГОИН во время сезонных съемок в 1955, 1957—1965 гг., а также материалы иностранных исследований в 1935—1938 и 1947—1959 гг. (Miozis, 1940; Glowinska, 1963).

Известно, что придонные и глубинные слои глубоководных районов Балтийского моря характеризуются относительной стабильностью режима. Изменения гидрологических и гидрохимических условий в зоне этих вод обусловливаются в основном горизонтальными перемещениями водных масс под влиянием эпизодических притоков соленых североморских вод. Наличие больших вертикальных градиентов плотности на границе поверхностных балтийских и придонных североморских вод способствует образованию кажущейся почти абсолютной изолированности процессов, происходящих в этих двух различных водных массах. Тем не менее в ряде работ (Дитрих, Калле, 1961; Черновская и др., 1965; Антонов, Руднева, 1966) указывается, что глубинные воды, обогащенные биогенными солями, эпизодически и даже ежегодно (Федосов, Зайцев, 1962) выходят в верхний, фотический слой моря. Механизм этих процессов пока еще мало изучен, поэтому бесспорный интерес представляют дальнейшие исследования закономерностей гидрологических и гидрохимических процессов, происходящих в толще Балтийского моря под влиянием подтоков «свежих» североморских вод.

Наши исследования (Антонов, 1964; Ауниньш, 1965) показали, что приток «свежих» североморских вод в Балтийское море наиболее полно фиксируется глубиной залегания границы между балтийскими и североморскими водами и динамикой изогалины 10‰ в глубоководных районах моря. Глубина залегания изогалины 10‰ принимается нами как показа-

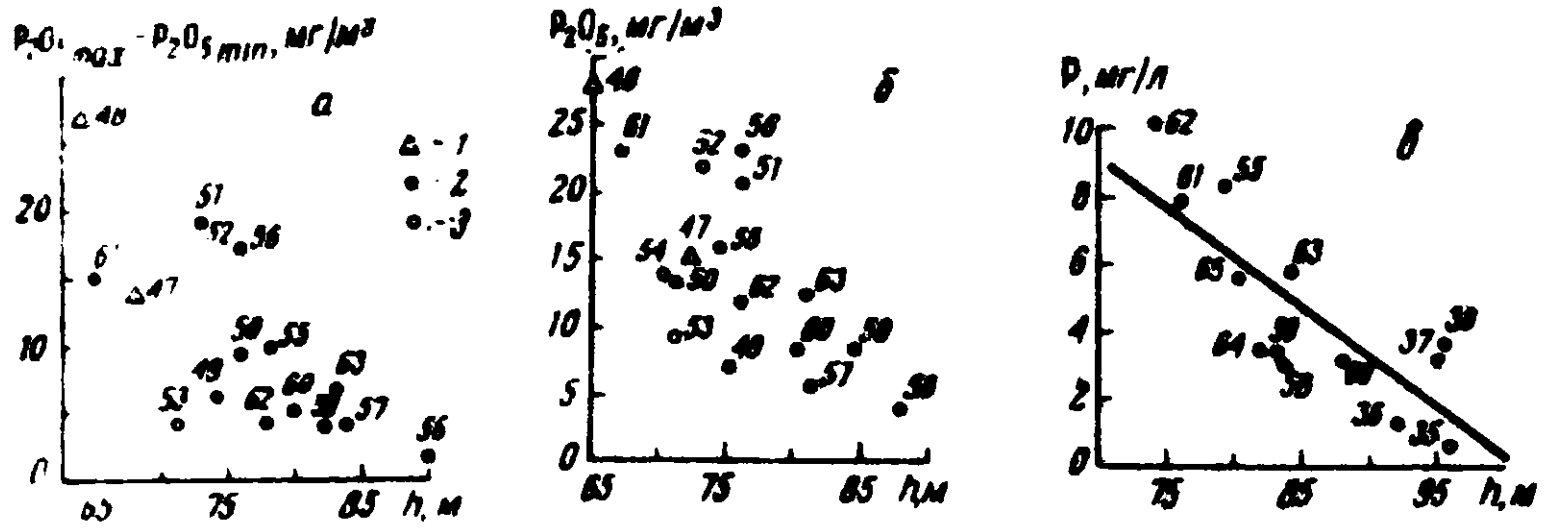


Рис. 1. Связь между содержанием фосфатов в поверхностном слое Балтийского моря и поступлением североморских вод в глубинные слои моря в районах Гданьской (*а* и *б*) и Готландской (*в*) впадин, определяемом по глубине залегания (*h*) изогалины 10‰

Число наблюдений в году: *1* — ⩾ 6; *2* — 4 ÷ 5; *3* — 3

Цифры при значках — годы измерения (текущее столетие)

тель соленых североморских вод, расположенных в придонных слоях глубоководных впадин Балтийского моря. Каждый новый подток соленых североморских вод вызывает определенное поднятие изогалины 10‰. Чем больше поступило в Балтийское море «свежих» североморских вод, тем ближе к его поверхности поднимается эта изогалина, и, наоборот, чем длительнее стагнация придонных вод, тем глубже залегает граница между поверхностной и придонной водными массами.

Размах этих колебаний довольно значителен. Например, в Гданьской впадине после интенсивного поступления соленых вод (из Каттегата) в 1948, 1953, 1954 и 1961 гг. среднегодовая глубина залегания изогалины 10‰ составляла 64—68 *м*, а в годы 1906, 1957 и 1958 — после длительной стагнации вод — 90, 84, 90 *м*, соответственно. Еще бóльшая разница наблюдается в сезонном расположении этой изогалины. Наиболее близко к поверхности (60 *м*) в годы глубоководных наблюдений она располагалась в этом районе зимой 1948 г., весной и летом 1961 г., т. е. сразу же после подтока свежих североморских вод. Самое глубокое залегание ее (97 *м*) было отмечено зимой и осенью 1958 г., когда наблюдался кульминационный период стагнации придонных вод за все время, начиная с 50-х годов. Существенны изменения глубины залегания изогалины 10‰ и в других районах Балтийского моря. В частности, в Готландской впадине в отдельные сезоны 1961 и 1965 гг. она залегала на глубине 68—69 *м*, а в 1932, 1933 и 1937 гг.— на глубине 107—119 *м*.

Естественно, что такая динамичность границы между различными водными массами, по-разному обогащенными питательными солями, должна каким-то образом сказаться на режиме биогенных веществ на различных глубинах моря. И действительно, сопоставление среднегодовых значений содержания солей фосфора в поверхностном 50-метровом слое моря со среднегодовой глубиной залегания изогалины 10‰ в центре Гданьской впадины выявило довольно тесную связь между этими характеристиками (рис. 1, *а* и *б*.). В частности, по данным за 1947—1963 гг., связь между разностью максимального и минимального среднегодового содержания солей фосфорной кислоты в слое 0—50 *м* и среднегодовой глубиной залегания этой изогалины (рис. 1, *а*) имеет коэффициент корреляции $-0{,}73 \pm 0{,}08$ при $n = 17$.

Связь между максимальным среднегодовым содержанием фосфорных солей в верхнем слое и положением изогалины 10‰ за те же 17 лет (рис. 1, *б*) характеризуется коэффициентом корреляции, равным $-0{,}68 \pm 0{,}08$ Однако эта связь значительно улучшается, если вместо среднегодовой глу-

бины залегания изогалины 10‰ взято ее среднее положение за осень предыдущего года и зиму, весну и лето года определения фосфатов (рис. 1, *б*). В этом случае величина коэффициента корреляции достигает $-0{,}74 \pm 0{,}07$. Такое возрастание коэффициента корреляции закономерно, так как положение границы между поверхностной и глубинной водами в конце года практически после окончания интенсивных вегетационных процессов существенно влияет на запасы фосфатов в поверхностной толще моря в будущем году. Во-первых, ее положение уже в предзимье может иногда фиксировать начало нового подтока североморских вод в данный район, обусловливающих вытеснение застойных глубинных вод, обогащенных питательными солями, в промежуточные слои моря. Кроме того, поднятие границы между этими водами к поверхности в осенний период создает благоприятные условия для обогащения поверхностных вод фосфатами за счет осенне-зимней конвекции, достигающей при этих условиях верхней кромки придонных вод.

Для района Готландской впадины также удалось обнаружить хорошую связь между глубиной залегания изогалины 10‰ и содержанием фосфатов (P) в поверхностном слое моря (0—20 *м*). Однако здесь поднятие изогалины 10‰ сказывается на обогащении поверхностных вод только на следующий год (рис. 1, *в*), что обусловлено наличием сравнительно больших глубин по сравнению с южной частью Балтийского моря.

Коэффициент корреляции в этом случае составил за 13 лет (1935—1938, 1955, 1957—1964 гг.) $-0{,}73 \pm 0{,}09$. При этом за 1935—1938 гг. имеются данные по фосфатам только за вторую половину лет. Коэффициент корреляции увеличился, когда при расчете среднегодового содержания фосфатов в эти годы содержание фосфатов за зимний период было учтено путем принятия в расчет данных за декабрь предыдущего года. В этом случае коэффициент корреляции составил $-0{,}80 \pm 0{,}06$ ($n = 13$).

Вскрытая закономерность уже в настоящее время может быть использована для составления опытных долгосрочных прогнозов содержания фосфатов в поверхностных водах Готландской впадины. Для этого можно использовать линейное уравнение вида $y = 29 - 0{,}29x$, где y — среднегодовое количество фосфатов (в *мг/м*^{3}) в поверхностном 20-метровом слое Готландской впадины в следующем году после оценки глубины залегания изогалины 10‰, x — среднегодовая глубина залегания изогалины 10‰ в центре Готландской впадины. График уравнения представлен на рис. 1, *в*.

Используя эту связь, можно было предполагать, что, например, в 1966 г. среднее количество фосфатов в слое 0—20 *м* в центре Готландской впадины на февраль, май, август и октябрь составит около 7 *мг* P/*м*^{3}.

Приведенные данные достаточно убедительно свидетельствуют о том, что насыщенность поверхностных вод Балтийского моря питательными солями и, в частности фосфатами, в значительной степени определяется динамикой слоя скачка солености или изогалины 10‰, которые хорошо отражают интенсивность притоков североморских вод. При этом эффект обогащения поверхностных вод солями фосфорной кислоты (за счет выталкивания с больших глубин застойных вод вновь влившимися солеными североморскими водами) в Гданьской впадине проявляется примерно через 3 месяца, а в Готландской впадине примерно через год и даже несколько более.

В монографии Е. Н. Черновской и др. (1965) имеются интересные данные по динамике зимних запасов фосфатов в деятельном, глубинном и придонном слоях Готландской впадины в 1959—1962 гг., хорошо иллюстрирующие процесс переноса фосфатов с глубинных горизонтов в поверхностные слои моря в течение одного года и подтверждающие найденные нами прогностические связи.

При попытке установить связь между среднегодовым содержанием фосфатов в поверхностном слое открытой части центральной Балтики и реч-

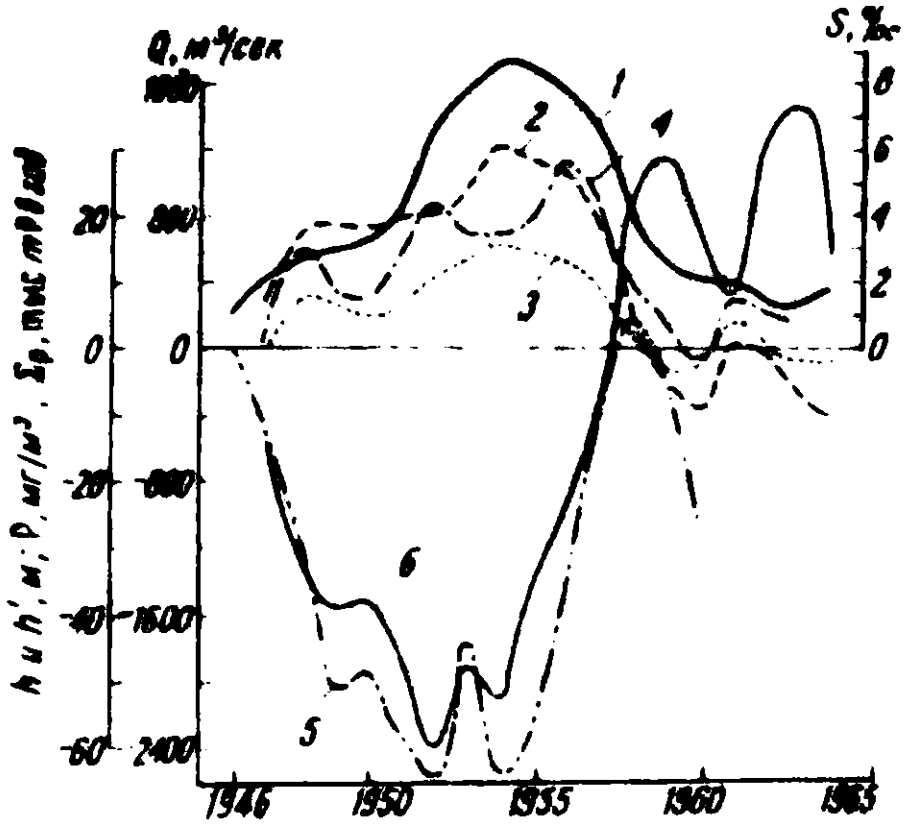


Рис. 2. Изменение интегральных сумм отклонений от нормы в период 1946—1965 гг.

1 — придонная соленость (*S*) в Борнхольмской впадине; *2* — глубина (*h*) залегания изогалины 10‰ в Гданьской впадине; *3* — средняя глубина (*h'*) залегания изогалины 10‰ в Гданьской, Борнхольмской и Готландской впадинах; *4* — максимальное среднегодовое содержание фосфора (*P*) в слое 0—50 м Гданьской впадины; *5* — среднегодовой вынос фосфатов (Σ_p) водами р. Даугавы; *6* — суммарный сток (*Q*) рек Невы, Нарвы, Даугавы и Немана

ным стоком никакой определенной связи обнаружить не удалось. Этот факт дает нам основание сделать вывод, что межгодовые изменения фосфатов в деятельном слое глубоководных районов Балтийского моря в основном обусловливаются проникновением глубинных вод в поверхностную зону моря. Основная часть биогенных веществ, выносимых реками, впадающими в Балтийское море, аккумулируется, по-видимому, водами заливов (Финского, Рижского, Ботнического, Курского, Вислинского, Гданьского и др.) и устьевых участков моря. В силу этого не наблюдается существенной разницы в обеспечении открытых районов Балтики питательными солями материкового стока в полноводные и маловодные годы.

Убедительным доказательством справедливости такого вывода могут служить, по нашему мнению, данные, помещенные на рис. 2. Они свидетельствуют о том, что обеспеченность поверхностных вод открытых участков Балтийского моря фосфатами определяется не столько биогенным стоком материковых вод, сколько выносом этих веществ в промежуточные и поверхностные слои моря с глубин под воздействием вновь вливающихся соленых североморских вод. В то время как в 1946—1954 гг. отчетливо проявлялась тенденция к снижению речного стока и, соответственно, уменьшению выноса биогенных веществ, в частности фосфатов, с материка в поверхностном слое открытых участков Балтики наблюдались высокие содержания фосфатов. И наоборот, в годы 1955—1960, характеризовавшиеся четкой тенденцией к повышению речного стока и повышенного сброса биогенных элементов в приустьевые участки моря и его заливы, в поверхностном слое открытых районов моря преобладало устойчивое низкое содержание фосфатов.

Сопоставление кривых интегральных сумм отклонений солености моря и глубины залегания изогалины 10‰, которые отражают интенсивность притока и объем североморских вод, поступивших в Балтийское море, с кривой интегральных сумм отклонений содержания фосфатов в поверхностном слое вод выявляет хорошо выраженное сходство в многолетних их изменениях. Подобная картина наблюдалась и в последующие годы (1961—1965), характеризовавшиеся частыми изменениями рассматриваемых гидрологических и гидрохимических характеристик.

Как было отмечено выше, данные, представленные на рис. 2, показывают, что обеспечение поверхностных слоев открытых участков Балтийского моря фосфатами зависит от интенсивности и частоты подтоков «свежих» североморских вод в придонные слои моря. Вновь влившиеся тяжелые североморские воды вытесняют с глубин «старые» застойные воды,

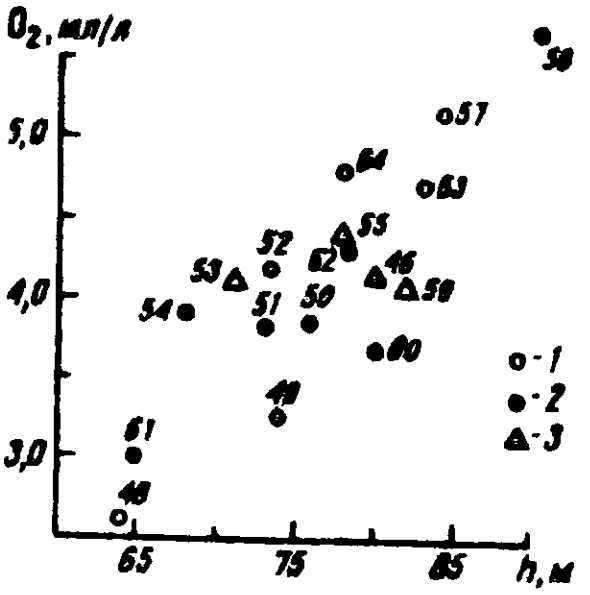


Рис. 3. Связь между среднегодовой глубиной (h) залегания изогалины 10‰ и среднегодовым содержанием растворенного кислорода на глубине 80 м в центре Гданьской впадины

Наблюдения: 1 — < 4; 2 — 4, 3 — > 4

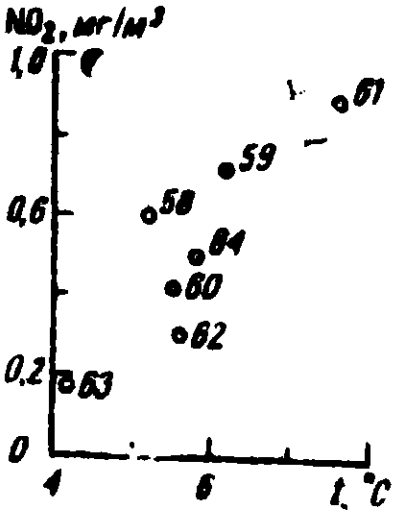


Рис. 4. Связь между средней температурой слоя 0—100 м в Борнхольмской и Гданьской впадинах и среднегодовым количеством нитритов в южной Балтике в вегетационный период

обогащенные питательными солями, и приближают «кладовую» биогенных веществ к поверхности моря. Это, бесспорно, является причиной улучшения снабжения деятельной зоны Балтийского моря питательными солями во время интенсивных подтоков североморских вод в это море.

И для Азовского моря, продуктивность вод которого в большой степени определяется речным стоком, межгодовые и даже мелкопериодные колебания водности рек не оказывают существенного влияния на содержание биогенных элементов этого моря. В диссертационной работе М. К. Спичака (1964) довольно убедительно показано решающее значение гидрометеорологических условий, в частности динамики вод, в межгодовой изменчивости продуктивности вод этого водоема.

Однако это предположение нельзя распространять в отношении влияния длительных многоводных и маловодных периодов на обогащенность вод Балтики биогенными веществами.

В данной работе не берется во внимание влияние интенсивности вегетационных процессов на содержание фосфатов в фотическом слое, имеющих, бесспорно, большое значение в определении общего содержания этого элемента в морской воде. Это предмет специальных исследований.

Известно, что перемещение «свежих» североморских водных масс в Балтийское море обусловливает также соответствующие изменения в распределении и динамике и других гидрохимических инградиентов, в частности растворенного кислорода.

Нам удалось установить хорошую зависимость между среднегодовым положением изогалины 10‰ и насыщенностью растворенным кислородом водных масс различных слоев. Наиболее тесная связь установлена между среднегодовым значением растворенного кислорода на горизонте 80 м в центре Гданьской впадины и глубиной залегания изогалины 10‰ в этом районе (рис. 3). Коэффициент корреляции для этой связи за 1946—1964 гг. равен $0{,}80 \pm 0{,}06$ ($n = 17$).

Более низкая степень связи между этими факторами отмечается для придонного горизонта ($r = -0{,}50$). Это объясняется, вероятно, тем, что в различные годы и сезоны за придонный горизонт принимались разные глубины - от 100 до 108 м. Естественно, что значения растворенного кислорода при этом практически малосопоставимы друг с другом, что и выразилось в величине коэффициента корреляции.

Представляют также определенный интерес закономерности межгодовых изменений содержания нитритов (рис. 4). Между термическим ре-

жимом в вегетационный период (весна — лето) и количеством нитритов в толще воды южной части Балтийского моря существует неплохая связь, оцениваемая коэффициентом корреляции, равным $0{,}84 \pm 0{,}07$ $(n = 7)$.

Как известно, общее содержание нитритов в толще моря непосредственно связано с биологическими процессами в море и служит хорошим показателем интенсивности разложения и минерализации органических веществ и в какой-то мере характеризует количество продуцируемого планктона. В связи с этим обнаруженные связи между гидрологическими характеристиками и нитритами приобретают большую ценность, так как, используя их, в дальнейшем можно будет, вероятно, подойти к прогнозированию общего количества продуцированного планктона по соответствующим показателям гидрологических и гидрохимических условий. Это имеет большое значение, ибо проблема прогнозирования планктона является одной из наиболее важных гидробиологических проблем. Приведенные выше данные углубляют наши знания об условиях формирования гидрохимического режима Балтийского моря. Это должно способствовать более правильному использованию сырьевых ресурсов моря и развитию мероприятий по повышению его рыбохозяйственной ценности.

ЛИТЕРАТУРА

Антонов А. Е. 1964. Океанологические основы рыбопромысловых прогнозов в южной части Балтийского моря. Калининград.

Антонов А. Е., Власенко Н. В. 1961. О распределении фосфатов и кремнекислоты в южной Балтике в 1957—1959 гг.— Труды БалтНИРО, вып. 6.

Антонов А. Е., Руднева О. С. 1966. Некоторые черты гидрохимического режима южной части Балтийского моря.— Сб. «Химические процессы в морях и океанах». М., «Наука».

Ауниньш Э. А. 1965. Гидрохимический режим устьевой области и предустьевого взморья реки Западной Двины (Даугавы).— Труды ГОИН, вып. 83.

Дитрих Г., Калле К. 1961. Общее мореведение М., Гидрометеоиздат.

Сличан М. Н. 1964. Современный и будущий режимы и продуктивность Азовского моря. Диссертация. Ростов-на-Дону. Гос. университет

Федосов М. В., Зайцев Г. Н. 1962. Особенности водных масс Балтийского моря.— Труды ВНИРО, т. 16.

Черновская Е. Н. 1961. Некоторые особенности распределения и режима фосфатов в Балтийском море.— Труды ГОИН, вып. 59.

Черновская Е. Н., Пастухова Н. М., Вуйневич А. Г., Кудрявцева М. Е., Ауниньш Э. А. 1965. Гидрохимический режим Балтийского моря. Л., Гидрометеоиздат.

Glowinska A. 1963. Fosforany Baltuku poltuku poludniowegow w Latach 1947—1960.— Prace morskiego Instytutu ribackiego w Gdyni, T. 12/A.

Miezis V., Ozolins J. 1940. Hidrografiskie juras petijumi (1935, 1936, 1937 un 1938). Lauksamniecibas parvaldes izdevuma. Riga.

В. А. ЕГОРОВА

О РАСПРЕДЕЛЕНИИ КИСЛОРОДА В СРЕДИЗЕМНОМ МОРЕ

Южное отделение ИОАН

Первые достоверные, хотя и немногочисленные, сведения о концентрации кислорода в Средиземном море (пробы отбирались на одном — трех горизонтах) получены на австрийском судне «Pola» в 1890—1893 гг. Основные закономерности распределения кислорода в нем впервые выявлены по материалам наблюдений на датском судне «Thor» (1909—1910 гг.).

В последующие годы (до 1962 г.) преобладали мелкие экспедиции регионального характера (Егорова, Лукашев, Севастьянова, в печати). Для этого периода известны материалы, охватывающие значительную часть акватории Средиземного моря, датской экспедиции на и/с «Dana» в 1928 и 1930 гг. (Hydrographical observations..., 1937) и американской на и/с «Atlantis» в 1948 г. (Pollak, 1951; Bulletin hydrographique..., 1952) и в 1958 г. (Oceanographic data..., 1959). Количество опубликованных работ, посвященных изучению отдельных районов Средиземного моря и имеющих при этом хорошую сходимость результатов наблюдений с вышеотмеченными глубоководными экспедициями, невелико (Гололобов, 1963; Resultati delle crociere... 1953; Buljan, Marinkovic, 1956; Aliverti et al., 1958; Furnestin, 1960, 1963; Gennesseaux, 1960; Minas, Pizarro, 1962; Greffard, Braconnot, 1964). Немногочисленные наблюдения в отдельных районах моря проводились также и отечественными экспедициями на судах «Академик А. Ковалевский», «Михаил Ломоносов» и «Седов».

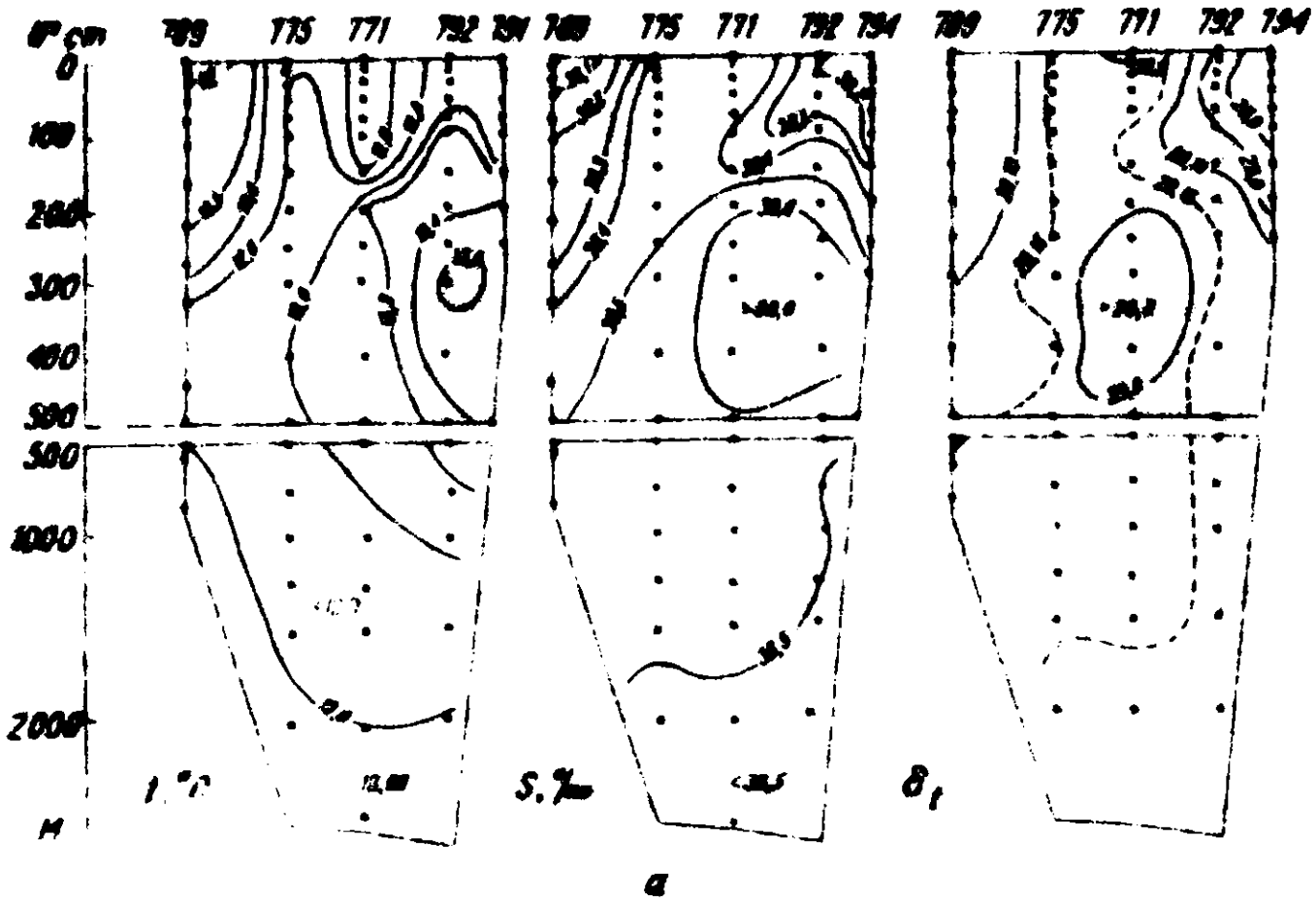
В настоящем сообщении рассматриваются результаты исследований на 445 станциях, выполненных на и/с «Академик С. Вавилов». Наблюдениями охвачены: вся акватория моря летом — ранней осенью 1959—1960 гг. и зимой — ранней весной 1962 г. (анализы автора), а также Восточный бассейн поздней осенью 1960 г. (анализы В. Д. Чумакова) и 1963 г. (анализы М. Ф. Пилипчука). Для отбора проб применялись батометры Нансена (БМ-48) без покрытия.

Определение кислорода производилось методом Винклера в модификации С. В. Бруевича и С. К. Деменченка (1944). Пробы отбирались в склянки объемом около 150 *мл*; для фиксации кислорода применялись пипетки Мора, аликвотная часть пробы (50 *мл*) титровалась 0,01 *N* раствором гипосульфита. Титр последнего определялся по 0,01 *N* раствору $K_2C_2O_7$, анализ проб производился не позднее чем через сутки после их отбора. Процент насыщения кислорода рассчитан по Фоксу (Зубов, Чигирин, 1940) и, кроме того, для поверхности и слоя максимума — по Трусдейлу (Богоявленский, Иваненков, 1962). Во всех других экспедициях, результаты которых нами рассматривались, кислород определялся также по Винклеру с небольшими модификациями.

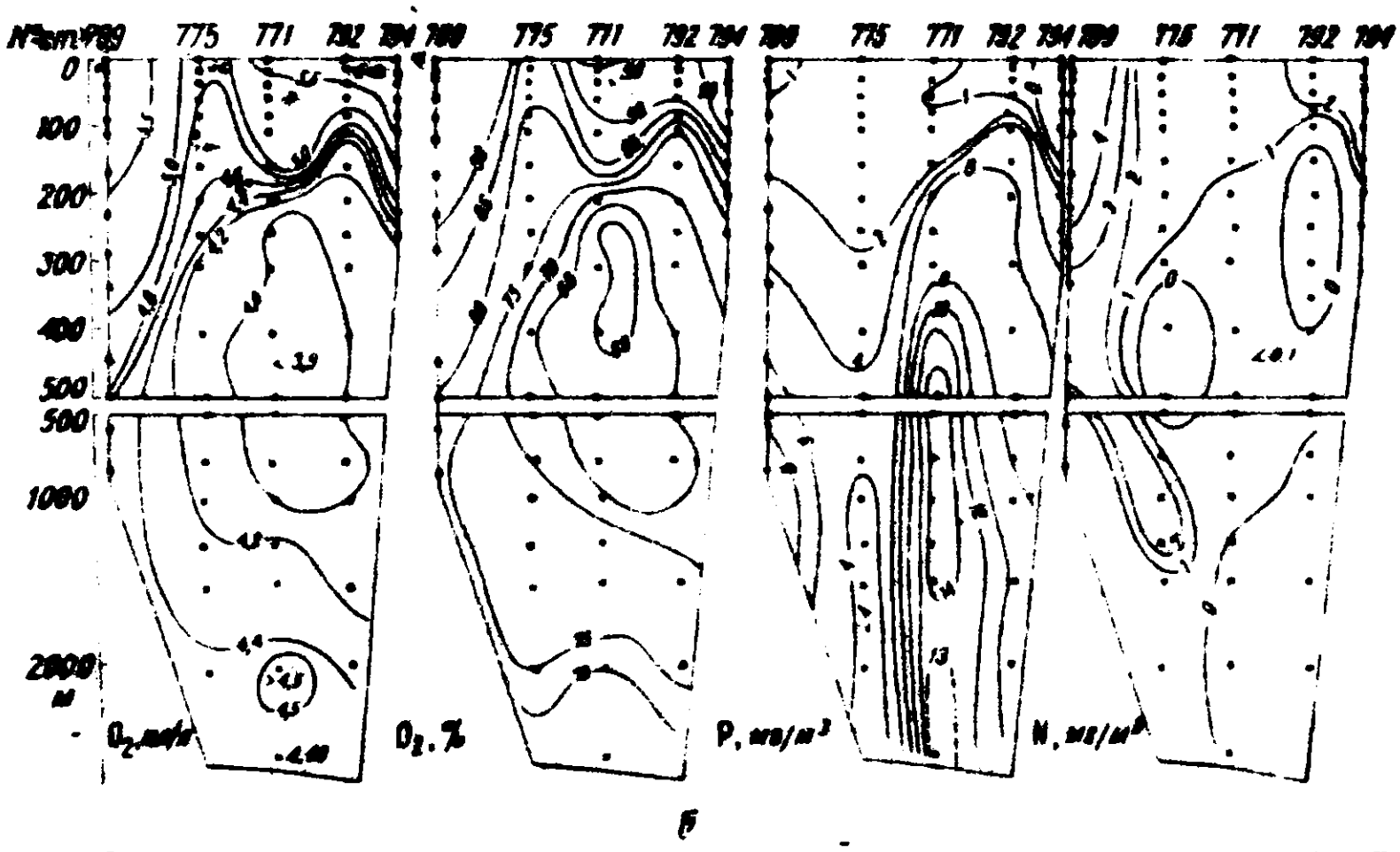
Средиземное море (см. врезку карты на рис. 2) разделяется на два глубоководных бассейна — восточный и западный. Глубина порога в Тунисском проливе, который их соединяет, около 350 *м* [1].

---

[1] Острова и их подводные цоколи, рельеф дна и конфигурация береговой линии обусловливают расчленение каждого бассейна на мелкие части. Западный бассейн разделен островами Сардиния и Корсика на две основные части — Тирренское море и Алжиро-Прованский бассейн. Последний в свою очередь делится на ряд обла-



а



б

Рис. 1. Распределение температуры, солености, плотности (*а*) и кислорода, фосфатов, нитритов (*б*) на широтном разрезе в северной части Алжиро-Прованского бассейна (июнь, 1962 г.)

Координаты станций

№ 789	41°08′7″ с. ш.	2°16′7″ в. д.
775	41°24′5″	4°39′8″
771	42°10′7″	6°24′6″
792	42°51′8″	8°26′3″
794	43°14′8″	9°39′9″

Обобщение наблюдений на н/с «Академик С. Вавилов» совместно с достоверными данными всех известных отечественных и иностранных экспедиций за 1890—1962 гг. (отчасти 1963 г.) показывает, что Средиземное море относится к числу хорошо аэрированных районов Мирового

стей, среди которых северо-восточная часть называется Лигурийским морем, а наиболее узкая, юго-западная — Альборанским морем. Глубоководный район Восточного бассейна разделен подъемом дна между о-вом Крит и Африкой на две части — Центральный бассейн и море Леванта, которые соединяются между собой Крито-Африканским проливом. Наиболее изолированными и относительно мелководными районами Восточного бассейна являются Адриатическое и Эгейское моря.

океана. В соответствии с температурой и соленостью океана концентрация кислорода во всей толще вод его разных районов изменяется от 3,3 до 6,6 *мл/л*, что составляет 55—115% насыщения по Фоксу.

Высокое относительное содержание кислорода во всей толще вод определяется их энергичной динамикой, водообменом с Атлантическим океаном и слабым расходом кислорода на окисление органического вещества. Нильсен (Nilsen, 1912) на основании материалов экспедиций на судах «Thor» и «Najade» впервые отметил, что высокое содержание кислорода в глубинных слоях Средиземного моря свидетельствует об их частом обновлении. В литературе называются следующие причины вентиляции вод в Средиземном море:

1) зимняя конвекция, достигающая в трех районах моря глубин 1000—2000 *м* (Nilsen, 1912; Schott, 1915; Lacombe, Tchernia, 1960; Wust, 1961);

2) поперечная циркуляция, которая возникает зимой в циклонической системе течений (Богданова, 1961; Водяницкий, 1961);

3) сползание по материковому склону холодных, плотных и хорошо аэрированных вод (Picotti, 1957; Furnestin, 1963).

По данным и/с «Академик С. Вавилов», зимой 1962 г. на большей части моря вентиляция вод под влиянием зимней конвекции прослеживалась до глубин не более 200 *м*. Наряду с этим в северной части Алжиро-Прованского бассейна и в глубоководной части Адриатического моря существовали благоприятные условия для глубокого развития зимней конвекции. Так, например, в марте 1962 г. на широтном разрезе северной части Алжиро-Прованского бассейна (рис. 1, *а* и *б*) на ст. 775 столб воды от поверхности до дна находился в состоянии, близком к безразличному равновесию (σ_t на поверхности равнялась 29,17, в промежуточном слое — 29,19 и на глубине 2000 *м* — 29,13). Исчезновения промежуточной водной массы с максимальной температурой и соленостью, а также минимума кислорода при этом не обнаружено, зафиксировано только их «размывание». Согласно Н. Н. Зубову (1956), это обстоятельство можно объяснить тем, что в процессе вертикального обмена происходит непрестанное опускание смешанных вод и подсасывание новых порций исходных.

Распределение гидрологических[1] и гидрохимических характеристик на разрезе дает также наглядное представление о значительной роли в аэрации вод горизонтальной циркуляции от районов с максимальной плотностью вод к районам с более низким ее значением. Данные этого разреза указывают на возможность аэрации глубинных вод в результате сползания вод по материковому склону в северо-западной части Алжиро-Прованского бассейна.

Материалы наблюдений, полученные в тот же период на других разрезах, свидетельствуют о перемещении высокоплотных поверхностных вод ($\sigma_t = 29{,}24 \div 29{,}17$) от центра Алжиро-Прованского циклонического круговорота к его периферии (на поверхности $\sigma_t = 29{,}02 \div 27{,}50$), где они, погружаясь на глубину, соответствующую их плотности, аэрируют воды ниже слоя зимней конвекции.

Аналогичная картина по аэрации глубинных вод наблюдалась также в глубоководной части Адриатического моря. В Эгейском море наблюдения на и/с «Академик С. Вавилов» производились в январе, когда плотность на поверхности была значительно ниже, чем в подстилающих водах. В связи с этим прямых доказательств влияния зимней конвекции на аэрацию глубинных вод не обнаружено. Высокое содержание кислорода от поверхности до дна и обратная вертикальная стратификация солености в центральной части Критского моря и у побережья Турции дают основание

[1] Гидрологические измерения производились под руководством Е. А. Плахина, соленость определялась А. С. Осадчим.

предполагать, что в холодные зимы здесь также возможна аэрация глубинных вод под влиянием глубокого развития зимней конвекции. Большая разница плотностей между западной и восточной частями Эгейского моря, возникающая под влиянием высокосоленых вод моря Леванта и опресненных черноморских вод, способствует аэрации вод ниже зоны зимней конвекции в его западной и северной частях.

Формирование левантийской водной массы в процессе зимней конвекции в северной и центральной частях моря Леванта и ее распространение в промежуточном слое способствуют аэрации вод ниже зоны зимней конвекции в море Леванта, Эгейском море, в центральном бассейне и отчасти в Тирренском море. При перемещении левантийской водной массы с востока на запад концентрация кислорода в ней постепенно уменьшается. В Адриатическом море, Алжиро-Прованском бассейне и Альборанском море концентрация кислорода промежуточной водной массы становится уже минимальной по сравнению с выше- и нижележащими слоями.

Наблюдения на и/с «Академик С. Вавилов» свидетельствуют о том, что опускание вод в центре антициклонического круговорота оказывает существенное влияние на вентиляцию всей толщи вод. Так, например, в центре Крито-Африканского антициклонического круговорота прогиб изоповерхностей гидрологических и гидрохимических показателей прослеживается до дна (до глубины 2000 *м*).

Зимние наблюдения на и/с «Академик С. Вавилов» подтвердили высказывавшееся ранее мнение (Nilsen, 1912; Schott, 1915; Lacombe, Tchernia, 1960), что формирование и аэрация глубинных вод западной части Средиземного моря происходят на севере Алжиро-Прованского бассейна, а восточной — в глубоководной части Адриатического моря и отчасти в Эгейском море. По мнению названных авторов, эти процессы осуществляются только под влиянием глубокого развития зимней конвекции.

Наблюдения на и/с «Академик С. Вавилов» показали, что на формирование и аэрацию глубинных вод оказывает влияние наряду с зимней конвекцией сложная система течений конвективного и адвективного характера, а также сползание вод. Эти данные согласуются с мнением А. К. Богдановой (1961), В. А. Водяницкого (1961), Вюста (Wust, 1961). Из районов формирования глубинные воды разносятся течениями по западному и восточному бассейнам и вызывают обновление глубинных вод всего моря.

Таким образом, в Средиземном море, как и в океане, вентиляция всей толщи вод осуществляется главным образом за счет горизонтальных течений. А зимняя конвекция оказывает влияние на вентиляцию промежуточных и глубинных вод.

Водообмен между Атлантическим океаном и Средиземным морем способствует обновлению вод последнего. Из Атлантического океана поступают обогащенные кислородом поверхностные воды (слой от 0 до 150 *м*). Из Средиземного моря в океан выносятся обедненные кислородом промежуточные воды (слой 150—300 *м*). По данным и/с «Академик С. Вавилов», на стр. 480 (35° 51′ с. ш. 4° 53′ з. д., 31.VII 60), расположенной близ восточного выхода из Гибралтарского пролива, средневзвешенное содержание кислорода в слое 0—150 *м* составляло 4,92 *мл/л*, а в слое 150—300 *м* — 4,21 *мл/л*.

Средиземное море является одним из малопродуктивных районов Мирового океана (Зенкевич, 1947; Водяницкий, 1961; Грезе, 1963). В связи с этим расход кислорода на окисление органического вещества здесь незначителен. Низкая биомасса, а порой и полное отсутствие зообентоса в глубоководных районах (Киселева, Чухчин, 1965), свидетельствуют о том, что большая часть органического вещества, продуцируемого в процессе фотосинтеза, разлагается в верхних слоях моря. Последнему способствуют бурное развитие бактерий (Лебедева, Горбенко, Анищенко, 1963) и интен-

ТАБЛИЦА 1

Вертикальное распределение кислорода в мелководных районах Средиземного моря на различных станциях

Горизонт, м	Море Леванта								Центральный бассейн				Альборанское море	
	402 *		838		390		410		346		349		475	
	мл/л	% 2*	мл/л	%	мл/л	%	мл/л	%	мл/л	%	мл/л	%	мл/л	%
0	4,71	99,6	5,17	99,0	4,48	96,0	4,35	94,6	4,44	96,3	4,57	99,3	4,59	98,0
10	4,74	100,4	5,20	99,0	4,45	94,7	4,43	93,8	4,58	98,3	4,32	92,7	4,46	95,0
25	4,31	91,3	5,18	98,0	4,43	93,8	5,34	100,0	5,38	111,3	5,03	100,4	5,97	106,0
	(20 м) 3*								(18 м)					
50			5,10	96,0	5,30	—	5,24	100,0			5,59	102,6	5,78	100,0
			(40 м)											
75					5,34	97,6	5,33	99,6			5,49	98,0	5,25	89,0
					(60 м)									
100							5,21	95,4			5,44	96,8	5,13	87,0
											(80 м)			
150							5,18	93,7					5,09	86,0
200							4,68	84,6					5,04	85,0
							(170 м)						(165 м)	

* Станции н/с «Академик С. Вавилов»

№ 346	34°53′ с. ш.	11°48′ в. д.,	глубина 20 м,	14.VIII 59
349	35°00′	12°52′	86	15.VIII 59
390	31°03′	28°42′	62	1 IX 59
402	31°38′	32°07′	25	3.X 59
410	36°13′	35°33′	175	5.X 59
475	38°35′	0°29′	170	24 VII 60
838	31°39′	30°24′	44	12.V 62

2* Процент насыщения по Фиксу.

3* В скобках дана глубина самого нижнего горизонта.

сивное выедание фитопланктона зоопланктоном (Грезе, 1963). Низкая концентрация фосфатов во всей толще вод (см. рис. 1) также говорит о слабом расходе кислорода при минерализации органического вещества.

В мелководных районах Средиземного моря (глубины до 200 м), расположенных, как можно полагать, в зоне зимней конвекции, зимой и ранней весной наблюдается сравнительно равномерное распределение кислорода от поверхности до дна (табл. 1, ст. 838). Летом и ранней осенью в зависимости от района моря и глубины возникает четыре типа распределения кислорода:

1. Прогревание распространяется до дна. Имеет место сравнительно однородное распределение кислорода во всей толще воды со слабой тенденцией понижения концентрации ко дну (ст. 402).

2. Вблизи дна или на некотором расстоянии от него имеется скачок температуры. В верхнем прогретом слое наблюдается минимальное содержание кислорода (ст. 346, 349, 390).

3. В верхнем прогретом слое концентрация кислорода минимальная, под слоем скачка — максимальная, ко дну содержание кислорода постепенно понижается до величин, близких к содержанию кислорода на нижней границе поверхностного слоя в глубоководных впадинах (ст. 475).

4. Четко выражено все «тело» поверхностного активного слоя, отделяемого от промежуточного слоя скачком кислорода на глубинах 100—150 или 150—200 м. Здесь слабо выраженный промежуточный слой сливается с придонным (ст. 410).

Как видно из рис. 1 и 2, в глубоководных районах Средиземного моря, выделяется по вертикали три слоя вод, которые различаются между собой содержанием кислорода.

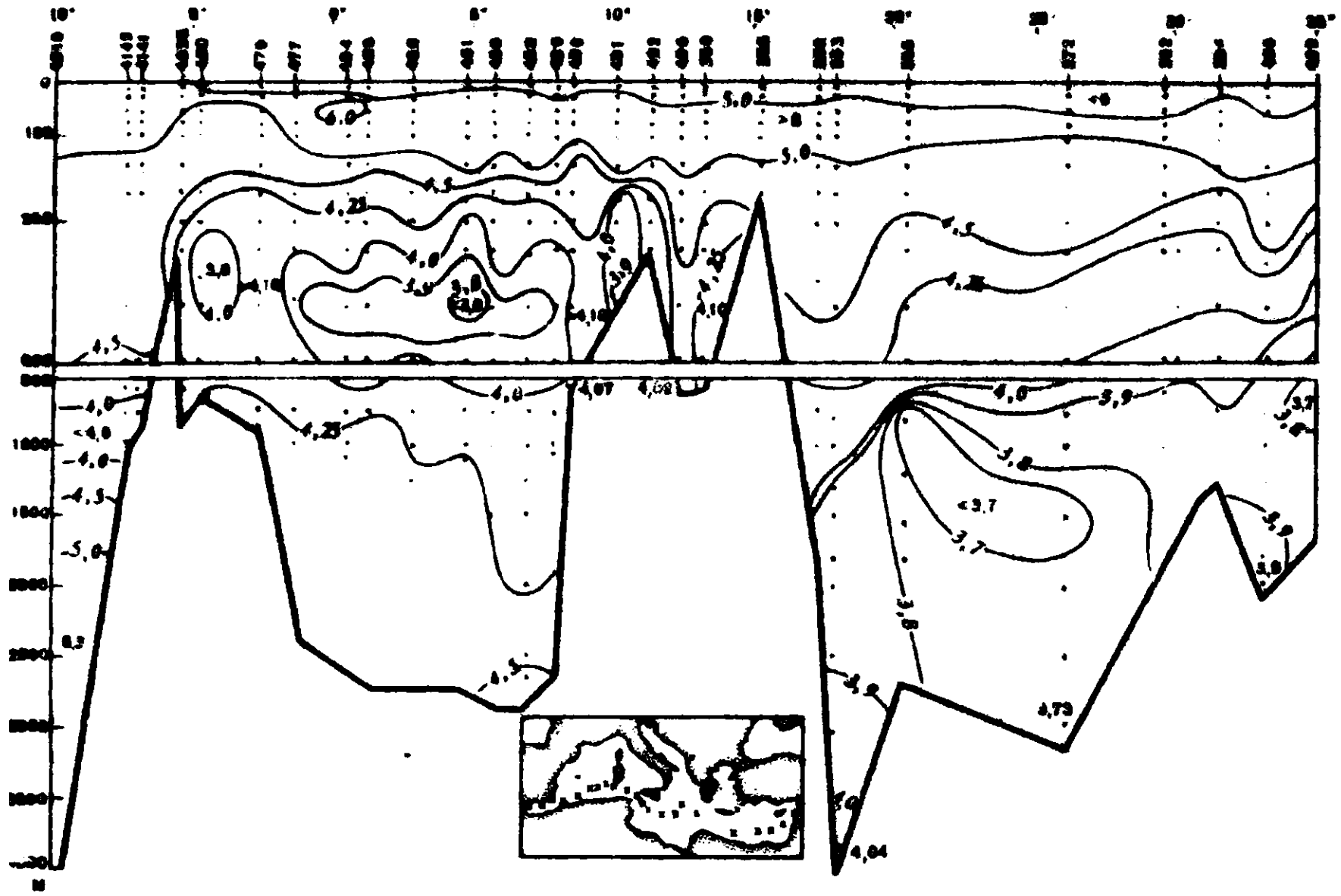


Рис. 2. Распределение кислорода (*мл/л*) на широтном разрезе Средиземного моря (летние сезоны 1959 и 1960 гг.)

В Гибралтарском проливе и в прилегающем к нему районе Атлантического океана приведены данные н/с «Дана» 1930 г. На врезке показано местоположение станций

1. Поверхностный активный слой. Располагается выше границы зимней конвекции на глубине 50—500 *м*. Характеризуется высоким содержанием кислорода. Концентрация его на нижней границе слоя около 5 *мл/л* (90—85%).

2. Промежуточный слой мощностью 150—1700 *м*. Нижняя граница залегает на глубине ядра минимума кислорода (200—2000 *м*). В этом слое наблюдается понижение концентрации кислорода с глубиной до минимальных значений 3,3 *мл/л*.

3. Глубинный слой мощностью 250—2000 *м*. Простирается от ядра минимума кислорода до дна и характеризуется увеличением концентрации кислорода с глубиной. Глубинный максимум кислорода располагается в «придонном» (гидрологическом) слое или на некотором расстоянии от него. В разных районах моря концентрация кислорода в «придонном» слое для глубин $\geqslant 1000$ *м* изменяется от 3,7 до 5,5 *мл/л* (63—91%).

По рис. 2 и табл. 2 можно судить, что для Алжиро-Прованского бассейна и Альборанского моря характерно более близкое к поверхности положение минимума кислорода и более высокое его содержание в глубинном слое, чем в Центральном бассейне и в море Левана Восточного бассейна.

Тирренское море расположено в самой восточной части западного бассейна и является наиболее изолированным. Минимум кислорода находится здесь на глубинах, близких к тем, которые наблюдаются в Восточном бассейне (табл. 2). По сравнению с остальной частью Западного бассейна в глубинных водах Тирренского моря концентрация кислорода ниже. Последнее связано с ограниченным водообменом глубинных вод Алжиро-Прованского бассейна и Тирренского моря через узкую долину (глубина около 2000 *м*).

Вертикальное распределение кислорода (*мл/л*) в различных районах Средиземного моря*, а также в Мраморном и Черном морях

Горизонт, *м*	Альборанское море		Алжиро-Прованский бассейн		Лигурийское море		Тирренское море		Адриатическое море		Центральный бассейн		Крито-Африканский район		Море Леванта		Эгейское море		Мраморное море [2*]		Черное море [3*]	
	VII 1955	III 1962	VII 1960	III 1962	III 1960	VII 1960	VI 1960	I 1963	VIII 1912	IV 1962	VIII 1959	II 1962	VIII 1959	V 1962	V 1962	IX 1962	IX 1959	I 1962	VIII 1910	I 1962	IX 1955	II 1956
0	4,72	5,60	4,82	*5,62* [4*]	5,61	4,99	4,74	5,49	4,9	5,58	4,44	5,43	4,37	5,35	5,08	4,59	4,87	5,27	5,25	6,82	5,23	7,15
10	4,71	5,56	4,83	5,55	*5,63*	5,08	4,87	5,49	—	5,58	4,54	5,41	4,35	5,23	5,10	4,57	4,90	5,22	5,85	6,64	*7,54*	7,05
25	5,46	5,49	5,48	5,44	4,48	*5,95*	5,67	5,27	—	*5,58*	4,96	5,36	4,55	5,20	5,15	4,65	4,84	5,14	6,42 (20 м) [5*]	3,99	7,11	7,13
50	*5,62*	5,28	*5,78*	5,47	4,40	5,81	*5,72*	5,13	*6,2*	5,56	*5,38*	5,29	*5,31*	5,33	5,28	5,02	*5,40*	5,06	3,08	6,37	4,88	5,69
75	5,33	4,88	5,49	5,41	4,18	5,03	5,27	5,28	—	5,49	4,32	5,20	5,31	5,24	5,26	*4,25*	5,26	5,14	1,92	2,38	1,71	1,01
100	5,15	4,94	5,22	5,19	4,91	4,72	4,81	4,60	5,0	5,44	4,13	4,95	5,02	5,00	5,14	4,11	5,10	5,01	1,88	1,88	0,40	0,29
150	4,66	4,56	4,73	4,98	4,93	4,49	4,36	5,52	4,9	5,27	4,83	4,85	4,77	4,87	4,78	4,75	4,95	4,90	1,75	1,76	0	0
200	4,44	4,24	4,26	5,73	4,49	4,11	4,21	3,95	4,8	5,21	4,72	4,75	4,66	4,79	4,77	4,53	5,04	4,98	1,56	1,50	0	0
250	4,10	4,16	4,13	5,36	4,49	4,03	4,17	5,83	—	5,20	4,55	4,59	4,54	4,60	4,54	4,44	5,08	5,01	—	1,37	0	0
300	4,02	4,06	4,09	5,21	4,48	4,01	4,15	5,99	4,7	5,16	4,52	4,58	4,41	4,52	4,46	4,29	5,06	5,05	1,55	1,37	0	0
400	3,96	4,00	3,98	3,94	4,00	3,97	4,06	4,09	—	4,88	4,38	4,43	4,28	4,32	4,18	4,06	5,08	4,95	1,66	1,35	0	0
500	4,04	4,01	4,06	3,91	4,00	4,06	4,08	3,62	4,8	5,73	4,22	4,24	4,11	4,17	4,02	3,94	5,04	4,90	1,93 (600 м)	1,44	0	0
750	4,18	4,08	4,14	3,99	4,07	4,15	4,06	3,89	4,9	5,06	4,07	4,03	3,90	4,02	3,91	4,85	4,96	4,67	2,04 (800 м)	1,44	0	0
1000	4,30	4,12	4,20	4,08	4,07	4,25	4,13	4,01	4,9	5,85	4,00	3,89	3,90	3,94	3,89	4,84	4,83	4,62	2,09	—	0	0
1500	4,41 (1200 м)	4,28	4,14	4,31	4,19	—	4,10	4,06	—	—	3,94	4,12	3,78	4,01	3,99	4,80	—	4,86	2,06 (1200 м)	—	—	—
2000	—	4,43	4,22	4,43	4,41	—	3,90	4,25	—	—	4,84	4,19	3,76	4,11	4,04	4,79	—	4,91	—	—	—	—
2500	—	4,47	4,38	4,42	4,52	—	4,29	4,20	—	—	4,98	—	3,81	—	—	4,86	—	—	—	—	—	—
3000	—	—	4,47	4,42	—	—	—	4,05	—	—	4,94	—	—	—	—	4,88	—	—	—	—	—	—
3500	—	—	—	—	—	—	—	4,25	—	—	4,00	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4000	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4,04	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

* Средние величины по данным экспедиций на судах «Академик С. Вавилов», «Михаил Ломоносов», «Najde».

2* Координаты станций в Мраморном море: 1910 г. — 40°46′ с. ш., 28°57′ в. д. («Thor», ст. 170), 1962 г. — 40°46′ с. ш., 28°41′ в. д. («Академик С. Вавилов», ст. 702).

3* Данные по Черному морю получены на стандартной станции: 43°19′ с. ш., 36°30′ в. д. («Академик С. Вавилов»).

4* Курсивом отмечены максимальные значения, полужирным шрифтом — минимальные.

5* В скобках даны горизонты, отличающиеся от стандартных.

Концентрация кислорода во всей толще вод Адриатического и Эгейского морей выше, чем в остальных районах не только Восточного бассейна, но и всего Средиземного моря. Эта особенность Адриатического и Эгейского морей обусловлена, по нашему мнению, энергичной динамикой вод, относительно высокоширотным положением и значительной изоляцией от других районов Восточного бассейна.

Минимум кислорода в морях средиземноморского бассейна возникает в водах различного происхождения в период их наиболее длительной изоляции от атмосферы и, таким образом, обусловлен в основном «старением» вод.

Наблюдения н/с «Академик С. Вавилов» подтверждают высказанное ранее мнение (Jacobsen, 1912; Gennesseaux, 1960; Furnestin, 1960; 1963; Greffard, Braconnot, 1964), что в Альборанском море и в Алжиро-Прованском бассейне минимум кислорода расположен вблизи ядра промежуточной водной массы, которая представлена здесь левантийской водой.

В Адриатике минимум кислорода также связан с промежуточной водной массой, но выражен значительно слабее, чем в морях Западного бассейна.

В Тирренском море минимум расположен в переходном слое между промежуточной левантийской и глубинной водой алжиро-прованского происхождения.

В Центральном бассейне и море Леванта положение слоя минимума кислорода связано с верхней частью глубинной водной массы адриатического происхождения, в которой наблюдается глубинный минимум температуры и однородные величины солености.

В Эгейском море минимум кислорода, выраженный очень слабо, связан с глубинным минимумом температуры и солености.

Для слоя минимума кислорода средиземноморского бассейна в целом характерен очень малый градиент плотности воды. Это состояние, близкое к безразличному равновесию, исключает возможность скопления здесь детрита, а следовательно, и более интенсивного потребления кислорода по сравнению с другими слоями. Повышения БПК, а также понижения pH в слое минимума кислорода не обнаружено. Содержание биогенных элементов в слое минимума кислорода и в глубинном слое близко.

Влияния продуктивности поверхностного слоя на величину минимума кислорода не обнаружено. При прочих равных условиях содержание кислорода в слое минимума в зонах опускания вод выше, чем в зонах их подъема.

Суточных колебаний кислорода под влиянием фотосинтеза не обнаружено. При низкой биологической продуктивности они затушевываются сменой вод под влиянием вертикальных и горизонтальных течений.

В Средиземном море в связи с низкой биомассой фитопланктона и слабо выраженным сезонным ритмом развития последнего (Водяницкий, 1961; Денисенко, 1962; Михайлов, 1964) сезонные колебания кислорода в поверхностном активном слое обусловлены главным образом изменениями температуры. Наибольшая амплитуда колебаний приурочена к слою 0—25 *м*. Зимой и ранней весной концентрация кислорода на поверхности изменяется от 6,6 до 4,9 *мл/л* (83—103% насыщения по Фоксу; 90—108% — по Трусдейлу). В остальной толще поверхностного слоя при этом наблюдается однородное распределение кислорода. В летне-осенний сезон концентрация кислорода на поверхности изменяется от 5,3 до 4,2 *мл/л* (89—103% по Фоксу; 95—108% по Трусдейлу).

С прогреванием верхней части поверхностного активного слоя часть кислорода, как известно, переходит в атмосферу. С другой стороны, под влиянием турбулентного обмена с промежуточным слоем понижается концентрация кислорода и в нижней части поверхностного слоя. Вследствие этого концентрация кислорода под слоем скачка температуры об-

разует максимум. Этот подповерхностный максимум залегает на глубине 10—75 *м*. Концентрация кислорода в нем изменяется от 5,1 до 6,3 *мл/л* (95—111% по Фоксу; 101—120% по Трусдейлу).

Высокая прозрачность вод Средиземного моря допускает продуцирование кислорода и органического вещества в слое до 150—200 *м* (Грезе, 1963; Белогорская, 1965). Сопоставление средневзвешенных величин кислорода и средней биомассы фитопланктона в слое 0—200 *м*, произведенное для Тирренского моря, показывает, что в данном случае фотосинтез слабо влияет на увеличение концентрации кислорода. Количество кислорода на единицу веса биомассы фитопланктона уменьшается с ростом последней (табл. 3).

ТАБЛИЦА 3

Соотношение между содержанием кислорода и развитием процессов фотосинтеза в водах Тирренского моря

Показатель для слоя воды 0 — 200 *м*, лето 1959 г	Станция				
	324	319	314	326	328
Средневзвешенное значение содержания кислорода, *мл/л*	4,88	4,86	4,93	4,82	4,99
Средняя биомасса фитопланктона * *мг/м*³	6,10	7,40	16,50	17,60	39,30
Отношение O_2 к единице веса биомассы	0,80	0,66	0,30	0,27	0,13

* По данным Е. В. Белогорской (1965).

Это обстоятельство дает основание предполагать, что в зоне фотосинтеза Средиземного моря расход кислорода на окисление органического вещества и его поступление за счет процесса фотосинтеза почти полностью компенсируют друг друга.

ЛИТЕРАТУРА

Белогорская Е. В. 1965. Распределение фитопланктона в Тирренском море.— Сб. «Основные черты геологического строения, гидрологического режима и биологии Средиземного моря». М., «Наука».

Бовданова А. К. 1961. Предварительные результаты гидрологических исследований Средиземного моря, выполненных э/с «Академик А. Ковалевский» в 1958—1959 гг.— Труды Севастопольской биол. станции АН СССР, т. 14.

Богоявленский А. П., Иваненков В. Н. 1962. Таблицы для вычисления растворимости кислорода и величин pH в морской воде. М., Гидрометеоиздат.

Бруевич С. В., Доленченко С. К. 1944. Инструкция по производству химических исследований морской воды. М., изд. Главсевморпути.

Водяницкий В. А. 1961. Некоторые результаты исследований Севастопольской станции им. А. Ковалевского в Средиземном море в 1958—1960 гг.— Океанология, т. 1, вып. 5.

Голодобов Я. К. 1963. Гидрохимическая характеристика Эгейского моря в осенний сезон 1959 г.— Океанологические исследования, № 8.

Грезе В. Н. 1963. Особенности биологической структуры пелагиали Ионического моря.— Океанология, т. 3, вып. 1.

Денисенко В. В. 1962. Некоторые данные о фитопланктоне Адриатического моря.— Океанология, т. 2, вып. 4.

Егорова В. А., Лукашева Ю. Ф., Севастьянова Б. С. (в печати). История гидрохимических исследований в Средиземном море.— Труды Ин-та океанологии АН СССР, т. 63.

Зенкевич Л. А. 1947. Фауна и биологическая продуктивность моря. М., «Советская наука».

Зубов Н. Н. 1956. Основы учения о проливах Мирового океана. М., Географгиз.

Зубов Н. Н., Чигирин Н. М. 1940. Океанологические таблицы. М., Гидрометеоиздат.

ВЫВОДЫ

1. В силу неравномерности распределения организмов, обусловленной динамическими процессами, строго пропорциональное распределение кислорода нарушается: в местах бурного цветения фитопланктона образуется избыток растворенного кислорода (положительная аномалия кислорода), в местах повышенного накопления животных — недостаток растворенного кислорода (отрицательная аномалия кислорода).

2. Устойчивые скопления рыбы в определенных районах моря обусловлены образованием конвергентно-дивергентных систем движения воды, в которых усиливается одновременное поступление кислорода (положительная аномалия), тепла и органических веществ из вышележащих слоев моря. В таких участках рыбные популяции находят для себя благоприятные температурные условия, достаточное количество кислорода и необходимую пищу. Длительное пребывание скоплений рыбы в подобных зонах приводит к перемене в ней положительного знака кислородной аномалии на отрицательный.

3. В настоящее время назрела необходимость в организации специальных комплексных океанологических и рыбопоисковых работ в океане, которые дадут более полноценный и целенаправленный материал для решения проблем рыбной промышленности.

ЛИТЕРАТУРА

Адров М. М. 1957. Гидрологические исследования в районе Копытова.— Труды ПИНРО, вып. 10.

Адров М. М. 1960. Об изменчивости гидрологических условий и влиянии их на промысел в районе Западной Гренландии.— Научно-техн. бюлл. ПИНРО, № 1 (11). Мурманск.

Адров М. М. 1961. Гидрологические условия у западного побережья Гренландии в весенне-летние месяцы 1958—1960 гг.— Научно-техн. бюлл. ПИНРО, № 2—3 (16—17). Мурманск.

Адров М. М. 1962*а*. Гидрологические исследования у западного побережья Гренландии.— Сб. «Советские рыбохозяйственные исследования в северо-западной части Атлантического океана». М., изд. ВНИРО — ПИНРО.

Адров М. М. 1962*б*. О гидрологическом режиме района центральной возвышенности Баренцева моря.— Океанология, т. 2, вып. 6.

Адров М. М. 1964. К вопросу о взаимозависимости между распределением температуры, кислорода и скоплений рыбы в некоторых промысловых районах Баренцева и Норвежского морей.— Труды ПИНРО, вып. 16.

Адров М. М. 1965. К вопросу о практическом использовании распределения некоторых океанологических характеристик.— Сб. «Материалы научно-промысловых исследований ПИНРО», № 6 Л., над. ПИНРО.

Алекин О. А. 1953. Основы гидрохимии. Л., Гидрометеоиздат.

Вторая морская экспедиция на д/э «Обь», 1959. Материалы наблюдений. Л., «Морской транспорт».

Зацепин В. И., Петрова Н. С. 1939. Питание промысловых косяков трески в южной части Баренцева моря.— Труды ПИНРО, вып. 5.

Ижевский Г. К. 1961. Океанологические основы формирования промысловой продуктивности морей. М., Пищепромиздат.

Карпевич А. Ф. 1957. Потребление кислорода морскими рыбами при различном их физиологическом состоянии.— Вопросы ихтиологии, вып. 10.

Манкевич Э. М., Прохоров В. С. 1962. Размерно-возрастной состав и перест трески на юго-западном склоне Флемиш-Кап.— Сб. «Советские рыбохозяйственные исследования в северо-западной части Атлантического океана». М., изд. ВНИРО — ПИНРО.

Месяцев И. И. 1937. Строение косяков стадных рыб.— Изв. АН СССР, серия биол., № 3.

Тэйт Д. Б. 1960. Глубоководные исследования. Международная океанографическая экспедиция — Научно-техн. бюлл. ПИНРО, № 3 (13) Мурманск.

Е. В. БЕЛЫШЕВА

О РАСПРЕДЕЛЕНИИ БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И РАСТВОРЕННОГО КИСЛОРОДА В ВОДАХ АРКТИЧЕСКОГО БАССЕЙНА

ААНИИ

Известно, что особенности распределения биогенных элементов (кремния, фосфора, азота) и растворенного в морской воде кислорода характеризуют протекающие в морях и океанах гидрохимические, гидрологические и биологические процессы.

В зимний период, когда биологическая активность сводится к минимуму, данные по кислороду и распределению таких биогенных веществ, как силикаты, фосфаты, нитраты и нитриты, могут быть успешно использованы для выявления водных масс и характеристики их динамического состояния.

Первые относительно полные сведения о распределении биогенных элементов и кислорода в различных водных массах в Арктическом бассейне были получены по наблюдениям воздушных высокоширотных экспедиций ААНИИ (1948—1950), анализ и обобщение которых были выполнены А. А. Мусиной (1960). В ее работе были выявлены наиболее общие черты распределения кислорода фосфатов, силикатов и нитратов в различных водных массах Арктического бассейна в соответствии с классификацией последних по А. Т. Тимофееву (1948).

Японский ученый Кусуноки (Kusunoki, 1962), по данным океанографических наблюдений на ледяном острове Т-3, дрейфовавшем в 1959—1960 гг. к северу от американского континента, дал характеристику выделенных им водных масс по кислороду и силикатному кремнию. Однако в связи с тем, что выводы Кусуноки основывались главным образом на гидрохимических наблюдениях в море Бофорта, они не могут быть распространены на весь притихоокеанский район и тем более на Арктический бассейн.

В период с 1951 по 1965 г. советскими воздушными высокоширотными экспедициями были получены новые гидрохимические материалы, которые позволяют рассмотреть вопрос о биогенных элементах в водах Арктического бассейна более детально и получить ряд новых сведений об их распределении.

Для этих целей в основном используются наблюдения, выполненные в апреле-мае, когда в Арктическом бассейне зима. Характер вертикального распределения гидрохимических элементов указывал на то, что процессы фотосинтеза существенной роли при этом не играли. Для основных биогенных элементов наибольшее количество данных имеется по распределению кремния.

В настоящей статье закономерности распределения гидрохимических элементов будут рассматриваться применительно к классификации водных масс, данной Е. Г. Никифоровым, Е. В. Белышевой и И. И. Блиновым (1966). Эти авторы указывают, что в притихоокеанском районе Арктического бассейна, кроме арктических поверхностных, атлантических донных, верхних и нижних промежуточных вод, следует также выделять летние и зимние тихоокеанские воды и донные воды котловины Нансена.

ветствующие данные только для хлорности 15—21‰, которые взяты из работы Буха (Buch, 1951). В отношении соответствующих величин для более низких хлорностей Бух в этой работе ссылается на свои предыдущие исследования (Buch, 1945). При сопоставлении значений pK'_1 и pK'_2, приведенных в обеих работах для хлорности 16‰, видим, что если значения pK'_2 практически одинаковы, то pK'_1 различны (таблицы 1 и 2)[1]. Вычисления парциального давления углекислоты в морских водах по приведенной выше формуле чрезвычайно трудоемки. Для облегчения расчетов был сделан ряд предложений. Среди них особенно рациональными надо считать: атлас номограмм (Чигирин, 1956) и приведенные Бухом (1951) таблицы факторов. Применительно к различным хлорностям, температурам и pH морской воды умножением значения карбонатной щелочности на этот фактор

$$\frac{a_{H^+}}{K'_1 a_0 (1 + 2K'_2 / a_{H^+})\, a_{H_2O}}$$

(являющийся членом уравнения I) получают парциальное давление углекислоты.

Номограммы Чигирина и факторы Буха применимы только к морским водам с хлорностью выше 13—15‰. Поэтому нам пришлось произвести расчет приведенного выше фактора применительно к солености Черного моря. Необходимые величины кажущихся констант pK'_1 и pK'_2 были вычислены заново.

Последовательность расчетов.

1. Рассчитывали значения показателей термодинамических констант pK_1 и pK_2 в диапазоне температур 0—30°.

2. Находили температурные градиенты pK_1 и pK_2.

3. Вычисляли pK'_1 и pK'_2 при температуре 20° для хлорностей 1—16‰.

4. Рассчитывали pK'_1 и pK'_2 для температур 0—20° и 20—30° (по вычисленным температурным градиентам).

При вычислении pK_1 вместо примененной Бухом величины термодинамической константы Шедловского и Макиннеса (Shedlowsky, Mcinnes, 1935)[2].

$$pK_1 = 17052/T + 215{,}21 \log T - 0{,}12675\, T - 545{,}56$$

(при 20° $pK_1 = 6{,}395$) нами была использована термодинамическая константа Харнеда и Дэвиса (Harned, Davis, 1943), приведенная также в книге Харнеда и Оуэна (1952),

$$\log K_1 = -3404{,}71 / T + 14{,}8435 - 0{,}032786\, T.$$

Данная формула была применена П. А. Крюковым с сотрудниками (1961) при расчете карбонатного равновесия в Кавказских минеральных водах.

При расчете pK_2 нами было использовано, как и Бухом, уравнение термодинамической константы Харнеда и Шоллеса (Harned, Scholes, 1941):

$$pK_2 = 2\,902{,}39 / T - 6{,}498 + 0{,}02379\, T$$

(при 20° $pK_2 = 10{,}38$).

Эти вычисления оказались необходимыми, так как температурный градиент в работе Буха (1945) для вод с малой соленостью составлял 5°. Наши расчеты величин pK_1 и pK_2 были сделаны с интервалом 2°; вычисленные значения температурных градиентов приведены в табл. 3.

---

[1] В таблицах 1 и 2 для сравнения также приведены соответствующие значения и для термодинамических констант (при [Cl]=0).

[2] В работе Буха (1951) первый член этого уравнения записан как 17.052/T.

ТАБЛИЦА 1

Значения pK_1', использованные в разное время для расчета содержания свободной углекислоты в морской воде

Год	Хлорность, ‰																				Литература
	0 °C					10 °C					20 °C					30 °C					
	6	10	12	16	0	6	10	12	16	0	6	10	12	16	0	6	10	12	16	0	
1932 *	6,315	6,267	6,249	6,215	—	6,226	6,178	6,150	6,125	—	6,152	6,098	6,078	6,043	6,51	6,099	6,043	6,022	5,982	—	Buch et al., (1932); Бруевич (1933)
1945 2*	6,31	6,24	6,21	6,16	6,58	6,21	6,14	6,12	6,07	6,47	6,14	6,07	6,04	6,00	6,40	6,08	6,01	5,99	5,94	6,34	Buch (1945); Shedlovsky, McJnes (1935)
1951 2*	—	—	—	6,226	6,582	—	—	—	6,125	6,474	—	—	—	6,043	6,394	—	—	—	5,988	6,343	Buch (1951); Shedlovsky, McJnnes (1935)
1965 3*	6,350	6,296	6,278	6,241	6,579	6,237	6,183	6,163	6,128	6,466	6,154	6,100	6,080	6,045	6,383	6,098	6,044	6,024	5,989	6,327	Harned, Davis (1943); Харнед, Оуэн (1952)

* По данным комиссии Международного Совета по изучению морей $pK_1' = 6,498 - 0,180\sqrt{Cl} + 0,0016Cl$ (20°).

2* Использовано уравнение термодинамической константы Шедловского и Макиннеса.

3* Рассчитано нами с использованием термодинамической константы Харнеда и Дэвиса.

ТАБЛИЦА 2

Значения pK_2', использованные в разное время для расчета содержания свободной углекислоты в морской воде

Год	Хлорность, ‰																				Литература
	0 °C					10 °C					20 °C					30 °C					
	6	10	12	16	0	6	10	12	16	0	6	10	12	16	0	6	10	12	16	0	
1932 *	9,60	9,38	9,29	9,12	—	9,47	9,25	9,16	9,00	—	9,36	9,14	9,04	8,88	—	9,26	9,03	8,94	8,78	—	Buch et al. (1932); Бруевич (1933)
1938 2*	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10,35	—	—	—	—	—	Buch (1938, 1951)
1945 3*	9,70	9,53	9,46	9,34	10,63	9,55	9,38	9,31	9,19	10,49	9,45	9,28	9,21	9,09	10,38	9,36	9,19	9,12	9,00	10,29	Harned, Scholes (1941); Buch (1951)
1951 3*	—	—	—	9,31	10,625	—	—	—	9,19	10,490	—	—	—	9,09	10,377	—	—	—	9,00	10,29	Buch (1951)
1965 4*	9,700	9,529	9,460	9,342	10,628	9,562	9,391	9,322	9,204	10,480	9,450	9,279	9,210	9,092	10,378	9,361	9,190	9,121	9,003	10,289	Harned, Scholes (1941); Харнед, Оуэн (1952)

* По данным комиссии Международного Совета по изучению морей $pK_2' = 10,45 - 0,58\sqrt{Cl} - 0,007Cl$ (20°).

2* По данным Бука $pK_2' = 10,35 - 0,496\sqrt{Cl}$.

3* Использовано уравнение термодинамической константы Харнеда и Шоллеса.

4* Рассчитано нами с использованием термодинамической константы Харнеда и Шоллеса; pK_2', вычисляли по формуле Бука (1945, 1951) $pK_2' = 10,38 - 0,510\sqrt{Cl}$.

ТАБЛИЦА 3

Температурные градиенты pK_1 и pK_2

t, °C	ΔpK_1 (10^{-3})	ΔpK_2 (10^{-3})	t, °C	ΔpK_1 (10^{-3})	ΔpK_2 (10^{-3})	t, °C	ΔpK_1 (10^{-3})	ΔpK_2 (10^{-3})
0—2	25	30	10—12	19	25	20—22	13	19
2—4	24	28	12—14	18	23	22—24	12	19
4—6	23	28	14—16	17	23	24—26	11	18
6—8	21	26	16—18	16	21	26—28	10	17
8—10	20	25	18—20	14	21	28—30	9	16

Они и были использованы при расчетах pK'_1 и pK'_2, так как, согласно Буху (1951, стр. 5), «температурные коэффициенты термодинамических констант и концентрационных констант идентичны».

Если во всех четырех работах Буха (1932, 1938, 1945, 1951) приведены формулы связи pK'_2 с Cl‰ (причем формулы, одинаковые в работах 1945 и 1951 гг., отличны от формул, приведенных в работах 1932 и 1938 гг.), то уравнение связи pK'_1 с Cl‰ имеется только в работе 1932 г. В то же самое время значения pK'_1 в трех остальных работах отличались между собой; при этом значения pK'_1, приведенные в работах 1932 и 1951 гг., практически равны. Произведенной нами проверкой было установлено, что в работе 1951 г. Бух рассчитывал pK'_1 по той же формуле, что и в 1932 г.

В наших расчетах для pK'_1 применено уравнение:

$$pK'_1 = 6{,}47 - 0{,}18\sqrt[3]{Cl} + 0{,}0018\,Cl \quad (20°C).$$

Вычисленные значения K'_1 и K'_2 приведены в таблицах 4 и 5. Интересно провести сопоставление величин кажущихся констант диссоциации угольной кислоты, вычисленные нами и Бухом. Как следует из табл. 1 и 2, наши значения pK'_2 для указанных температур и соленостей практически совпадают со значениями Буха, что надо считать вполне естественным. Вычисленные нами значения pK'_1 оказались близки к значениям Буха и других авторов, опубликованным в 1932 г. (за исключением данных для 0°). Кажущиеся константы диссоциации угольной кислоты (табл. 4 и 5) были использованы для расчета факторов, которые приведены в табл. 6. Вычисленные нами факторы для хлорности 15‰ практически совпадают с величинами Буха (1951), за исключением малых температур при низких значениях pH (табл. 7).

Как отмечалось, при вычислении концентрации карбонатной щелочности в воде сероводородной зоны Черного моря нами учитывалась не только боратная щелочность[1], но и щелочность, обусловленная сернистыми соединениями (слагающаяся из суммы гидросульфидной и сульфидной).

Произведенные ранее одними из нас расчеты (Скопинцев, Попова, 1963) показали, что сульфидная щелочность чрезвычайно мала — порядка 10^{-8} *мол/л*, поэтому в данной работе учитывалась только гидросульфидная щелочность. Ее концентрация вычислялась по формуле

$$[HS^-] = \sum S \frac{a_H \cdot K'_1}{a^2_H + a_H \cdot K'_1 + (K_1 K'_2)} \qquad (11)$$

где HS^- — гидросульфидная щелочность, в *мол/л*; ΣS — сумма сернистых соединений, в *мол/л*; a_{H^+} — активность водородных ионов, значения

[1] Величины боратной щелочности, взятые из работы Буха (1945), ввиду редкости этой работы, помещены в табл. 8.

Значения K_1 (10^{-9}) при различной солености вод и разных температурах (°C) ТАБЛИЦА 4

Cl, ‰	0°	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24	26	28	30°
1	0,32	0,34	0,36	0,38	0,40	0,42	0,44	0,46	0,48	0,49	0,51	0,53	0,54	0,56	0,57	0,58
2	0,36	0,38	0,40	0,43	0,45	0,47	0,49	0,51	0,53	0,55	0,56	0,58	0,60	0,62	0,63	0,64
3	0,39	0,41	0,43	0,46	0,48	0,50	0,52	0,55	0,57	0,59	0,61	0,63	0,65	0,66	0,68	0,69
4	0,41	0,44	0,46	0,48	0,51	0,53	0,56	0,58	0,60	0,62	0,64	0,66	0,68	0,70	0,72	0,73
5	0,43	0,46	0,48	0,51	0,53	0,56	0,58	0,61	0,63	0,65	0,67	0,70	0,72	0,73	0,75	0,77
6	0,45	0,47	0,50	0,53	0,55	0,58	0,61	0,63	0,66	0,68	0,70	0,72	0,74	0,76	0,78	0,80
7	0,46	0,49	0,52	0,55	0,57	0,60	0,63	0,66	0,68	0,70	0,73	0,75	0,77	0,79	0,81	0,83
8	0,48	0,51	0,54	0,56	0,59	0,62	0,65	0,68	0,70	0,73	0,75	0,77	0,79	0,82	0,84	0,86
9	0,49	0,52	0,55	0,58	0,61	0,64	0,67	0,70	0,72	0,75	0,77	0,80	0,82	0,84	0,86	0,88
10	0,51	0,54	0,57	0,60	0,63	0,66	0,69	0,72	0,74	0,77	0,79	0,82	0,84	0,86	0,88	0,90
11	0,52	0,55	0,58	0,61	0,64	0,67	0,70	0,73	0,76	0,79	0,82	0,84	0,86	0,89	0,91	0,93
12	0,53	0,56	0,59	0,62	0,66	0,69	0,72	0,75	0,78	0,80	0,83	0,86	0,88	0,91	0,93	0,95
13	0,54	0,57	0,61	0,64	0,67	0,70	0,74	0,77	0,79	0,82	0,85	0,88	0,90	0,93	0,95	0,97
14	0,56	0,59	0,62	0,65	0,69	0,72	0,75	0,78	0,81	0,84	0,87	0,90	0,92	0,95	0,97	0,99
15	0,56	0,60	0,63	0,67	0,70	0,73	0,76	0,80	0,83	0,86	0,88	0,91	0,94	0,96	0,99	1,00
16	0,57	0,61	0,64	0,68	0,71	0,74	0,78	0,81	0,84	0,87	0,90	0,93	0,96	0,98	1,00	1,02
0	0,28	0,28	0,30	0,31	0,33	0,34	0,36	0,37	0,39	0,40	0,41	0,43	0,44	0,45	0,46	0,47

Значения K_2 (10^{-9}) при различной солености вод и разных температурах (°C) ТАБЛИЦА 5

Cl, ‰	0°	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24	26	28	30°
1	0,076	0,082	0,087	0,093	0,099	0,10	0,11	0,12	0,12	0,13	0,14	0,14	0,15	0,15	0,16	0,17
2	0,10	0,11	0,12	0,13	0,13	0,14	0,15	0,16	0,17	0,18	0,18	0,19	0,20	0,21	0,22	0,23
3	0,13	0,14	0,15	0,16	0,17	0,18	0,19	0,20	0,21	0,22	0,23	0,24	0,25	0,26	0,27	0,28
4	0,15	0,16	0,17	0,18	0,20	0,21	0,22	0,23	0,24	0,26	0,27	0,28	0,30	0,31	0,32	0,33
5	0,18	0,19	0,20	0,21	0,23	0,24	0,26	0,27	0,28	0,30	0,31	0,33	0,34	0,36	0,37	0,38
6	0,20	0,21	0,23	0,24	0,26	0,27	0,29	0,31	0,32	0,34	0,36	0,37	0,39	0,40	0,42	0,44
7	0,22	0,24	0,26	0,27	0,29	0,31	0,32	0,34	0,36	0,38	0,40	0,42	0,43	0,45	0,47	0,49
8	0,25	0,26	0,28	0,30	0,32	0,34	0,36	0,38	0,40	0,42	0,44	0,46	0,48	0,50	0,52	0,54
9	0,27	0,29	0,31	0,33	0,35	0,37	0,39	0,42	0,44	0,46	0,48	0,50	0,53	0,55	0,57	0,59
10	0,30	0,32	0,34	0,36	0,38	0,41	0,43	0,45	0,48	0,50	0,53	0,55	0,57	0,60	0,62	0,65
11	0,32	0,34	0,37	0,39	0,42	0,44	0,47	0,49	0,52	0,54	0,57	0,60	0,62	0,65	0,68	0,70
12	0,35	0,37	0,40	0,42	0,45	0,48	0,50	0,53	0,56	0,59	0,62	0,64	0,67	0,70	0,73	0,76
13	0,37	0,40	0,43	0,46	0,48	0,51	0,54	0,57	0,60	0,63	0,66	0,69	0,72	0,76	0,78	0,82
14	0,40	0,43	0,46	0,49	0,52	0,55	0,58	0,61	0,65	0,68	0,71	0,74	0,78	0,81	0,84	0,87
15	0,43	0,46	0,49	0,52	0,55	0,59	0,62	0,66	0,69	0,72	0,76	0,79	0,83	0,86	0,90	0,93
16	0,46	0,49	0,52	0,55	0,59	0,62	0,66	0,70	0,74	0,77	0,81	0,84	0,88	0,92	0,96	0,99
0	0,024	0,025	0,027	0,029	0,030	0,032	0,034	0,036	0,038	0,040	0,042	0,044	0,046	0,048	,050	0,051

Факторы для вычисления парциального давления углекислоты

ТАБЛИЦА 6

$Cl = 1^0/_{00}$

pH	0 °C	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24	26	28	30°
7,4	1,61	1,64	1,66	1,68	1,72	1,76	1,79	1,82	1,87	1,94	1,97	2,01	2,09	2,13	2,21	2,28
7,5	1,28	1,30	1,32	1,34	1,36	1,40	1,42	1,44	1,48	1,54	1,56	1,59	1,65	1,68	1,75	1,80
7,6	1,01	1,03	1,05	1,06	1,08	1,11	1,13	1,15	1,17	1,22	1,24	1,26	1,30	1,34	1,39	1,43
7,7	0,81	0,82	0,83	0,84	0,86	0,88	0,90	0,91	0,93	0,97	0,98	1,00	1,04	1,06	1,10	1,14
7,8	0,64	0,65	0,66	0,66	0,68	0,69	0,71	0,72	0,73	0,76	0,77	0,79	0,82	0,84	0,87	0,89
7,9	0,50	0,51	0,52	0,53	0,54	0,55	0,56	0,57	0,58	0,60	0,61	0,63	0,65	0,66	0,69	0,71
8,0	0,40	0,41	0,41	0,42	0,43	0,44	0,44	0,45	0,46	0,48	0,48	0,49	0,51	0,52	0,54	0,56
8,1	0,32	0,32	0,33	0,33	0,34	0,34	0,35	0,36	0,36	0,38	0,38	0,39	0,40	0,41	0,43	0,44
8,2	0,25	0,25	0,26	0,26	0,27	0,27	0,28	0,28	0,29	0,30	0,30	0,31	0,32	0,32	0,34	0,34
8,3	0,20	0,20	0,20	0,20	0,21	0,21	0,22	0,22	0,22	0,23	0,24	0,24	0,25	0,25	0,26	0,27
8,4	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,17	0,17	0,17	0,18	0,18	0,18	0,19	0,20	0,20	0,21	0,21
8,5	0,12	0,12	0,12	0,13	0,13	0,13	0,13	0,14	0,14	0,14	0,14	0,15	0,15	0,16	0,16	0,16

$Cl = 3^0/_{00}$

pH	0 °C	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24	26	28	30°
7,4	1,32	1,36	1,39	1,39	1,43	1,48	1,52	1,52	1,57	1,61	1,64	1,68	1,73	1,80	1,84	1,90
7,5	1,05	1,09	1,10	1,10	1,13	1,17	1,20	1,20	1,24	1,27	1,30	1,33	1,37	1,42	1,46	1,51
7,6	0,83	0,85	0,87	0,87	0,90	0,93	0,95	0,95	0,98	1,01	1,03	1,05	1,08	1,13	1,15	1,19
7,7	0,66	0,68	0,69	0,69	0,71	0,74	0,76	0,76	0,78	0,80	0,81	0,83	0,86	0,89	0,91	0,94
7,8	0,52	0,53	0,55	0,55	0,56	0,58	0,58	0,60	0,61	0,63	0,64	0,66	0,67	0,70	0,72	0,74
7,9	0,41	0,42	0,43	0,43	0,44	0,46	0,47	0,47	0,48	0,50	0,51	0,52	0,53	0,56	0,57	0,58
8,0	0,32	0,33	0,34	0,34	0,35	0,36	0,37	0,37	0,38	0,39	0,40	0,41	0,42	0,44	0,44	0,46
8,1	0,26	0,26	0,27	0,27	0,28	0,28	0,29	0,29	0,30	0,31	0,31	0,32	0,33	0,34	0,35	0,36
8,2	0,20	0,21	0,21	0,21	0,22	0,22	0,23	0,23	0,24	0,24	0,24	0,25	0,26	0,27	0,27	0,28
8,3	0,16	0,16	0,17	0,17	0,17	0,18	0,18	0,18	0,18	0,18	0,19	0,20	0,20	0,21	0,21	0,22
8,4	0,12	0,13	0,13	0,13	0,13	0,14	0,14	0,14	0,14	0,15	0,15	0,15	0,16	0,16	0,16	0,17
8,5	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,12	0,12	0,13	0,13

Cl = 5‰

pH	0 °C	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24	26	28	30°
7,4	1,20	1,21	1,25	1,26	1,29	1,32	1,35	1,37	1,42	1,45	1,49	1,51	1,56	1,62	1,66	1,71
7,5	0,95	0,96	0,99	0,99	1,02	1,04	1,07	1,08	1,12	1,15	1,18	1,20	1,23	1,28	1,32	1,35
7,6	0,75	0,76	0,78	0,79	0,81	0,82	0,85	0,86	0,89	0,91	0,93	0,94	0,97	1,01	1,04	1,06
7,7	0,60	0,60	0,62	0,62	0,64	0,65	0,67	0,68	0,70	0,72	0,74	0,75	0,77	0,80	0,82	0,84
7,8	0,47	0,47	0,49	0,49	0,50	0,51	0,53	0,53	0,55	0,56	0,58	0,58	0,60	0,63	0,64	0,66
7,9	0,37	0,38	0,39	0,39	0,40	0,41	0,42	0,42	0,44	0,44	0,46	0,46	0,48	0,49	0,51	0,52
8,0	0,29	0,30	0,30	0,30	0,31	0,32	0,33	0,33	0,34	0,35	0,36	0,36	0,37	0,39	0,40	0,41
8,1	0,23	0,23	0,24	0,24	0,25	0,25	0,26	0,26	0,27	0,27	0,28	0,28	0,29	0,30	0,31	0,32
8,2	0,18	0,18	0,19	0,19	0,19	0,20	0,20	0,20	0,21	0,21	0,22	0,22	0,23	0,24	0,24	0,25
8,3	0,14	0,14	0,15	0,15	0,15	0,15	0,16	0,16	0,16	0,16	0,17	0,17	0,18	0,18	0,18	0,19
8,4	0,11	0,11	0,11	0,11	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,13	0,13	0,13	0,14	0,14	0,14	0,14
8,5	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,11	0,11	0,11

Cl = 6‰

pH	0 °C	2	4	6	8	10	12	14	16	18	21	22	24	26	28	30°
7,4	1,14	1,18	1,20	1,21	1,24	1,27	1,29	1,33	1,35	1,39	1,43	1,47	1,51	1,56	1,60	1,64
7,5	0,90	0,93	0,95	0,96	0,98	1,01	1,02	1,05	1,07	1,10	1,13	1,16	1,20	1,23	1,26	1,30
7,6	0,72	0,74	0,75	0,76	0,77	0,79	0,81	0,83	0,84	0,87	0,89	0,92	0,94	0,97	1,00	1,02
7,7	0,57	0,59	0,60	0,60	0,62	0,63	0,64	0,66	0,67	0,68	0,70	0,72	0,75	0,77	0,79	0,81
7,8	0,45	0,46	0,47	0,47	0,48	0,49	0,50	0,52	0,52	0,54	0,55	0,57	0,58	0,60	0,62	0,63
7,9	0,35	0,37	0,37	0,37	0,38	0,39	0,40	0,41	0,41	0,42	0,44	0,45	0,46	0,48	0,49	0,50
8,0	0,28	0,29	0,29	0,29	0,30	0,31	0,31	0,32	0,32	0,33	0,34	0,35	0,36	0,37	0,38	0,39
8,1	0,22	0,23	0,23	0,23	0,23	0,24	0,24	0,25	0,25	0,26	0,27	0,27	0,28	0,29	0,29	0,30
8,2	0,17	0,18	0,18	0,18	0,18	0,19	0,19	0,20	0,20	0,20	0,21	0,21	0,22	0,22	0,23	0,23
8,3	0,13	0,14	0,14	0,14	0,14	0,15	0,15	0,15	0,15	0,16	0,16	0,16	0,17	0,17	0,18	0,18
8,4	0,10	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,12	0,12	0,12	0,12	0,13	0,13	0,13	0,14	0,14
8,5	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10

ТАБЛИЦА 6 (продолжение)

Cl = 8‰

pH	0 °C	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24	26	28	30°
7,4	1,07	1,09	1,11	1,14	1,16	1,18	1,21	1,23	1,28	1,29	1,32	1,37	1,41	1,44	1,48	1,52
7,5	0,85	0,86	0,88	0,90	0,92	0,94	0,96	0,97	1,01	1,02	1,05	1,08	1,12	1,13	1,17	1,20
7,6	0,67	0,68	0,69	0,71	0,73	0,74	0,76	0,77	0,79	0,81	0,83	0,85	0,88	0,89	0,92	0,94
7,7	0,53	0,54	0,55	0,56	0,57	0,59	0,60	0,61	0,63	0,64	0,65	0,67	0,69	0,70	0,72	0,74
7,8	0,42	0,42	0,43	0,44	0,45	0,46	0,47	0,47	0,49	0,50	0,51	0,52	0,54	0,55	0,57	0,58
7,9	0,33	0,34	0,34	0,35	0,36	0,36	0,37	0,37	0,39	0,39	0,40	0,41	0,42	0,43	0,44	0,46
8,0	0,26	0,26	0,27	0,27	0,28	0,28	0,29	0,29	0,30	0,31	0,31	0,32	0,33	0,34	0,35	0,35
8,1	0,20	0,21	0,21	0,21	0,22	0,22	0,22	0,23	0,24	0,24	0,24	0,25	0,26	0,26	0,27	0,27
8,2	0,16	0,16	0,16	0,17	0,17	0,17	0,18	0,18	0,18	0,18	0,19	0,19	0,20	0,20	0,21	0,21
8,3	0,12	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	0,15	0,15	0,16	0,16	0,16
8,4	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,11	0,11	0,11	0,11	0,12	0,12	0,12	0,12
8,5	0,07	0,08	0,08	0 08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09

Cl = 10‰

pH	0 °C	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24	26	28	30°
7,4	1,01	1,03	1,05	1,06	1,09	1,11	1,14	1,16	1,20	1,22	1,26	1,28	1,33	1,36	1,41	1,45
7,5	0,80	0,81	0,83	0,84	0,86	0,88	0,90	0,91	0,95	0,96	0,99	1,01	1,04	1,07	1,11	1,14
7,6	0,63	0,64	0,65	0,66	0,68	0,70	0,71	0,72	0,75	0,76	0,78	0,80	0,82	0,84	0,87	0,90
7,7	0,50	0,51	0,52	0,53	0,54	0,55	0,56	0,57	0,59	0,60	0,62	0,63	0,65	0,67	0,69	0,71
7,8	0,39	0,40	0,40	0,41	0,42	0,43	0,44	0,44	0,46	0,47	0,48	0,49	0,50	0,52	0,54	0,55
7,9	0,31	0,32	0,32	0,32	0,33	0,34	0,34	0,35	0,36	0,37	0,38	0,38	0,39	0,41	0,42	0,43
8,0	0,24	0,25	0,25	0,25	0,26	0,26	0,27	0,27	0,28	0,29	0,29	0,30	0,31	0,32	0,33	0,33
8,1	0,19	0,19	0,20	0,20	0,20	0,21	0,21	0,21	0,22	0,22	0,23	0,23	0,24	0,24	0,25	0,26
8,2	0,15	0,15	0,15	0,15	0,16	0,16	0,16	0,16	0,17	0,17	0,18	0,18	0,18	0,19	0,19	0,20
8,3	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,13	0,13	0,13	0,13	0,14	0,14	0,14	0,15	0,15
8,4	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,11	0,11	0,11	0,11
8,5	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08

$Cl = 12^0/_{00}$

pH	0 °C	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24	26	28	30°
7,4	0,97	0,99	1,01	1,03	1,04	1,06	1,09	1,11	1,13	1,17	1,20	1,22	1,26	1,29	1,33	1,37
7,5	0,77	0,78	0,80	0,81	0,82	0,84	0,86	0,87	0,90	0,92	0,94	0,96	0,99	1,01	1,05	1,08
7,6	0,61	0,62	0,63	0,64	0,64	0,66	0,68	0,69	0,70	0,73	0,74	0,76	0,78	0,80	0,82	0,84
7,7	0,48	0,49	0,50	0,51	0,51	0,52	0,53	0,54	0,56	0,57	0,58	0,59	0,61	0,63	0,64	0,66
7,8	0,38	0,38	0,39	0,40	0,40	0,41	0,42	0,42	0,43	0,45	0,45	0,46	0,48	0,49	0,50	0,51
7,9	0,30	0,30	0,31	0,31	0,31	0,32	0,33	0,33	0,34	0,35	0,35	0,36	0,37	0,38	0,39	0,40
8,0	0,23	0,24	0,24	0,24	0,24	0,25	0,26	0,26	0,26	0,27	0,28	0,28	0,29	0,29	0,30	0,31
8,1	0,18	0,18	0,19	0,19	0,19	0,19	0,20	0,20	0,20	0,21	0,21	0,22	0,22	0,23	0,23	0,24
8,2	0,14	0,14	0,14	0,15	0,15	0,15	0,15	0,16	0,16	0,16	0,16	0,17	0,17	0,17	0,18	0,18
8,3	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,13	0,13	0,13	0,13	0,14
8,4	0,08	0,08	0,08	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
8,5	0,06	0,06	0,06	0,06	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,08

$Cl = 14^0/_{00}$

pH	0 °C	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24	26	28	30°
7,4	0,93	0,94	0,96	0,98	0,99	1,02	1,04	1,06	1,09	1,11	1,14	1,16	1,20	1,23	1,27	1,30
7,5	0,74	0,74	0,76	0,77	0,78	0,80	0,82	0,84	0,86	0,88	0,90	0,91	0,95	0,97	1,00	1,02
7,6	0,58	0,59	0,60	0,61	0,62	0,63	0,65	0,66	0,68	0,69	0,70	0,72	0,74	0,76	0,78	0,80
7,7	0,46	0,46	0,47	0,48	0,49	0,50	0,51	0,52	0,53	0,54	0,55	0,56	0,58	0,60	0,62	0,63
7,8	0,36	0,36	0,37	0,38	0,38	0,39	0,40	0,40	0,41	0,42	0,43	0,44	0,45	0,46	0,48	0,49
7,9	0,28	0,28	0,29	0,30	0,30	0,30	0,31	0,32	0,32	0,33	0,34	0,34	0,35	0,36	0,37	0,38
8,0	0,22	0,22	0,23	0,23	0,23	0,24	0,24	0,24	0,25	0,26	0,26	0,26	0,27	0,28	0,28	0,29
8,1	0,17	0,17	0,18	0,18	0,18	0,18	0,19	0,19	0,19	0,20	0,20	0,20	0,21	0,21	0,22	0,22
8,2	0,13	0,13	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	0,15	0,15	0,15	0,15	0,16	0,16	0,17	0,17
8,3	0,10	0,10	0,10	0,10	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,13
8,4	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09
8,5	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,07	0,07	0,07	0,07

ТАБЛИЦА 7

Сопоставление вычисленных авторами и Бухом (1951) факторов для нахождения парциального давления углекислоты при разных температурах (°С) и pH для Cl = 15‰

pH	0°	2°	4°	6°	8°	10°	12°	14°	Данные
7,4	0,92	0,92	0,94	0,95	0,98	1,00	1,03	1,05	Скопинцева и Максимовой
	0,88	0,90	0,92	0,94	0,97	0,99	1,01	1,04	Бух
8,0	0,22	0,22	0,22	0,22	0,23	0,23	0,24	0,24	Скопинцева и Максимовой
	0,21	0,21	0,22	0,22	0,22	0,23	0,23	0,24	Бух
8,5	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	Скопинцева и Максимовой
	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,06	Бух

pH	16°	18°	20°	22°	24°	26°	28°	30°	Данные
7,4	1,06	1,09	1,12	1,14	1,17	1,21	1,26	1,29	Скопинцева и Максимовой
	1,06	1,08	1,11	1,13	1,16	1,20	1,24	1,28	Бух
8,0	0,24	0,25	0,25	0,26	0,26	0,27	0,28	0,29	Скопинцева и Максимовой
	0,24	0,25	0,25	0,26	0,26	0,27	0,28	0,29	Бух
8,5	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,07	0,07	Скопинцева и Максимовой
	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	Бух

которой, как было отмечено на стр. 95, принимались равными концентрация водородных ионов (C_{H^+}); K_1 — первая термодинамическая константа диссоциации сероводородной кислоты; K'_2 — вторая кажущаяся константа диссоциации сероводородной кислоты.

Как и при расчете содержания марганца в воде Черного моря (Скопинцев, Попова, 1963), мы пользовались следующими величинами термодинамических констант диссоциации сероводородной кислоты, при 20° С: $pK_1 = 6{,}87$ (Головин, 1959) и $pK_2 = 12{,}94$ (Заводнов, Крюков, 1960). Зависимость первой константы от температуры выражается уравнением $K_1 = (0{,}063\ t + 0{,}02)10^{-7}$; второй — $pK_2 = 12{,}94 - 0{,}016$ $(t = 20°)$.

При температуре, характерной для сероводородной зоны Черного моря ($\sim 9°$ С), $pK_1 = 7{,}23$; $pK_2 = 13{,}12$.

Ввиду очень малой величины второй константы диссоциации сероводородной кислоты, членом уравнения (II) — $(K_1K'_2)$ можно пренебречь.

Первая кажущаяся константа диссоциации сероводородной кислоты pK'_1 рассчитывалась по формулам:

$$pK'_1 = 6{,}87 - 0{,}4\sqrt{\mu} \qquad \text{(при 20°С)}$$

и

$$pK'_1 = 7{,}23 - 0{,}4\sqrt{\mu}, \qquad \text{(при 9° С)},$$

где μ — ионная сила.

Значение последней для черноморской воды вычислялось по формуле

$$\mu = 0{,}036\,Cl^{0}/_{00}.$$

Для хлорностей 10—11—12‰, свойственных сероводородной зоне Черного моря, величины «ионной силы» равны 0,360; 0,396 и 0,432.

ТАБЛИЦА 8

Боратная щелочность, 10^{-5} *экв/л*

Cl, ‰	pH											
	0° C											
	7,3	7,4	7,5	7,6	7,7	7,8	7,9	8,0	8,1	8,2	8,3	8,4
2												1
3									1	1	1	1
4								1	1	1	1	1
5							1	1	1	1	2	2
6					1	1	1	1	1	1	2	2
7					1	1	1	1	1	2	2	3
8				1	1	1	1	1	2	2	3	3
10		1	1	1	1	1	2	2	2	3	3	4
12	1	1	1	1	1	2	2	2	3	3	4	5
15	1	1	1	2	2	2	3	3	4	5	6	7

Cl, ‰	pH											
	5° C											
	7,3	7,4	7,5	7,6	7,7	7,8	7,9	8,0	8,1	8,2	8,3	8,4
2											1	1
3									1	1	1	1
4							1	1	1	1	1	1
5						1	1	1	1	1	2	2
6					1	1	1	1	1	2	2	2
7				1	1	1	1	1	2	2	2	3
8			1	1	1	1	1	2	2	2	3	3
10		1	1	1	1	1	2	2	3	3	4	4
12	1	1	1	1	1	2	2	3	3	4	5	5
15	1	1	1	2	2	2	3	4	4	5	6	7

Cl, ‰	10° C											
2										1	1	1
3								1	1	1	1	1
4							1	1	1	1	1	2
5						1	1	1	1	2	2	2
6					1	1	1	1	1	2	2	3
7				1	1	1	1	1	2	2	3	3
8			1	1	1	1	1	2	2	3	3	4
10		1	1	1	1	1	2	2	3	3	4	5
12	1	1	1	1	2	2	2	3	3	4	5	6
15	1	1	1	2	2	3	3	4	5	6	7	8

Cl, ‰	15° C											
2										1	1	1
3									1	1	1	1
4							1	1	1	1	1	2
5						1	1	1	1	1	2	2
6					1	1	1	1	1	2	2	3
7				1	1	1	1	1	2	2	3	3
8			1	1	1	1	1	2	2	3	3	4
10		1	1	1	1	1	2	2	3	3	4	5
12	1	1	1	1	2	2	3	3	4	5	5	6
15	1	1	2	2	2	3	4	4	5	6	8	9

Cl, ‰	20° C											
2										1	1	1
3								1	1	1	1	1
4						1	1	1	1	1	1	2
5					1	1	1	1	1	2	2	2
6				1	1	1	1	1	2	2	3	3
7			1	1	1	1	1	2	2	3	3	4
8		1	1	1	1	1	2	2	3	3	4	4
10	1	1	1	1	1	2	2	3	3	4	5	5
12	1	1	1	2	2	2	3	3	5	6	7	8
15	1	1	2	2	3	3	4	5	6	7	8	10

Cl, ‰	25° C											
2										1	1	1
3								1	1	1	1	1
4						1	1	1	1	1	2	2
5					1	1	1	1	1	2	2	2
6				1	1	1	1	1	2	2	3	3
7			1	1	1	1	1	2	2	3	3	4
8		1	1	1	1	1	2	2	3	3	4	4
10	1	1	1	1	2	2	2	3	4	4	4	5
12	1	1	1	2	2	2	3	3	4	5	7	8
15	1	1	2	2	3	3	4	5	6	8	9	11

ТАБЛИЦА 9

Гидросульфидная щелочность (HS^-), ее отношение к общей щелочности (*Alk*) и сумме сернистых соединений (ΣH_2S) в воде сероводородной зоны Черного моря (октябрь 1960 г.)

Концентрация H_2S, *мл/л*	Преобладающие глубины, *м*	HS^-, 10^{-5} *экв/л*		$\frac{HS^-}{\Sigma H_2S}$, % *		$\frac{HS^-}{Alk}$, % **	
		пределы колебаний	среднее	пределы колебаний	среднее	пределы колебаний	среднее
0—1	150—200	1—5	2,5	75—100	96	0,3—1,5	0,9
1—2	200—300	4—8	5,7	80—100	86	1,1—2,1	1,6
2—3	300—500	8—12	9,6	86—92	90	2,2—3,1	2,9
3—4		12—16	13,4	81—94	88	3,0—3,9	3,4
4—5	750	17—23	18,6	86—95	89	3,9—7,7	4,7
5—6		20—25	22,3	84—93	89	4,6—9,1	5,3
>6	>1000 *м*	21—29	25,9	75—93	86	4,8—7,8	6,0

* Абсолютное содержание HS^- и ΣH_2S (в *мкл/л*)

** Абсолютное содержание HS^- и величина *Alk* (в *экв/л*).

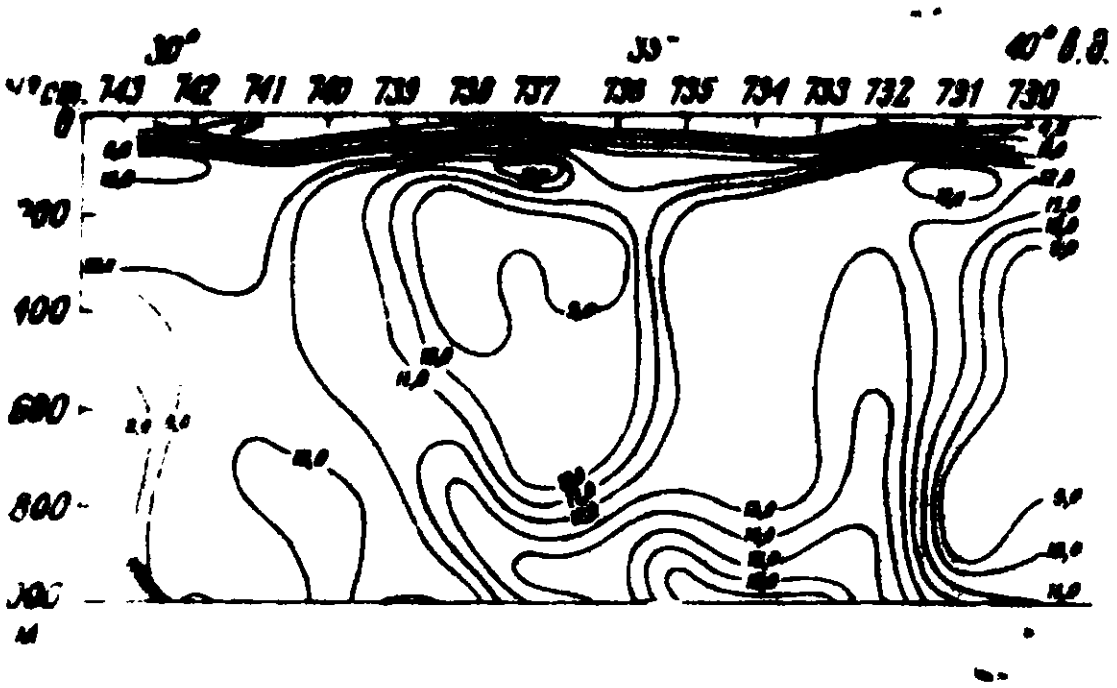


Рис. 1. Содержание свободной углекислоты ($\times 10^4$ *атм*) в воде Черного моря по параллели 43°30' с. ш.

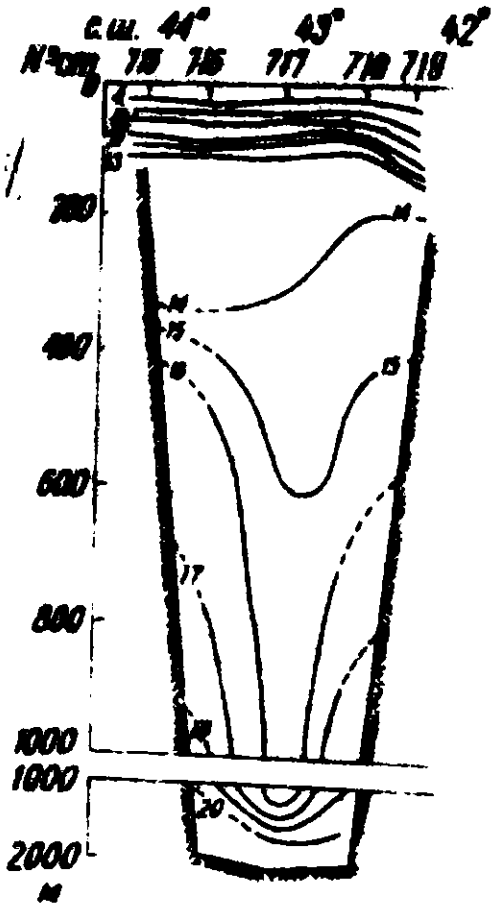


Рис. 2. Содержание свободной углекислоты ($\times 10^4$ *атм*) в воде Черного моря по 30-му меридиану

Вычисленные нами значения pK', при температуре 9° С для хлорности 10, 11—22‰ равны соответственно 6,99; 6,98 и 6,97.

В табл. 9 приводятся крайние и средние значения гидросульфидной щелочности в воде Черного моря, рассчитанные по материалам, полученным в октябре 1960 г. на 29 станциях.

Эти данные с учетом значений, полученных на ст. 722 (табл. 10), показывают:

1. Гидросульфидная щелочность возрастает с глубиной, при этом увеличивается и ее доля по отношению к общей щелочности.

2. Гидросульфидная щелочность на больших глубинах значительно превышает (более чем в 10 раз) боратную; последняя в сероводородной зоне составляет около $2 \cdot 10^{-5}$ *N*.

3. При содержании сульфидов более 1 *мг/л* гидросульфиды составляют в среднем 86—96% от общего содержания сернистых соединений, остальное приходится на свободный сероводород. Это согласуется с расчетами И. И. Волкова (1962).

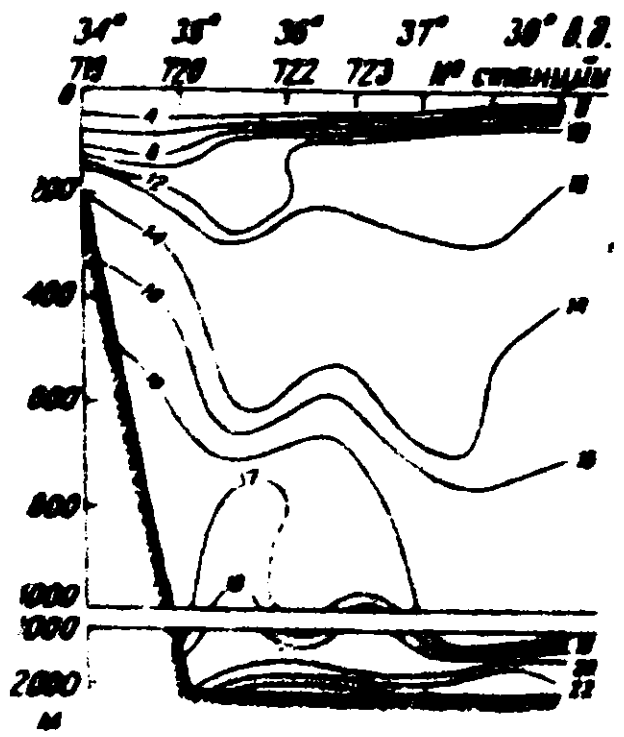


Рис. 3. Содержание свободной углекислоты ($\times 10^4$ *атм*) в воде Черного моря на разрезе мыс Инеболу — г. Сочи

Переходим к описанию рассчитанных нами данных по содержанию свободной углекислоты. В водах Черного моря парциальное давление углекислоты возрастает с глубиной от (3,0—3,9) 10^{-4} *атм* на поверхности до (20—25,8) 10^{-4} *атм* в глубинных слоях халистатической области восточной половины Черного моря (ст. 721 и 722) [1].

В табл. 10 представлено вертикальное распределение свободной углекислоты на ст. 722 (халистатическая область восточной половины Черного моря) в pCO_2 и в *мол/л* (C_{CO_2}). Необходимые пересчеты сделаны по формуле: $C_{CO_2} = pCO_2 \cdot \alpha_s$, где α_s — растворимость CO_2 в морской воде (в *мол/л*). Необходимые данные по α_s помещены в табл. 11; они рассчитаны по материалам Буха (1945).

[1] Это более чем в 5 раз выше по сравнению с глубинными водами Атлантического океана.

ТАБЛИЦА 10

Свободная углекислота и сернистые соединения в воде Черного моря на ст. 722

Горизонт, м	t, °C	Cl, ‰	pH$_в$	H$_2$S, мг/л	Щелочность, 10^{-3} экв/л: общая	бората-ная	гидросульфатная	pCO$_2$, 10^{-4} атм	Свободная CO$_2$	Свободный H$_2$S	HS$^-$/Alk	HS$^-$/ΣH$_2$S
									10^{-5} мол/л		% *	
0	18,16	10,01	8,39	—	332	5	—	3,3	1,3	—	—	—
5	18,17	10,01	8,42	—	335	5	—	3,3	1,3	—	—	—
10	17,94	10,01	8,39	—	332	5	—	3,3	1,3	—	—	—
25	8,93	10,11	8,36	—	333	5	—	3,3	1,7	—	—	—
35	7,70	10,23	8,33	—	334	4	—	3,6	1,8	—	—	—
50	7,20	10,38	8,25	—	333	3	—	4,6	2,4	—	—	—
61	7,66	10,58	8,16	—	334	3	—	6,0	3,2	—	—	—
76	7,82	10,84	8,01	—	334	2	—	8,6	4,6	—	—	—
101	8,16	11,30	7,85	—	334	2	—	11,6	5,9	—	—	—
151	8,50	11,64	7,85	0,08	330	2	—	11,8	6,0	—	—	—
202	8,64	11,83	7,96	0,83	349	3	2	9,3	4,9	0	0,6	100
304	8,78	12,02	7,80	2,39	359	2	6	14,0	7,0	1	1,7	86
507	8,88	12,18	7,85	4,73	398	2	12	13,8	6,9	2	3,0	86
761	8,92	12,27	7,78	7,52	424	2	19	16,9	8,5	3	4,5	86
1014	8,88	12,32	7,82	8,16	437	2	21	15,7	7,8	3	4,8	88
1523	9,01	12,33	7,74	10,18	449	2	25	20,3	10,2	5	5,6	83
1777	9,08	12,33	7,73	10,40	456	2	26	21,0	10,5	5	5,7	84
2030	9,07	12,33	7,64	11,66	453	1	28	25,8	12,9	6	6,2	82

* См. примечания к табл. 9.

ТАБЛИЦА 11

Растворимость CO$_2$ в морской воде (10^{-4} *мол/л*) для хлорности 2—16‰, рассчитанная по данным Бука (1945)

Cl, ‰	0° C	2	4	6	8	10	12	14	15	16	18	20	22	24	25	26	28	30
2	755	705	655	630	610	570	530	498	466	450	437	411	385	365	345	335	327	311	295
4	740	692	644	620	600	560	520	488	456	440	428	404	380	360	340	330	322	308	290
6	730	680	630	605	586	548	510	480	450	435	423	399	375	355	335	325	317	301	285
8	720	668	616	590	572	536	500	472	444	430	418	394	370	350	330	320	312	296	280
10	705	655	605	580	562	526	490	464	438	425	413	389	365	345	325	315	307	291	275
12	690	642	594	570	552	516	480	456	432	420	408	384	360	340	320	310	302	286	270
14	680	632	584	560	543	509	475	449	423	410	399	377	355	335	315	305	298	284	270
16	670	622	574	550	534	502	470	442	414	400	390	370	350	330	310	300	294	282	270
0	770	718	666	640	620	580	540	508	476	460	446	418	390	370	350	340	332	316	300

Содержание CO_2 по вертикали на ст. 722 колеблется от $1{,}3 \cdot 10^{-3}$ до $13 \cdot 10^{-3}$ *мол/л*. На глубине более 1000 *м* отношение содержания свободного H_2S к содержанию свободной CO_2 в *мол/л* равно около 0,5.

Пространственное распределение свободной углекислоты в водах Черного моря представлено графически на профилях разрезов (рисунки 1, 2, 3). Схематическая карта станций опубликована ранее (Скопинцев, Смирнов, 1962). Как видно из графиков, в поверхностном слое Черного моря изолинии pCO_2 сгущены и располагаются почти горизонтально. Ниже 100 *м* вертикальные градиенты pCO_2 значительно меньше, и ход изолиний pCO_2 в толще вод приобретает в ряде районов более сложный характер.

Выводы

1. На основании современных данных по величинам термодинамических констант диссоциации угольной кислоты вычислены кажущиеся константы диссоциации угольной кислоты применительно к солености и температуре вод Черного моря.

2. При расчете содержания свободной углекислоты в воде сероводородной зоны Черного моря, помимо боратной, учтена гидросульфидная щелочность. Для этого на основании современных величин термодинамических констант диссоциации сероводородной кислоты, вычислено содержание гидросульфидных и сульфидных ионов. В глубинных водах Черного моря гидросульфидная щелочность более чем в десять раз превышает боратную.

3. Парциальное давление углекислоты в воде Черного моря, рассчитанное по материалам 9-го рейса нис «Михаил Ломоносов» (октябрь 1960 г.), составляет в поверхностном слое (3,0—3,9) 10^{-4} *атм* и, увеличиваясь с глубиной, достигает максимальных значений — $25{,}8 \cdot 10^{-4}$ *атм* в придонном слое халистатической области восточной половины Черного моря.

4. Вычислено содержание отдельных форм сернистых соединений в воде Черного моря.

Приносим благодарность А. З. Хлыстову, Е. А. Пастуховой и В. Г. Карпову за помощь в проведении расчетной и чертежных работ.

ЛИТЕРАТУРА

Брунич С. В. 1933. Методика химической океанографии. М., изд-во Гидрометеослужбы.

Волков И. И. 1962. Состояние сероводорода в воде и осадках Черного моря.— Труды Ин-та океанологии АН СССР, т. 54.

Головин Ф. И. 1959. Термодинамическая константа первой ступени диссоциации сероводородной кислоты в водных растворах при различных температурах.— Гидрохим. материалы, т. 29.

Заводнов С. С., Крюков П. А. 1960. О величине второй константы диссоциации сероводородной кислоты.— Изв. АН СССР, серия хим., № 9.

Крюков П. А., Заводнов С. С., Горемыкин В. Э. 1961. Карбонатное равновесие в минеральных водах группы «Кавказские минеральные воды».— Гидрохим. материалы, т. 34.

Скопинцев Б. А., Попова Т. П. 1963. О накоплении марганца в водах сероводородных бассейнов на примере Черного моря.— Сб. «Геохимия осадочных месторождений марганца» (Труды Геологического ин-та АН СССР, вып. 97).

Скопинцев Б. А., Смирнов Э. В. 1962. Распределение сероводорода в Черном море осенью 1960 г.— Океанология, т. 2, вып. 3.

Чигирин Н. И. 1930. Концентрация водородных ионов, щелочность и свободная углекислота в Черном море.— Труды Второго Всесоюзного гидрологического съезда, т. 3. Л., изд. Гидрологического ин-та.

Чигирин Н. И. 1956. Атлас номограмм для обработки океанографических данных. М., Изд-во АН СССР.

Харнед Г., Оуэн Б. 1952. Физическая химия растворов электролитов. М., ИЛ.

Barnes H. 1959. Apparatus and methods of oceanography. Part 1 — Chemical. New York.

Buch K. 1938. New determination of the second dissociation constant of carbonic acid in sea water.— Acta Acad. Abo. Math. et Phys., v. 11, No. 9.

Buch K. 1945. Kolsyrejamvikten i Baltiska havet.— Fennia, Bd. 68, No. 5.

Buch K. 1951. Das Kohlensaure gleichgewichtssystem im Meerwasser.— Havsforsningsinstitutets Skrift., Helsingf., No. 151.

Buch K., Harvey H. W., Wattenberg H., Gripenberg S. 1932. Uber das Kohlensauresystem im Meerwasser — Cons. int. Explor. Mer. Rapp., v. 79.

Harned H. S., Davis R. 1943. The ionization constant of carbonic acid in water and the solubility of carbon dioxide in water and aqueous salt solutions from 0° to 50°.— J. Amer. Chem. Soc., v. 65, No. 10.

Harned H., Scholes S. 1941. The ionization constant of HCO_3^- from 0° to 50°.— J. Amer. Chem. Soc., v. 63, No. 6.

Harvey H. W. 1955. The chemistry and fertility of sea waters. Cambridge.

Shedlowsky Th., Mcinnes D. A. 1935. The first ionization constant of carbonic acid 0° to 38° from conductance measurements.— J. Amer. Chem. Soc., v. 57, No. 9.

Г. Д. МАКАРОВА

КИСЛОРОДНЫЙ РЕЖИМ АЗОВСКОГО МОРЯ И УСЛОВИЯ ЕГО ФОРМИРОВАНИЯ В ПЕРИОД ЗАРЕГУЛИРОВАННОГО СТОКА р. ДОН

АзНИИРХ

Зарегулирование режима р. Дон путем создания Цимлянского водохранилища привело к сокращению межгодовых и сезонных колебаний водности Дона, что в свою очередь стабилизировало поступление биогенных элементов в Азовское море. Сократился удельный вес минеральных солей и значительно возросла доля органических форм в биогенном стоке Дона (Шеломов, Спичак, 1961). Вследствие этого изменились условия продуцирования и минерализации органического вещества, что не могло не оказать влияния на формирование кислородного режима, основные черты которого рассматриваются в данной работе.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе использованы материалы съемок Азовского моря АзЧерНИРО (1953—1957 гг.) и АзНИИРХ (1958—1964 гг.). Ежегодно проводилось обычно 5 съемок моря на 50 станциях. Содержание растворенного в воде кислорода определялось на трех горизонтах на каждой из них (поверхность, 5 *м* и 0,5 *м* от дна) по методу Винклера. Процент насыщения кислорода рассчитывался по океанологическим таблицам Н. Н. Зубова (1957).

При камеральной обработке материалов вся акватория моря была разбита на 113 квадратов, размер которых в море по широте и долготе равен 10 милям, в Таганрогском заливе по долготе — 6,6 и широте — 10 милям. Для каждого квадрата вычислялось среднее, максимальное и минимальное насыщение воды кислородом в поверхностном и придонном горизонтах для каждого сезона года. По этим данным были построены карты распределения насыщенности вод кислородом, представленные на рис. 1.

СЕЗОННАЯ ДИНАМИКА И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОРОДА

З и м а. Данных по содержанию растворенного кислорода в зимние месяцы, относящихся к рассматриваемому периоду, очень мало. Но и они дают основание говорить о довольно высоком насыщении вод кислородом в этот сезон. Для поверхностного горизонта оно составило в среднем 97%, в придонном слое 95%. Минимальные значения, соответственно, 90 и 50%, максимальные — 123 и 130% насыщения. Наиболее высокое содержание кислорода отмечено в западном и юго-восточном районах моря, наиболее низкое в центральном (рис. 1, *а*).

В е с н а. Поверхностные воды Азовского моря весной почти полностью насыщены кислородом, придонные близкие к насыщению. Количество случаев перенасыщения в этих слоях составляет соответственно 72 и 56% от общего числа наблюдений. Однако наибольшее насыщение кислородом не превышало 240%. Это почти на 60% ниже в сравнении с периодом естественного режима р. Дон. Максимальное насыщение, как правило, приурочено к центральной области моря, минимальное — к периферийной (рис. 1, *б*).

Поверхностный слой

Придонный слой

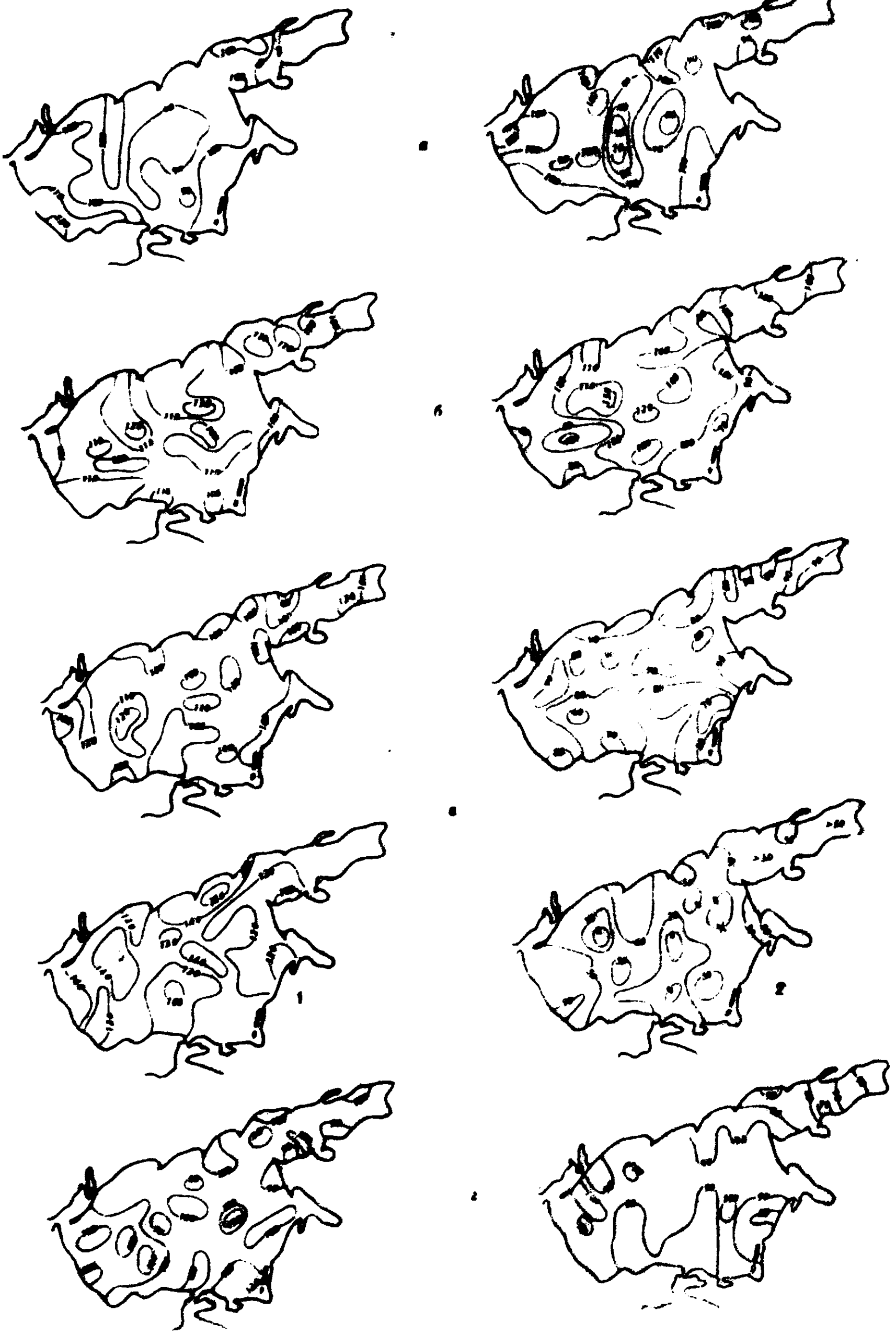


Рис. 1 Насыщение кислородом (%) поверхностных и придонных вод Азовского моря

а — июнь, б — июль, в — август, г — сентябрь

Для всех снимков приведены изолинии средних величин насыщения, а для лета — также и изолинии экстремальных величин (1 и 5). Крестиком отмечена Железнянская банка

Лето. В летний сезон среднее насыщение воды кислородом на поверхности моря равно 100% при колебаниях от 60 до 240%. Число случаев перенасыщения снижается по сравнению с весной до 42%. В придонном слое насыщение воды в среднем по морю составило 80% при колебаниях от 0 до 130%.

Однако, по средним значениям насыщенности, не представилось возможным выделить зону с устойчивым дефицитом кислорода. Для обнаружения последней в придонном слое по всем квадратам были выбраны величины минимального насыщения воды кислородом из тех, которые ниже 100%. В этом случае довольно отчетливо выделились зоны дефицита кислорода — это центр моря и район Железинской банки (рис. 1, *2в*).

Для суждения об интенсивности фотосинтетических процессов в поверхностном слое моря выбраны максимальные величины насыщения от 100% и выше, по которым также построена карта. Высокое насыщение воды кислородом наблюдалось в западном, на отдельных участках северного и центрального районов, тогда как низкое — преимущественно в южной половине моря (рис. 1, *1в*).

Осень. Среднее насыщение кислорода в поверхностном и придонном слоях равно 96% при колебаниях в поверхностном слое от 55 до 168%, а в придонном — от 35 до 154%.

НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ КИСЛОРОДНОГО РЕЖИМА

Факторами среды, оказывающими прямое или косвенное влияние на содержание кислорода в море, являются процессы фотосинтеза, температура, ветровая деятельность, перемешивание и др. Для установления их влияния на содержание кислорода в воде нами использованы данные за апрель, июль и октябрь, как наиболее полные.

Интенсивность фотосинтеза, температура воды и устойчивость вод (показатель их вертикального перемешивания) определяются весной, преимущественно, характером предшествующей зимы (Спичак, 1960*а*, 1964). После холодных зим, как правило, в море наблюдаются низкая температура воды, пониженная динамика вод и интенсивное развитие фитопланктона.

Указанные факторы обеспечивают энергичное растворение в воде атмосферного кислорода, а также обогащение активного слоя в море кислородом за счет фотосинтеза. Коэффициент корреляции среднего по всему морю процента насыщения с биомассой фитопланктона составляет $0{,}68 \pm 0{,}10$, с устойчивостью $0{,}67 \pm 0{,}11$.

Летом процессы фотосинтеза также играют большую роль. Важное значение в этот период имеет и видовой состав фитопланктона. Как показали исследования Г. П. Пицык (1951) и А. Я. Алдакимовой (1965), высокое содержание кислорода наблюдается в годы массового развития синезеленых водорослей (1961, 1962), а низкое — в периоды господства диатомовых водорослей (1955, 1963).

В то же время прямое влияние фотосинтеза на содержание кислорода затушевывается влиянием динамики вод. Она определяет, с одной стороны, перенос биогенных элементов в поверхностные слои, а тем самым интенсивность фотосинтеза. С другой стороны, от нее зависит снабжение придонных горизонтов кислородом.

Большая роль динамики вод в формировании кислородного режима придонных горизонтов Азовского моря летом проявляется и в том, что зоны с недостатком кислорода в воде (зоны «заморов»), как правило, совпадают с районами максимальной устойчивости водных масс (рис. 2).

Дефицит кислорода в центральной части Азовского моря отмечался и в период бытового стока реки (Чугунов, 1926; Воробьев, 1949; Данко, 1951; Мордухай-Болтовский, 1953; Федосов, 1955*а*).

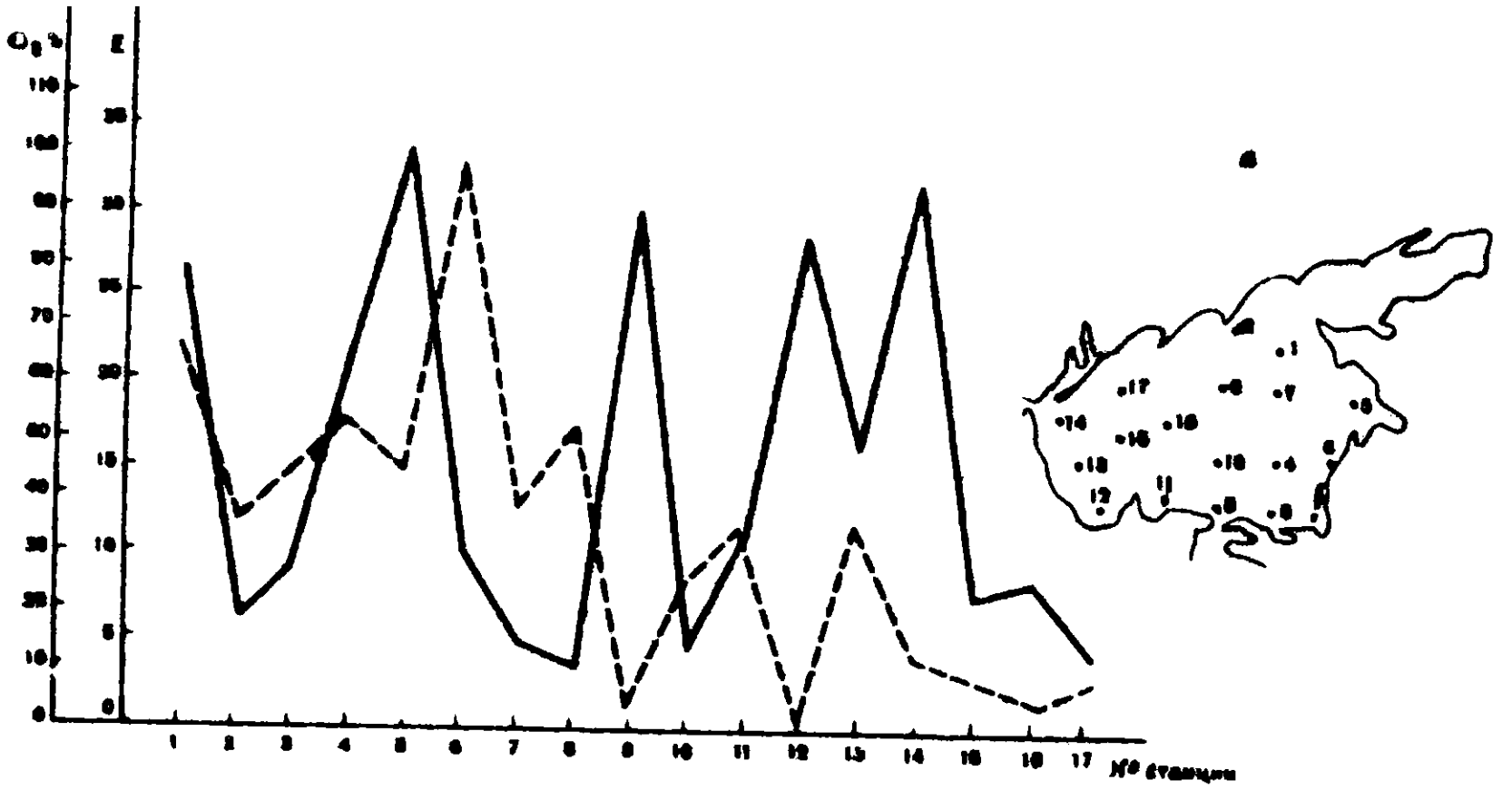


Рис. 2. Вертикальная устойчивость (E, тыс. *усл. ед.*) и насыщение вод кислородом в придонном слое Азовского моря (2—4 июля 1963 г.)

а — расположение станций

Как показали наши исследования, в период зарегулированного стока Дона зона заморов оказалась, так же как и ранее, в центральном районе моря. Однако, в отличие от прошлых лет четко выделился новый заморный участок моря — район Железинской банки (см. рис. 1, *в*).

В прогнозах по поводу изменения режима Азовского моря, которое можно было ожидать в связи с гидростроительством на Дону (Дацко, 1951; Мордухай-Болтовский, 1953; Федосов, 1955*б*), высказывались предположения, что из-за уменьшения водного стока снизится поступление биогенных элементов и органического вещества в море и заморы будут редким явлением для него.

В первые годы рассматриваемого периода (1953—1958) вследствие аномальности гидрометеорологического режима (Спичак, 1960*б*) и связанного с ним снижения продуктивности Азовского моря, о чем свидетельствуют данные таблицы, заморные явления, действительно наблюдались только однажды, в 1957 г. В дальнейшем, несмотря на снижение водного стока Дона, содержание биогенных элементов как в реке, так и в море (Шеломов,

Содержание биогенных продуктов (*мг/м*³) в водах Азовского моря до и после зарегулирования стока р. Дон

Год	Органические соединения		Год	Органические соединения	
	азота	фосфора		азота	фосфора
До зарегулирования			**После зарегулирования**		
	620	41	1958	560	55
После зарегулирования			1959	1090	58
			1960	830	63
1953	560	48	1961	1000	75
1954	520	35	1962	910	70
1955	510	29	1963	1040	67
1956	540	25	1964	1150	70
1957	840	69			

Соколова, Ивченко, 1963; Макарова, 1964*а*; Цурикова, Шульгина, 1964) характеризовалось высокими показателями. Интенсивное цветение синезеленых водорослей в Таганрогском заливе, имевшее место в 1959—1962 гг. (Алдакимова, 1965), и вынос их в собственно Азовское море, напротив, даже увеличили содержание органического вещества в воде и грунте (Прокопенко, 1963). Это создало биологическую предпосылку для заморов.

Рис. 3. Распределение насыщенности вод кислородом (%) в придонном слое Азовского моря (14—24 июля 1963 г.)

С увеличением содержания органического вещества в воде и грунтах возрастает повторяемость заморов. В 1960—1964 гг. заморы в Азовском море возникали ежегодно. На половине площади моря в 1963 г. отмечалось полное отсутствие кислорода в придонном слое (рис. 3).

В Таганрогском заливе пониженное насыщение вод кислородом как при бытовом режиме реки, так и в первые годы зарегулирования стока, если и имело место, то лишь в один из летних месяцев и носило обычно локальный характер. Но в 1964 г. на большей части западного района залива и вдоль южного побережья его центрального района наблюдался значительный дефицит кислорода. Насыщение вод кислородом здесь снижалось до 10%. Столь низкие величины насыщения в открытых участках залива наблюдались впервые.

Наблюдения за кислородным режимом Азовского моря в условиях зарегулированного водного стока (Макарова, 1964*б*) подтвердили ранее высказанные положения о причинах заморов в Азовском море (Федосов, 1955). Основной причиной возникновения летних заморов в море является резкий недостаток кислорода в придонных слоях, обусловленный слабым вертикальным перемешиванием водных масс. При этом не исключается, конечно, и роль биохимических процессов, протекающих в водоеме.

Рассматривая, факторы, определяющие содержание кислорода в водах Азовского моря осенью, можно прийти к заключению, что превалирующее значение среди них имеют фотосинтетические процессы (коэффициент корреляции $0{,}74 \pm 0{,}11$).

Выводы

1. Насыщение и распределение кислорода в водах Азовского моря подвержены значительным сезонным изменениям.

Среднее его количество после зарегулирования Дона осталось таким же, как и при бытовом стоке реки. Однако максимальное содержание кислорода во время наших исследований не превышало 240% насыщения, что на 60% ниже по сравнению с периодом до зарегулирования водного стока.

2. Несмотря на снижение водного стока Дона, заморные явления в Азовском море не прекратились.

3. После зарегулирования Дона заморные явления в связи с массовым развитием синезеленых водорослей охватили и Таганрогский залив.

4. Площадь зоны «заморов» увеличилась по сравнению с периодом бытового стока реки, охватив, кроме центра моря, район Железинской банки.

5. Содержание кислорода в разные сезоны определяется следующими факторами: зимой — температурой воды и в меньшей степени фотосинтезом, весной — развитием фитопланктона и устойчивостью вод, летом — динамикой вод, осенью — фотосинтезом.

ЛИТЕРАТУРА

Алдакимова А. Я. 1965. Цветение воды, вызываемое синезелеными водорослями и их роль в биологии Азовского моря.— Сб. «Экология и физиология синезеленых водорослей». М.— Л., «Наука».

Воробьев В. П. 1949. Бентос Азовского моря.— Труды АзЧерНИРО, вып. 13.

Дацко В. Г. 1951. О причинах замора рыб в Азовском море.— Труды АзЧерНИРО, вып. 15.

Зубов Н. Н. 1957. Океанологические таблицы. Л., Гидрометеоиздат.

Макарова Г. Д. 1964*а*. Гидрохимический режим Азовского моря в 1962 году.— Сб. аннотаций АзНИИРХ. Ростов-на-Дону.

Макарова Г. Д. 1964*б*. Характеристика и закономерности газового режима Азовского моря.— Там же.

Мордухай-Болтовский Ф. Д. 1953. Влияние гидротехнической реконструкции Дона на биологию Азовского моря.— Труды Всес. гидробиолог. об-ва, т. 5.

Пицык Г. П. 1951. О фитопланктоне Азовского моря.— Труды АзЧерНИРО, вып. 15.

Прокопенко Е. И. 1963. Характеристика химического состава грунтов Азовского моря и Таганрогского залива.— Сб. аннотаций АзНИИРХ, Ростов-на-Дону.

Спичак М. К. 1960*а*. Влияние характера зимы на первичную продуктивность водоема.— Труды АзНИИРХ, вып. 3.

Спичак М. К. 1960*б*. Гидрологический режим Азовского моря в 1951—1957 гг. и его влияние на некоторые химические и биологические процессы.— Труды АзНИИРХ, вып. 1.

Спичак М. К. 1964. Термический и ветровой режим Азовского моря.— Сб. аннотаций АзНИИРХ. Ростов-на-Дону.

Федосов М. В. 1955*а*. Причины возникновения дефицита кислорода в Азовском море.— Труды ВНИРО, т. 31, вып. 1.

Федосов М. В. 1955*б*. Химическая основа кормности Азовского моря и прогноз ее изменения в связи с гидростроительством на реках.— Труды ВНИРО, т. 31, вып. 1.

Чугунов Н. Л. 1926. Предварительные результаты исследования продуктивости Азовского моря.— Труды Азово-Черноморской научно-промысловой экспедиции, вып. 1.

Цурикова А. П., Шульгина Е. Ф. 1964. Гидрохимия Азовского моря. Л., Гидрометеоиздат.

Шеломов И. К., Соколова Е. В., Иваненко С. И. 1963. Биогенный сток Дона.— Труды АзНИИРХ, вып. 6.

Шеломов И. К., Спичак М. К. 1961. О причинах колебаний продуктивности Азовского моря.— Сб. «Первичная продукция морей и внутренних вод». Минск, изд. Министерства высшего, среднего специального и профессионального образования БССР.

Л. И. РОЖАНСКАЯ

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИНКА В ВОДЕ АЗОВСКОГО МОРЯ

ИНБЮМ

Литературный обзор о содержании цинка в морской воде до 1955 г. сделан Морита (Morita, 1955). Однако некоторые результаты ранних исследований, приведенные в этой сводке, являются завышенными из-за отсутствия надежных методов исследования.

Содержание цинка в морской воде по результатам последних исследований, вошедших в сводку Морита, а также более поздних работ (Rona et al., 1962), колеблется от 1,3 до 23 *мкг/л*. Эти данные в основном относятся к водам Тихого океана и северным морям Атлантического океана. Для южных морей, и, в частности, для таких продуктивных, какими являются Черное и, особенно, Азовское, литературных данных по содержанию цинка не имеется, за исключением приведенной А. П. Виноградовым (1944) одной величины (65 *мкг/л*) для Черного моря.

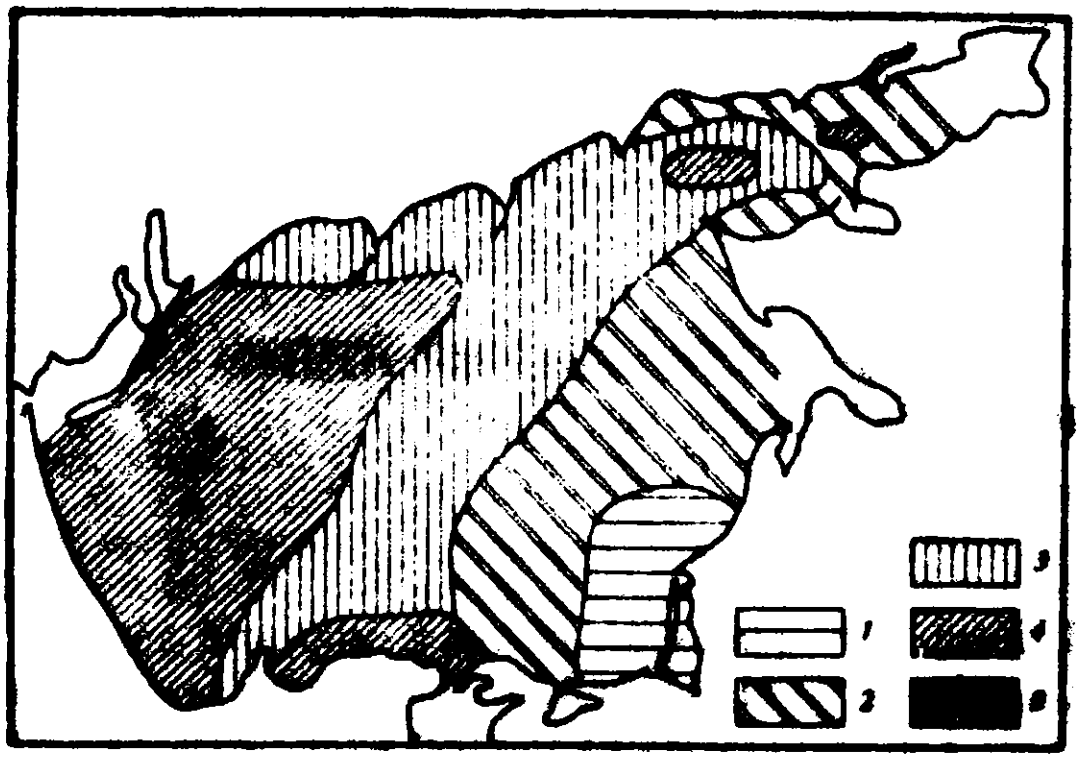
Первые сведения о содержании цинка в воде Азовского моря были получены нами в трех экспедициях в июле и октябре 1964 г. и апреле 1965 г. на судах АзЧерНИРО, а во время рейса э/с «Академик Книпович» в ноябре 1964 г. были сделаны одна глубоководная и одна мелководная станции в северо-восточной части Черного моря. Всего собрано 137 проб воды в Азовском море и 9 проб — в Черном.

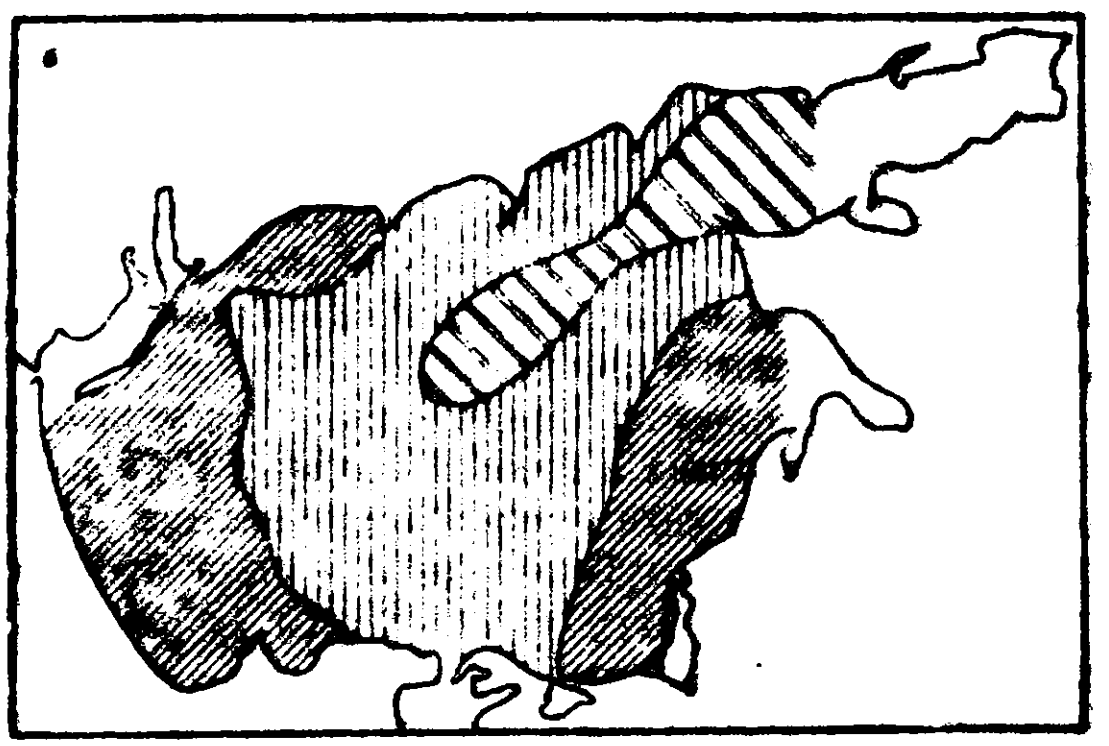
Пробы собирались винипластовым батометром и сливались в полиэтиленовые фляги. Вода фильтровалась через бумажный фильтр (синяя лента), тщательно промытый перегнанной 6 N HCl. Для сравнения были проведены параллельные анализы на цинк фильтрованной и нефильтрованной воды. Расхождения между параллельными определениями 15 фильтрованных и нефильтрованных проб воды в среднем составили 1,3%, что лежит в пределах ошибки анализа. Содержание цинка определялось дитизоновым методом при pH = 5,5 в присутствии тиосульфата натрия (Колесникова, 1961; Сендел, 1964). Согласно Сенделу, при pH = 4,0—5,5 тиосульфат натрия маскирует медь, ртуть, серебро, золото, висмут, свинец и кадмий, позволяя одновременно производить реакцию на цинк.

Как следует из полученных данных, количество цинка в воде поверхностного слоя колебалось от 3,0 до 24,1 *мкг/л* и придонного — от 12,4 до 22,8 *мкг/л* (без учета проб из Таганрогского залива).

Пробы воды из различных районов Таганрогского залива были взяты в апреле 1965 г. на 10 станциях (поверхностный слой) и в западной его половине — в июле 1964 г. на 3 станциях (поверхностный и придонный слой). Среднее содержание цинка в воде поверхностного слоя Таганрогского залива составило 10,1 *мкг/л* и в западной его половине — 8,3 *мкг/л*.

Анализируя характер горизонтального распределения цинка, следует отметить более высокие величины для поверхностного слоя в прибрежных районах по сравнению с местами, удаленными от берега. Исключение составила юго-восточная часть моря, где в апреле 1965 г. наблюдались очень низкие содержания цинка. Последнее можно объяснить влиянием рек, впадающих сюда,— Кубани и Протоки, содержание цинка в воде которых в это время, по нашим определениям, составляло соответственно 2,5 и 2,9 *мкг/л*. В июле содержание цинка в воде поверхностного слоя централь-





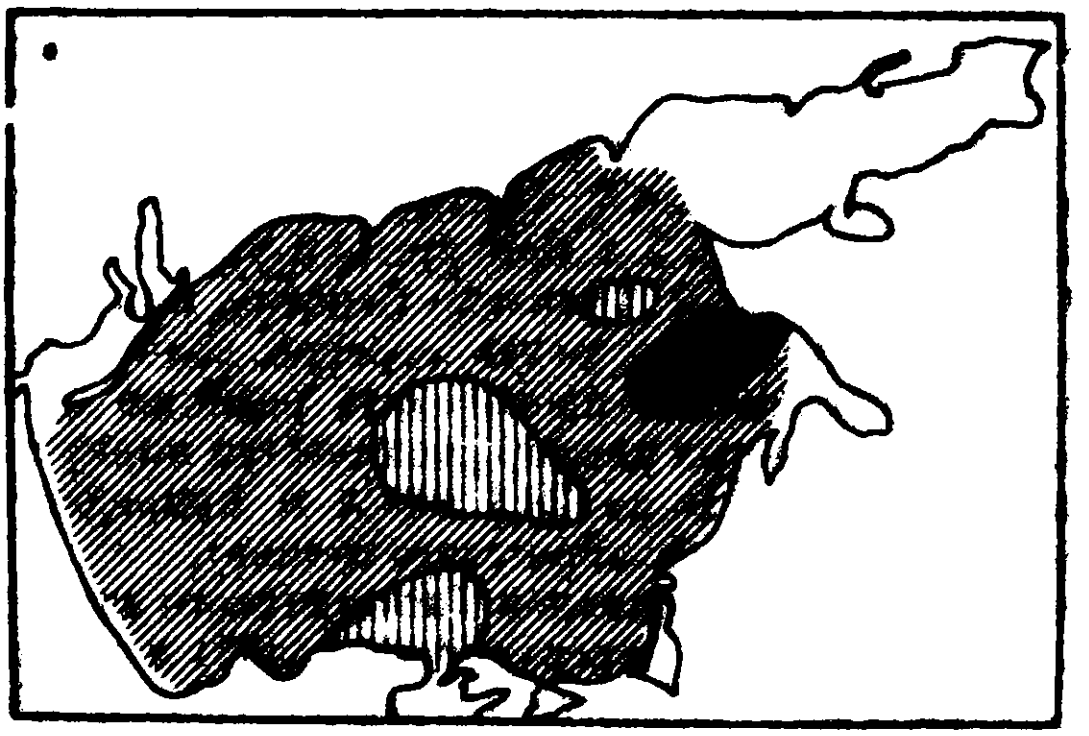


Рис. 1. Распределение цинка в поверхностных водах Азовского моря в апреле 1965 г. (*а*), в июле (*б*) и октябре (*в*) 1964 г.

1 — < 5 *мкг/л*, *2* — 5 ÷ 10, *3* — 10 ÷ 15, *4* — 15 ÷ 20, *5* — > 20 *мкг/л*

ной части моря было несколько меньше, чем в прибрежных районах, а в октябре эти величины лишь очень немногим отличались друг от друга в связи с более интенсивным перемешиванием водных масс (рис. 1, *а*, *б*, и *в*).

Для придонного слоя какие-либо резких колебаний содержания цинка в отдельных районах моря не обнаружено. Следует отметить некоторое по-

вышение количества цинка в апреле и июле в придонном слое по сравнению с поверхностным. Это, по-видимому, объясняется наиболее интенсивной минерализацией органического вещества летом и выделением в результате этого цинка в воду. В октябре в связи с затуханием процессов минерализации и более интенсивным перемешиванием водных масс содержание цинка в воде поверхностного и придонного слоев выравнивается.

В отдельные сезоны года больших колебаний в содержании цинка не обнаружено. Так, для воды поверхностного слоя среднее содержание цинка (без учета Таганрогского залива) в апреле 1965 г. составляло 11,7 *мкг/л*, в июле 1964 г.— 14,7 и в октябре 1964 — 16,7 *мкг/л*. Соответственно в воде придонного слоя — 16,5, 17,2 и 16,6 *мкг/л*. Таким образом, наиболее низкое значение для поверхностного слоя отмечено в апреле. Для придонного слоя резких колебаний по сезонам не обнаружено. Максимальная величина (17,5 *мкг/л*) была в июле.

Содержание цинка в воде Черного моря было близко к данным, полученным для Азовского моря, и колебалось от 11,2 до 20,4 *мкг/л* (таблица).

Содержание цинка (*мкг/л*) на различных горизонтах Черного моря (ноябрь 1964 г.)

44°03′ с. ш., 36°36′ в. д.		45°00′9″ с. ш., 36°38′8″ в. д.	
Горизонт, *м*	Zn	Горизонт, *м*	Zn
0	15,9	0	16,4
50	14,9	9	11,2
200	16,8	16	11,4
500	17,2	—	—
1500	18,0	—	—
2000	20,4	—	—

Содержание цинка имеет некоторую тенденцию увеличиваться с глубиной, что связано, по-видимому, с выделением его в воду в результате минерализации на больших глубинах органического вещества. Несколько повышенное количество цинка в воде поверхностного слоя можно объяснить, по-видимому, загрязнением в связи с тем, что пробы брались с большого судна («Академик Книпович»).

Содержание цинка в воде Азовского и Черного морей, по нашим определениям, близко к данным Буха (Buch, 1944) для Балтийского моря (8,0—23,0 *мкг/л*), Блека и Митчела (Black, Mitchel, 1952) — для Английского канала (9,0—21,0 *мкг/л*) и Рона (Rona et al., 1962) — для Мексиканского залива (5,6—18,7 *мкг/л*) и для Редфиш-Бея (33,0 *мкг/л*). Однако эти данные несколько выше, чем величины Морита, полученные для Тихого океана у берегов Японии (заливы Токийский, Сагами и Суруга).

ЛИТЕРАТУРА

Виноградов А. П. 1944. Геохимия рассеянных элементов морской воды.— Усп. хим., т. 13, вып. 1.

Колесникова Т. Х. 1961. Методика определения меди и цинка из одной пробы воды.— Гидрохим. материалы, т. 32.

Сендел Е. 1964. Колориметрические методы определения следов металлов. М., «Мир».

Black W. A. P., Mitchell R. Z. 1952. Trace elements in the common brown algae and in sea water.— J. Mar. Biol. Assoc. U. K., v. 30, No. 3.

Buch K. 1944. Dithizone method for determining zinc and copper in natural waters.— Finska Kemistsamfundets Medd., v. 53, Nos. 1—2.

Morita Y. 1955. Distribution of copper and zinc various phases of earth materials.— J. Earth Sci., Nagoya Univ., v. 3.

Rona E., Hood D. W., Mase L., Buglio B. 1962. Activation analysis of manganese and zinc in sea water.— Limnol. and Oceanogr. v. 7, No. 2.

А. С. ПАХОМОВА

БИОГЕННЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В ВОДАХ ГЛУБОКОВОДНОЙ ЧАСТИ КАСПИЙСКОГО МОРЯ

ГОИН

В связи с падением уровня Каспийского моря в последние годы и теми хозяйственными мероприятиями, которые проводятся в бассейнах рек, гидрологические и гидрохимические условия Каспия меняются. С целью освещения особенностей гидрохимического режима моря в настоящее время возникла необходимость в проведении новых систематических исследований, которые и были выполнены экспедициями ГОИН в 1959—1963 гг. Были проведены сезонные гидрологические и гидрохимические съемки на 9 широтных разрезах, равномерно охватывающих акваторию Среднего и Южного Каспия (рис. 1). В данной статье приводятся результаты исследований режима биогенных элементов в водах этой глубоководной части моря.

Биогенные вещества имеют важное значение в море, так как они определяют его биологическую продуктивность. Соединения фосфора и азота лимитируют развитие фитопланктона и таким образом могут ограничивать жизнедеятельность организмов.

Режим биогенных элементов подчинен закономерным изменениям во времени и пространстве, зависящим от биохимических и гидрологических процессов, протекающих в море. Очень часто биогенные элементы служат более тонкими индикаторами динамики и происхождения водных масс, чем, например, соленость и другие макрокомпоненты.

Нами определялись минеральные формы фосфора (фосфаты), азота (нитраты и нитриты), кремний (кремнекислота), причем характеристика давалась по сезонам.

ФОСФАТЫ

Фосфаты являются наиболее важным гидрохимическим компонентом, характеризующим биологическую продуктивность моря. В химическом отношении соединения фосфора более устойчивы по сравнению с соединениями других биогенных элементов, особенно азотистых. Потребление нитратного азота часто более интенсивно, чем потребление фосфора. При полном исчезновении нитратов присутствие фосфатов еще можно обнаружить, хотя абсолютное содержание фосфора в морской воде обычно ниже, нежели количество нитратного азота.

В Каспийском море концентрации фосфатов, за очень редким исключением, не превышают 60 *мкг*Р/*л*. Они сильно меняются в разное время года (табл. 1).

В верхней фотосинтетической зоне (от поверхности до 25—50 *м*) содержание фосфатов понижено за счет потребления их фитопланктоном. По вертикали оно постепенно возрастает в результате окисления падающего сверху органического вещества и регенерации фосфатов. Глубже 400—500 *м* этот процесс несколько замедляется в связи с уменьшением содержания в воде кислорода. Во впадинах у дна иногда отмечается даже уменьшение фосфатов по сравнению с предыдущими горизонтами.

Пространственное распределение фосфатов зависит от многих причин.

Явно сказывается речной сток — воды западной части Каспийского моря богаче фосфатами, чем воды восточной части, где стока нет. В Южном Каспии и в Апшеронском районе местами наблюдается обогащение фосфатами поверхностного слоя в результате подъема глубинных вод. Иногда, наоборот, происходит опускание обедненных вод на глубины.

Для сравнения режима фосфатов в Среднем и Южном Каспии сделан подсчет средневзвешенных количеств элементарного запаса фосфатов (в *мкг* Р/*л*) по глубинным зонам (табл. 2) [1].

Как в Среднем, так и в Южном Каспии ясно видно различие в содержании фосфора в верхнем деятельном слое воды до 100 *м* и слое от 100 *м* до дна. Верхний слой обеднен фосфатами, так как здесь идет потребление их фитопланктоном. В нижних горизонтах в результате разложения органического вещества фосфаты накапливаются. В деятельном слое воды Южного Каспия во все сезоны, кроме лета, наблюдается меньшее содержание фосфатов, чем в Среднем, что, очевидно, объясняется бо́льшим их потреблением в связи с высокой интенсивностью биохимических процессов в условиях повышенных температур воды в южной части моря. Толща воды ниже 100 *м* обогащена фосфатами, причем в большей степени в Южном Каспии. Наиболее однородное распределение по вертикали отмечается зимой (особенно в Среднем Каспии, что объясняется здесь лучшим перемешиванием вод в это время года).

Общая картина режима фосфатов представляется в следующем виде. Деятельный слой воды до 50—100 *м* подвержен влиянию многих факторов гидрологического и биохимического характера. В нем протекают процессы фотосинтеза, развивается фитопланктон, затрачиваются биогенные вещества, концентрация их падает и может доходить до аналитического нуля. В глубинных слоях преобладают обратные процессы, связанные с окислением и разложением органических тканей до минеральных продуктов, которые и концентрируются в придонных горизонтах.

Чтобы проследить изменения в режиме фосфатов в многолетнем аспекте, сравнивалось их содержание за различные периоды. По данным С. В. Бруе-

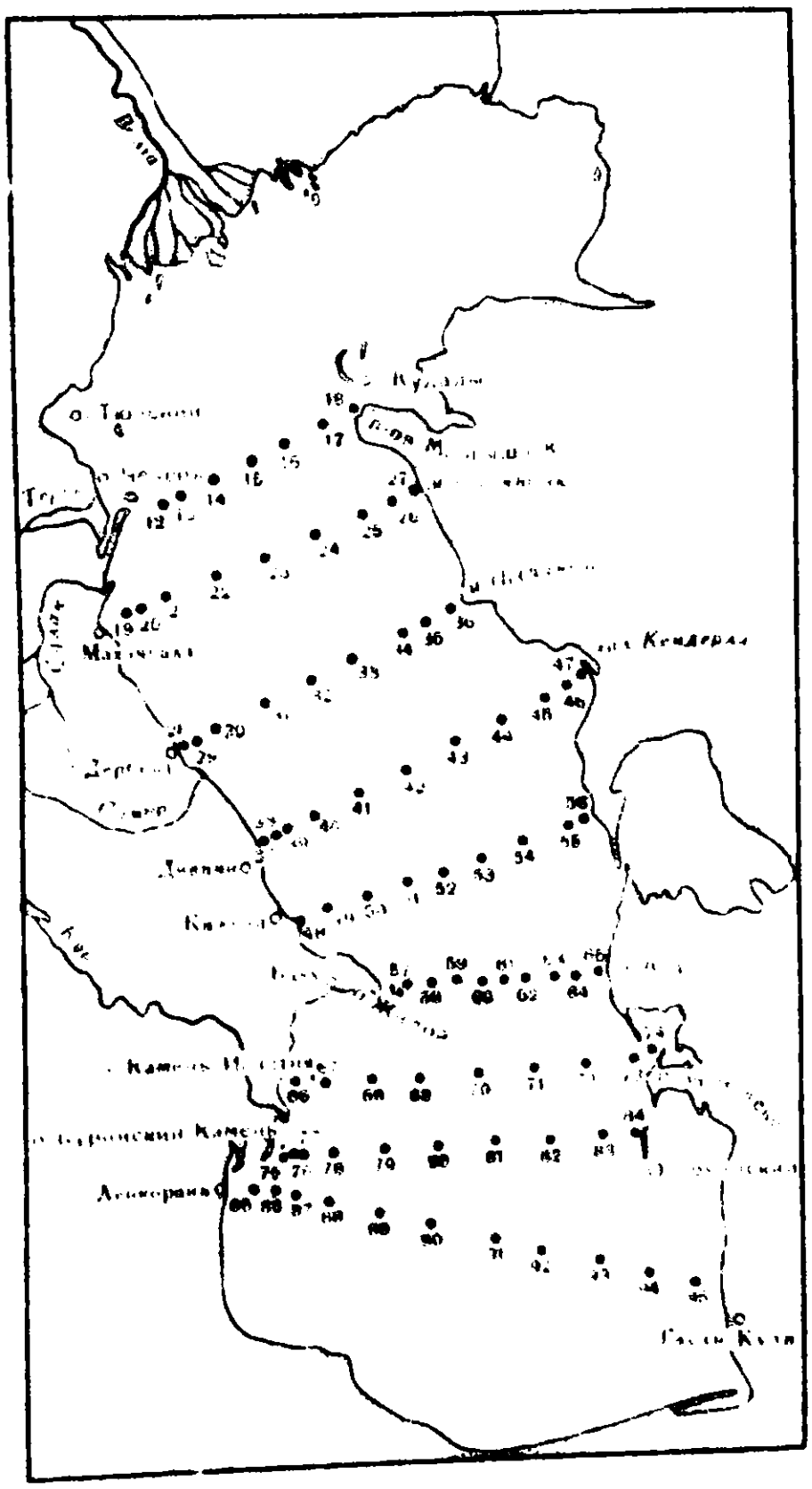


Рис. 1. Расположение станций в Каспийском море, на которых производились гидрохимические наблюдения

[1] Под элементарным запасом фосфатов подразумевается абсолютное содержание их в колонке любой заданной высоты с основанием в 1 $дм^2$.

ТАБЛИЦА 1

Вертикальное распределение фосфатов (*мкг* Р/*л*) в водах Среднего и Южного Каспия по сезонам (средние данные за 1950—1963 гг.)

Горизонт, *м*	Средний Каспий				Южный Каспий			
	Зима	Весна	Лето	Осень	Зима	Весна	Лето	Осень
0	13,7	6,1	8,3	5,1	11,6	4,1	9,1	1,6
10	10,4	5,2	7,3	4,9	9,7	2,1	5,5	—
25	10,1	3,9	4,9	4,4	9,3	3,6	6,1	1,9
50	14,5	8,2	8,8	6,9	10,2	3,1	10,4	3,2
75	16,3	13,2	8,7	—	18,8	8,8	11,9	—
100	15,7	18,7	8,8	9,4	16,4	11,4	17,5	7,3
150	22,4	24,0	11,8	14,5	22,4	20,0	14,0	14,5
200	23,6	27,4	17,6	16,9	22,8	24,8	31,2	15,9
300	26,3	27,7	24,5	15,6	26,6	37,7	34,2	20,1
400	—	36,6	26,7	22,2	28,8	38,5	36,0	26,1
500	22,5	38,7	32,6	37,5	27,4	37,3	36,0	30,2
600	20,0	44,2	39,6	36,8	—	35,3	46,0	36,0
750	16,0	46,6	33,2	44,3	27,5	41,7	52,0	—
800	—	—	—	—	36,2	43,6	55,0	—

ТАБЛИЦА 2

Элементарный запас фосфатов (*мкг* Р/*л*) в Среднем и Южном Каспии для разных сезонов

Зона, *м*	Средний Каспий				Южный Каспий			
	Зима	Весна	Лето	Осень	Зима	Весна	Лето	Осень
0—10	120	56	78	50	106	31	73	—
10—25	153	69	92	69	142	42	87	44
25—50	308	151	171	141	244	85	205	64
50—100	755	672	440	404	665	360	700	262
Всего	1336	948	781	664	1157	518	1065	370
100—150	952	1070	515	585	970	785	788	545
150—200	1150	1285	735	785	1130	1120	1130	790
200—300	2490	2760	2106	1620	2470	3120	3270	1800
	4880 *							
300—400		3210	2506	1990	2770	3810	3540	2310
400—500		3760	2960	2280	2840	3780	3600	2810
500—600	2120	4150		3710		2630	4100	3410
			6340 2*		5600 2*			
600—700		3950		3660			4700	4200
	2700 3*					5775 3*		
700—750		2030	1600	2120	1382		2500	
								4200 4*
750—800	—	—	—	—	1590	2132	2675	
Всего	14292	22215	16761	17560	18492	24162	26273	20035
Средневзвешенные величины фосфатов								
0—100	13	9,5	7,8	6,6	12	5,2	11	3,7
100—300	22	34	26	27	26	34	38	29
0—800	21	31	23,4	24,3	24,5	31	34	26

* Значение относится к слою 300—500 *м*.
2 * Значение относится к слою 500—700 *м*.
3 * Значение относится к слою 600—750 *м*.
4 * Значение относится к слою 700—800 *м*.

ТАБЛИЦА 3

Вертикальное распределение фосфатов (*мкг* Р/*л*) в Среднем и Южном Каспии в разные годы (летний сезон)

Горизонт, *м*	Средний Каспий			Южный Каспий		
	1934	1937–1941	1959–1963	1934	1937–1941	1958–1963
0	—	7,0	8,3	—	5,0	6,6
10	—	—	7,0	—	—	5,8
25	—	7,0	5,8	—	5,0	5,2
50	—	9,0	9,6	—	6,0	6,7
100	10	17	13	11	10	13
200	25	22	21	24	26	24
300	—	31	24	—	31	30
400	36	35	28	39	37	32
500	—	38	33	—	42	33
600	48	44	34	49	47	40
700	—	48	35	—	59	40
800	63	—	35	76	60	45
800	—	—	—	72	—	—

вича (1937), в 1934 г. фосфаты в поверхностном слое в летнее время выражались ничтожными величинами (табл. 3). Содержание их в толще воды до 100 *м* было меньше, чем в период наших исследований. Ниже 100—200 *м* и до дна, наоборот, содержание фосфатов резко увеличивалось и было значительно больше. При сопоставлении материалов 1959—1963 гг. с материалами 1937—1941 гг. можно сделать несколько иной вывод: в верхних слоях до 200 *м* значения оказались ближними, а с 300 *м* до дна ранее они были выше.

Все эти изменения находятся в связи с газовым режимом и динамикой вод. Как показали исследования режима кислорода, циркуляция вод, по данным 1934 г., доходила до слоя 100—200 *м*, который являлся как бы барьером, препятствующим дальнейшему обмену вод. К 1941 г. турбулентное перемешивание вод стало более интенсивным, и фосфаты из зоны их аккумуляции начали поступать в верхние, обедненные биогенами слои. В период наблюдений распределение фосфатов по вертикали было довольно равномерным, особенно в Среднем Каспии.

Между содержанием фосфатов и содержанием кислорода в воде существует количественная зависимость, которая прослеживается на кривых, иллюстрирующих ход этих компонентов по глубине (рис. 2).

По среднемноголетним (1934—1943) величинам фосфатов и кислорода для глубоководных разрезов Среднего и Южного Каспия (Дивичи — зал. Кендерли и о-в Куринский Камень — о-в Отурчинский)

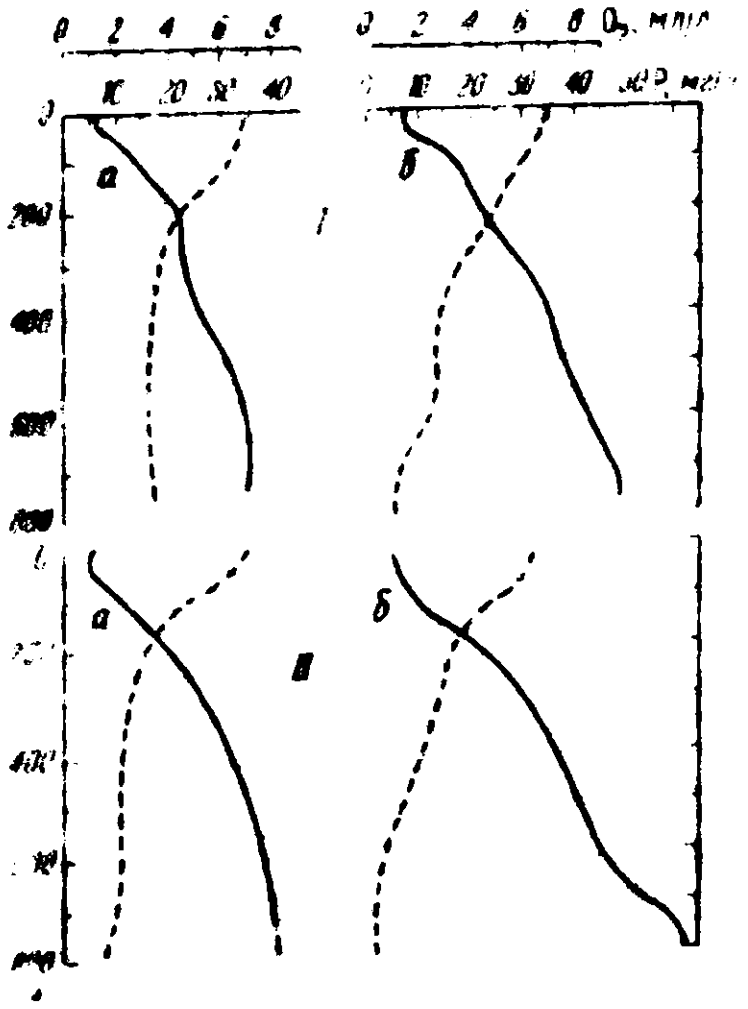


Рис. 2. Вертикальное распределение фосфатов (—) и кислорода (- - -)

I — Средний, *II* — Южный Каспий, *а* — 1959—1963 гг., *б* — 1934—1943 гг.

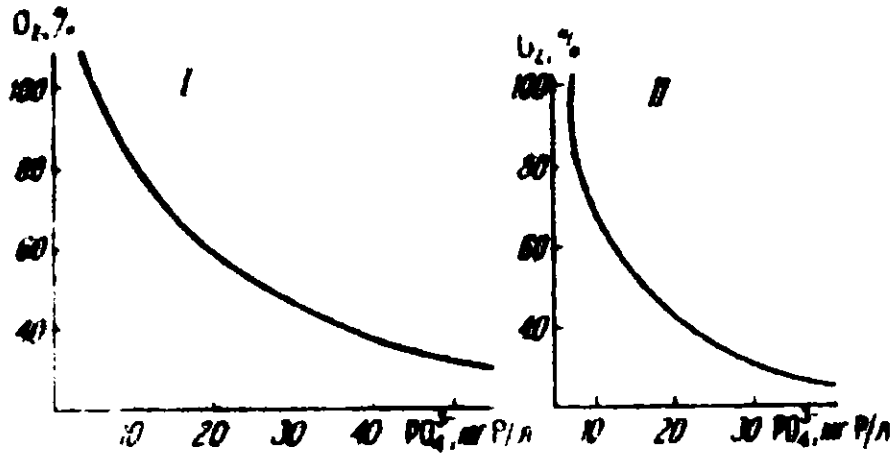


Рис. 3. Связь между фосфатами и кислородом

I — Средний, II — Южный Каспий

К. И. Ивановым (личное сообщение) были построены графики связи. На глубинах 100—500 *м* для первого разреза и 200—600 *м* для второго. Эти связи выражались прямыми линиями. Выше и ниже этих глубин расположение точек не подчинялось линейному закону. Методом наименьших квадратов были выведены уравнения зависимости фосфора и кислорода, которые имели следующий вид:

1. Для разреза о-в Дивичи — зал. Кендерли

$$O_2\,(мл/л) = 8{,}27 - 0{,}15\,P\,(мг/м^3).$$

2. Для разреза о-в Куринский Камень — о-в Огурчинский

$$O_2\,(мл/л) = 7{,}06 - 0{,}13\,P\,(мг/м^3).$$

Нами на основании данных за 1959—1963 гг. выявлены связи между кислородом и фосфатами, которые представляются не прямыми линиями, как это было ранее, а гиперболами (рис. 3). Для построения графиков взяты так же, как и в 1934—1943 гг., среднемноголетние величины на тех же разрезах для глубин от 100 *м* до дна. Верхний слой воды до 100 *м* не рассматривался, так как поступление кислорода из атмосферы при перемешивании и фотосинтезе нарушает закономерную зависимость между элементами в этой зоне. Выведены уравнения, которые получили следующий вид: для Среднего Каспия (разрез Дивичи — зал. Кендерли)

$$P\,(мкг/л) = \frac{2165}{O_2\,(мл/л)} - 16{,}5 \quad \text{или} \quad O_2\,(мл/л) = \frac{2165}{P\,(мкг/л) + 16{,}5},$$

для Южного Каспия (разрез о-в Куринский Камень — о-в Огурчинский)

$$P\,(мкг/л) = \frac{1071}{O_2\,(мл/л)} - 5 \quad \text{или} \quad O_2\,(мл/л) = \frac{1071}{P\,(мкг/л) + 5}.$$

На найденной математической зависимости следует, что для образования того или иного количества фосфатов из органического вещества необходимо затратить вполне определенное количество кислорода из окружающей водной среды. Найденные уравнения могут отвечать только ограниченному отрезку времени, так как гидрологические и гидрохимические условия среды очень динамичны.

НИТРАТЫ

Из всех форм связанного азота наиболее важное значение в море имеют нитраты. Они интенсивно потребляются фитопланктоном, поэтому при развитии фотосинтетической деятельности количество их в поверхностных слоях быстро истощается и падает до аналитического нуля. Наличие же нитратов в зоне фотосинтеза весной и летом свидетельствует о непрерывном пополнении их из нижних слоев, т. е. о хорошем водообмене между верхними слоями, где идет потребление нитратов, и нижними, где они концентрируются в результате регенерации. В таких случаях нитраты могут служить показателями скорости вертикального перемешива-

ния водных масс. При распаде органических остатков питратный азот регенерируется, причем этот процесс происходит более сложно, чем регенерация фосфатов.

Наибольшее содержание нитратов в году и равномерное распределение их в толще воды в Среднем Каспии в зимний период объясняются, с одной стороны, тем, что нет потребления нитратов в это время года, и, с другой — поступлением их из глубинных слоев в процессе интенсивной зимней вертикальной циркуляции и турбулентного перемешивания вод (табл. 4). В Южном Каспии в этот сезон содержание нитратов в

ТАБЛИЦА 4

Вертикальное распределение нитратов (*мкг* N_{NO_3}/*л*) в Среднем и Южном Каспии по сезонам (средние данные за 1960—1962 гг.)*

Горизонт, м	Средний Каспий		Южный Каспий		Горизонт, м	Средний Каспий		Южный Каспий	
	Зима	Лето	Зима	Лето		Зима	Лето	Зима	Лето
0	48	3,2	15	2,2	300	77	65	48	47
10	45	2,9	14	5,6	400	75	85	53	40
25	48	3,5	9,2	9,4	500	75	82	32	18
50	40	12,0	20	9,0	600	75	70	—	—
100	65	15	33	24	700	70	60	52	21
150	75	35	—	—	800	—	—	60	10
200	76	46	35	52					

* Определение нитратов проводилось на перегнанной серной кислоте с применением дифенилбензидина вместо дифениламина.

верхних слоях значительно меньше, что свидетельствует об их потреблении, следовательно, о жизнедеятельности фитопланктона. Наименьшее количество нитратов как в Среднем, так и в Южном Каспии отмечено летом в связи с расходом их на питание организмов. В зоне фотосинтеза, приблизительно до 100 *м*, количество нитратов незначительно. Ниже концентрации их постепенно увеличиваются. На средних горизонтах (200—500 *м*) они достигают максимума: 85 *мкг* N/*л* в Среднем Каспии и 50 *мкг* N/*л* в Южном. Этот обогащенный нитратами слой воды получил название нитратной подзоны (Бруевич, 1937). Формирование его обусловливается усиленной минерализацией органических остатков, падающих из зоны фотосинтеза; ниже 500 *м* этот процесс ослабевает из-за недостатка кислорода.

Чтобы проследить динамику нитратов во времени, нами сопоставлены наши данные за 1961—1962 гг. с данными Бруевича (1937) за 1934 г. (табл. 5). Распределение нитратов в толще воды стало более равномерным, особенно в зимний сезон. Нитратная подзона ранее была ярко выражена как в Среднем, так и в Южном Каспии, сейчас эта картина зимой почти не наблюдается. Летние максимумы нитратов стали более сглаженными. Если раньше содержание нитратов достигало 150—160 *мкг* N/*л*, то в настоящее время оно колеблется около 85 *мкг* N/*л* в средней части моря и около 50 *мкг* N/*л* в южной. На нижних горизонтах (700—800 *м*) содержание нитратов понижалось до нуля, сейчас этого не обнаружено. Минимальное количество нитратов на этих же горизонтах, отмеченное в 1961—1962 гг., составляет 70—60 *мкг/л* в Среднем Каспии и 50—10 *мкг/л* в Южном. Все эти изменения в режиме нитратов вполне согласуются с современным, более однородным по вертикали, распределением кислорода и pH (Пахомова, 1966).

ТАБЛИЦА 5

Вертикальное распределение нитратов (*мкг* N/*л*) в Каспийском море (разные периоды)

Горизонт., *м*	Средний Каспий				Южный Каспий			
	Зима		Лето		Зима		Лето	
	1934	1961–1962	1934	1961–1962	1934	1961–1962	1934	1961–1962
0	13	48	0	3,2	0	12	0	0,4
10	13	45	0	2,9	0	12	0	Следы
25	13	48	0	3,5	0	12	0	»
50	13	40	5	12,2	13	12	0	0,8
100	123	65	78	15	73	24	83	16
200	110	76	148	46	140	35	161	46
400	—	75	126	85	126	53	161	41
600	(47) *	75	64	70	38	—	64	21
700	—	70	—	60	—	52	0	10
800	(7) *	—	—	—	0	60	0	—
850	—	—	—	—	0	—	0	—

* Данные, по-видимому, ошибочны.

НИТРИТЫ

Нитриты являются промежуточной формой окисления азота при минерализации органического вещества. Они относятся к очень неустойчивым химическим соединениям и быстро подвергаются дальнейшему окислению, переходя в нитраты. Поэтому содержание нитритов в морской воде незначительно (следы), часто они совсем не обнаруживаются. Нитриты хорошо усваиваются фитопланктоном, но вследствие своей ничтожной концентрации практического значения как кормовой продукт не имеют.

Содержание нитритов в 1960—1962 гг. уменьшилось по сравнению с 1934 г.— оно не достигает 1 *мкг* N/*л*. Даже зимой когда в Среднем Каспии затухает, а в Южном ослабевает жизнь и биогенные элементы как правило, не потребляются, заметны только следы нитритов; количества, выраженные долями микрограммов в литре, встречаются очень редко. Все летние съемки показали отсутствие нитритов в открытой части моря. Иногда нитриты обнаруживаются в воде прибрежных участков против устьев рек в связи с выносом органического вещества.

Таким образом, содержание нитритов, как и других рассмотренных выше биогенных элементов за последние годы уменьшилось.

КРЕМНИЙ

Количество кремнекислоты колеблется в морской воде в широких пределах. Минимальные концентрации в редких случаях составляют меньше 100 *мкг*Si/*л*, максимальные иногда превышают 3000 *мкг*Si/*л*. Источником кремнекислоты в море служит материковый сток, так что по распределению и содержанию кремния в верхнем слое можно судить о распространении речных вод в море. Придонные воды могут обогащаться кремнием в процессе обмена с грунтами.

Распределение кремния на поверхности во всем Среднем Каспии различно в холодное и теплое время года. Зимой обогащена кремнием западная часть, концентрации порядка 500 *мкг* Si/*л* отмечены в прибрежных участках за счет стока Волги и других рек (Сулак, Самур). Влияние фотосинтетического фактора на содержание кремния в этом сезоне ограничено. В восточной части кремния меньше, и часто встречаются

только следы его. Весенне-летнее распределение кремния в поверхностных водах обусловливается главным образом фотосинтезом, и абсолютное количество его становится меньше по сравнению с зимой, что заметно в западной части (200—300 *мкг*Si/*л*). В восточной части, несмотря на большое развитие здесь диатомовых водорослей, содержание кремния повышено до 500 *мкг*Si/*л*, что объясняется выходом здесь глубинных вод на поверхность в теплое время года.

В центральной части Среднего Каспия концентрация кремния в поверхностных водах колеблется в зависимости от сезона в пределах 200—300 *мкг*Si/*л*. В глубоководной части содержание кремния увеличивается по вертикали и доходит до 3000 *мкг*Si/*л*, а в отдельных случаях и больших значений (табл. 6).

ТАБЛИЦА 6

Вертикальное распределение кремния (*мкг*Si/*л*) в Среднем и Южном Каспии (средние данные за 1959—1963 гг.)

Горизонт, *м*	Средний Каспий				Южный Каспий			
	Зима	Весна	Лето	Осень	Зима	Весна	Лето	Осень
0	216	117	210	296	224	114	194	221
10	225	119	216	278	239	110	143	226
25	216	126	286	320	247	107	200	241
50	437	228	365	362	243	124	328	346
75	402	295	386	—	246	256	457	—
100	700	461	560	716	518	386	575	745
150	1205	1068	573	—	1240	800	700	1095
200	1450	1113	895	936	1240	1090	1397	926
300	1280	1720	1090	—	—	1250	1530	1074
400	1350	2680	—	1570	1270	1500	1620	1326
500	1405	2790	1470	1275	1300	1707	1418	1703
600	—	2860	—	—	—	1615	1854	2220
700	—	3330	—	2700	—	—	1640	2340
750	—	—	1900	2920	1366	2120	2200	2720
800	—	—	—	—	—	—	2000	—
850	—	—	—	—	—	—	—	2660

Обращают на себя внимание летние материалы по кремнию в районе центрального желоба (глубина 200 *м*) Апшеронского порога и южного склона его. Придонные воды здесь содержат максимальное для открытой части моря количество кремния, доходящее до 3000 *мкг*Si/*л*, а по отдельным наблюдениям и до 4000 *мкг*Si/*л*. Так, в августе 1961 г. на станции разреза о-в Жилой — мыс Куули найдено 3920 *мкг*Si/*л*. Источником кремния здесь могут являться донные отложения в процессе обмена их с придонным слоем воды. По данным геологов (Клепова и др., 1962), на Апшеронском пороге прослеживается «отрицательная седиментация», т. е. размыв поверхностных грунтов. Этот процесс особенно интенсивно происходит в центральной части (глубокий желоб) и на восточной стороне. Размыв дна обусловлен большими скоростями компенсационных течений. Осадки центральной части Апшеронского порога представлены песком и илистым песком силикатного происхождения (нерастворимый в HCl остаток составляет 70% и более). Тонкая придонная муть, растворяясь в воде, обогащает ее кремнекислотой.

Распределение кремния в Южном Каспии в общем сходно с тем, какое наблюдается с Средним; особенных изменений по сезонам нет. Кремний равномерно увеличивается с глубиной. Повышенное содержание его наблюдается в районах, близких предустьевому пространству р. Куры. Так, на станциях около южного рукава р. Куры отмечено в феврале 1000 *мкг* Si/*л*, а в апреле — около 5000 *мкг* Si/*л*. Несколько повы-

шенное содержание кремния наблюдается в юго-восточной части Южного Каспия. Здесь находится банка с вулканом Грязный, продукты извержения которого могут увеличивать количество кремнекислоты в воде.

Сравнение среднемноголетних данных по кремнию в разных частях моря показывает, что содержание его в Среднем Каспии больше, чем на соответственных горизонтах в Южном; это объясняется поступлением кремния с речным стоком прежде всего в Средний Каспий. Режим кремнекислоты безусловно находится в зависимости от развития диатомовых водорослей, так как последние потребляют кремний для построения своих скелетных частей. Но, к сожалению, по причине отсутствия одновременных наблюдений за диатомовыми, не представляется возможным учесть этот важный биологический фактор.

Концентрация кремния в воде Каспийского моря повышена по сравнению с другими морями и океанами. В Аральском море (также замкнутом) содержание кремния значительно меньше (с пределами от 60 до 800 *мкг*Si/*м*³) и составляет в среднем только 250 *мкг*Si/*м*³) (Блинов, 1956). В распределении кремния в толще воды, по выражению Л. К. Блинова, наблюдается «обратная стратификация» по сравнению с обычной, а именно — наибольшее количество силикатов приходится в Аральском море на поверхностный слой воды, у дна кремния меньше. Исследователь объясняет это интенсивным потреблением кремния равномерно по всей вертикали и на всей акватории моря, что обусловлено большой прозрачностью вод и проникновением солнечной энергии до дна, на поверхности количество кремния постоянно пополняется речным стоком. Сезонный ход в Аральском море также иной, чем в Каспийском,—содержание кремния увеличивается от весны к осени в связи с сокращением речного стока.

Выводы

1. Абсолютное содержание биогенных элементов в период 1959—1963 гг. уменьшилось по сравнению с прежними годами (1934—1943), что объясняется в основном сокращением (в 2—3 раза) волжского стока.

2. Распределение в толще воды стало более равномерным в связи с усилившейся в последнее время вертикальной циркуляцией вод.

3. Максимальные концентрации отмечаются зимой и отчасти осенью, минимальные — весной и летом, когда биогенные вещества усиленно потребляются. Часто в зоне фотосинтеза они не обнаруживаются. При этом раньше всего исчезают нитриты и нитраты, а затем фосфаты. Отличается от них кремний, который резко убывает до величин порядка 100 *мкг*Si/*л*.

4. Изменения в режиме биогенных элементов обусловлены также изменением газового режима Каспийского моря, главным образом кислорода. Усиление вертикального перемешивания вод улучшило аэрацию глубинных слоев, в связи с чем возросла интенсивность процессов физико-химического и биохимического обмена в толще воды. По-видимому, отмеченные тенденции в изменении газового режима и режима питательных солей сохранятся и даже могут усилиться с дальнейшим уменьшением притока материковых вод.

ЛИТЕРАТУРА

Блинов Л. К. 1956. Гидрохимия Аральского моря. Л., Гидрометеоиздат.

Брунич С. В. 1937. Гидрохимия Среднего и Южного Каспия.— Труды по комплексному изучению Каспийского моря, вып. 4. М.—Л., Изд-во АН СССР.

Клюнова М. В., Соловьев В. Ф., Алексина Н. А., Вихренко И. М., Кулакова Л. С., Маев Е. Г., Рихтер В. Г., Сперанская И. С. 1962. Геологическое строение подводного склона Каспийского моря. М., Изд-во АН СССР.

Пахомова А. С. 1966. Изменение газового режима вод глубоководной части Каспийского моря за последние годы.— Сб. «Химические процессы в морях и океанах». М., «Наука».

М. В. ЖУРАВЛЕВ

О ВЛИЯНИИ ВЗРЫВОВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ ПРИ СЕЙСМИЧЕСКОЙ НЕФТЕРАЗВЕДКЕ, НА ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ МОРСКОЙ ВОДЫ

Госземводхоз Молдавской ССР

Для уточнения места залегания нефти в земной коре на акватории морей и океанов проводятся сейсмические исследования. Цель данной работы состояла в том, чтобы выяснить влияние взрывов различной мощности (от 5 до 96 *кг* взрывчатки) на биогидрохимические показатели воды Каспийского моря. Ранее нами было рассмотрено влияние взрыва на животные организмы в море.

Для постановки экспериментальных работ был выбран район Каспийского моря близ Норд Ост Култук. Отбор проб для гидрохимических исследований производился с мотобота «Опега» в 10—15 *м* от места взрыва на глубинах 0,5—10 *м*. Для выяснения изменения физических свойств и химического состава необходимого отбирать пробы воды в течение 3—5 *мин* после взрыва.

Использовался барометр Кнудсена с вмонтированными в него опрокидывающимися глубоководными термометрами. Температура воды определялась поверхностным термометром. Прозрачность — по белому диску. Все анализы проводились по общепринятым методикам для морских исследований с некоторыми изменениями. Плотный остаток определялся после высушивания 25 *мл* воды с содой при 150° С. Активная реакция оценивалась с индикаторами тимолблау и крезолрот по морской шкале Государственного гидрологического института. Нитратный азот определялся дифениламиновым методом, окисляемость — в нейтральной среде, насыщение кислородом — по таблицам Н. Н. Зубова.

Критерием для оценки изменений в химическом составе вод после взрыва служили данные двукратных анализов проб воды до взрыва и после взрыва. Полученные результаты представлены в таблице.

На основании этой таблицы можно прийти к заключению, что по всем регистрируемым показателям при взрывах зарядов до 10 *кг* включительно, изменений в составе морской воды не происходит.

При зарядах в 25 *кг* возможны некоторые изменения в содержании сульфатов и нитритного азота, а также прозрачности.

При зарядах в 96 *кг* может ощутимо снизиться прозрачность воды в зоне взрыва и несколько увеличиться ее pH, насыщенность кислородом, содержание сульфатов и азота (нитратного и нитритного).

Наши наблюдения показали также, что химический эффект взрыва быстро исчезает после взрыва при тех весах зарядов, которые были использованы.

Изменение физических и гидрохимических характеристик морских вод в результате подводных взрывов

Дата	Глубина взятия пробы, м	Вес заряда, кг	Температура воды, °С	Прозрачность, м	Плотный остаток, мг/л	Щелочность, мг-экв/л	Хлорность, ‰	Соленость, ‰	Сульфаты, мг SO_4/л	Растворенный кислород, мл/л	Насыщение O_2, %	Окисляемость, мг O_2/л	pH	Кремнекислота, мгSi/м³	Фосфор-фосфатный, мг P/м³	Азот нитритный, мг N/м³	Азот нитратный, мг N/м³
19.III 1961	0,5		8,8	2,2	12160	3,84	5,22	12,46	3004	8,03	106	3,44	8,25	625	3,8	0,0	0,0
		0	8,8		12320	3,94	5,22	12,46	3000	10,11	129	3,68	8,22	675	4,0	0,0	Следы
	10		8,9	2,1	12344	3,84	5,22	12,46	3008	7,95	104	3,32	8,24	650	4,0	0,0	»
	0,5	5	8,3		12328	3,92	5,22	12,46	3026	7,61	98	3,52	8,20	650	4,8	0,0	0,0
	9,5		8,6	2,0	12264	3,82	5,22	12,46	3045	8,15	107	3,20	8,29	675	4,3	0,0	Следы
	0,5	10	8,5		12800	3,86	5,23	12,46	3012	8,06	106	3,52	8,27	675	4,8	0,0	5,0
	9		9,4	2,9	12824	3,80	5,06	12,08	2900	8,09	106	3,28	8,25	650	4,4	0,0	3,5
20.III 1961	0,5	0	8,7		12852	3,82	5,22	12,46	2982	10,12	130	3,84	8,22	740	4,5	0,0	0,0
	9		8,8	1,9	12648	3,80	5,06	12,08	3079	7,97	104	3,52	8,24	800	3,8	0,15	12,0
	0,5	25	8,6		12344	3,78	5,22	12,46	3038	7,77	102	3,28	8,20	630	4,0	0,12	Следы
	9,5		9,8	1,0	12624	3,64	5,06	12,08	2956	8,06	108	3,84	8,50	670	4,4	0,18	5,0
	0,5	96	8,7		12984	3,86	5,22	12,46	3010	10,11	133	3,20	8,46	600	4,6	0,13	Следы
	9																

В. А. ХИМИЦА

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ СЕЗОННОЙ ДИНАМИКИ ГИДРОХИМИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ АДЕНСКОГО ЗАЛИВА И АРАВИЙСКОГО МОРЯ

АзЧерНИРО

Исследованию вод северо-западной части Индийского океана в настоящее время придется большое значение в связи с развитием отечественного океанического рыбного промысла. В этом отношении Аденский залив и некоторые районы Аравийского моря имеют определенный интерес. До последнего времени наши представления об океанографическом режиме Аденского залива и Аравийского моря базировались на отрывочных сведениях, полученных попутно отдельными судами и экспедициями. Обеспеченность материалами наблюдений для многих районов Индийского океана и сейчас остается крайне недостаточной. В особенности недостает синхронных наблюдений и наблюдений, выполненных непрерывно в течение целого года. Исключением, на наш взгляд, являются систематизированные данные трех экспедиций АзЧерНИРО, полученные в 1961—1964 гг. по стандартным разрезам в Аденском заливе и Аравийском море (рис. 1).

Наибольшее количество станций (290 из 370) было выполнено при этом в Аденском заливе. Отдельные разрезы в различные сезоны года повторены до восьми раз. По времени не были охвачены всего три месяца: февраль, март и апрель. Необходимо подчеркнуть, что во время работ 3-й экспедиции АзЧерНИРО на э/с «Владимир Воробьев» большинство наблюдений на повторных разрезах было выполнено последовательно с мая 1963 по январь 1964 г. Материалы этих исследований освещают в течение одного года различные гидрологические сезоны, связанные с господством и сменой юго-западного и северо-восточного муссонов.

Океанографические исследования в Аравийском море производились в сентябре, декабре и январе, преимущественно на двухсотмильных разрезах, нормальных к береговой черте. Полученные материалы позволяют дать гидрохимическую характеристику вод прибрежной зоны моря только в период северо-восточного муссона. Наблюдения на всех разрезах производились на стандартных горизонтах до глубин 1000—1500 *м*. Для отбора проб использовались батометры БМ-48, которые периодически (через 10—15 дней) промывались теплой пресной водой для удаления солей с внутренних стенок.

Растворенный в воде кислород определялся по методике Винклера (Руководство по морским гидрохимическим исследованиям, 1959). Вычисление степени насыщения воды кислородом осуществлялось с помощью таблиц для вычисления растворимости кислорода (1962). Определение фосфатов производилось по методу Денижe-Аткинса, кремнекислоты — по Дизнеру и Ванденбулько (Руководство..., 1959). Стандарты приготовлялись на дистиллированной воде, в результаты определений вводились соленые поправки: для фосфатов по таблице С. В. Бруевича и В. С. Красновой, для кремнекислоты — по С. В. Бруевичу и Л. К. Блинову (см., например, Зубов, 1957).

Гидрохимическая лаборатория на э/с «Владимир Воробьев» не имеет системы кондиционирования воздуха. Поэтому в тропиках, особенно в летний период, температура в лаборатории достигает 30—35°. Столь высокая

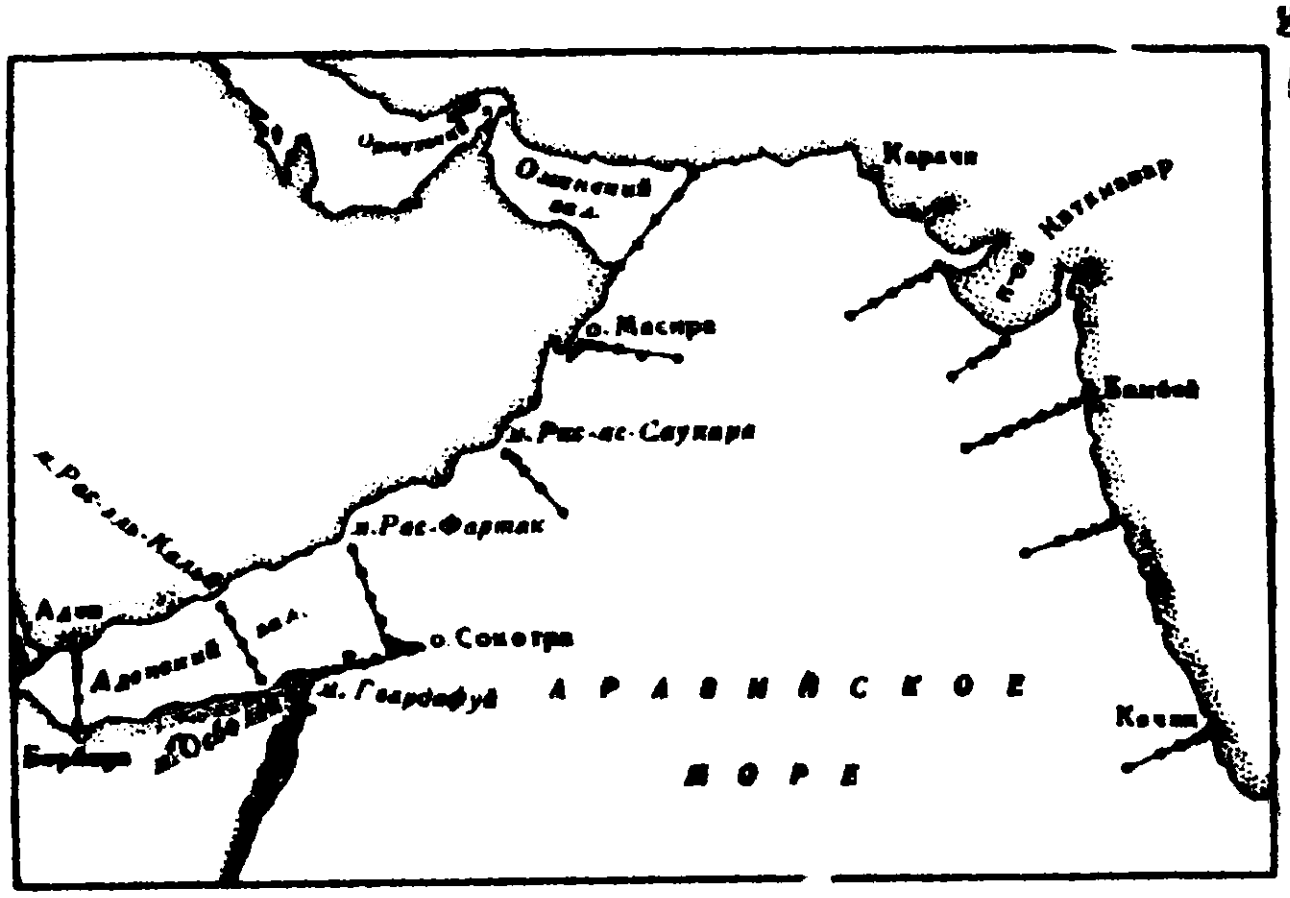


Рис. 1. Схема стандартных разрезов АзЧерНИРО в Аденском заливе и Аравийском море

температура существенным образом оказывала влияние на скорость химических реакций. Известно, что при нормальной температуре (20°) окрашивание пробы в случае присутствия фосфатов происходит через 5 *мин* после добавления реактивов. Но при температуре лаборатории выше 30° интенсивное окрашивание пробы наступает, как было нами замечено, уже через 30—60 *сек*, причем окраска устойчива в течение 5—10 *мин*. Это заставило пойти на некоторое отступление от общепринятой методики и производить колориметрирование проб через 1—2 *мин*. Возможно, что такое методическое отступление способствовало появлению систематической ошибки в сторону завышения результатов определений. Аналогичное явление наблюдалось и при определении кремнекислоты.

Из сравнения материалов наблюдений по фосфатам и кремнекислоте, полученных на «Владимире Воробьеве», с данными «Атлантиса» (Гидрологические и гидрохимические наблюдения, 1960; Розанов, 1964; Oceanographic Data..., 1957—1958; 1965) замечено, что концентрации фосфатов и кремнекислоты, найденные на «Владимире Воробьеве» для весенне-летнего периода в Аденском заливе, завышены в среднем на 15—20%. В остальные сезоны года результаты определений фосфатов и кремнекислоты на «Владимире Воробьеве» хорошо согласуются с величинами, определенными зарубежными и отечественными экспедициями. Учитывая изложенное выше, мы считаем, что к данным по фосфатам и кремнекислоте, полученным на «Владимире Воробьеве» летом в Аденском заливе, следует относиться с осторожностью, так как возможна систематическая ошибка в сторону завышения результатов.

Анализ собранного материала производился в направлении изучения самых общих черт гидрохимического режима Аденского залива и Аравийского моря. Рассмотрен также вопрос об изменении гидрохимических характеристик водных масс в связи с развитием и сменой муссонной циркуляции вод.

АДЕНСКИЙ ЗАЛИВ

Под Аденским заливом понимается часть Аравийского моря, ограниченная на западе Баб-эль-Мандебским проливом, а на востоке линиями: мыс Рас-Фартак — о-в Сокотра и мыс Гвардафуй — о-в Сокотра. Залив является связующим водоемом между двумя морями, Красным и Аравийским, гидрохимический и гидрологический режим которых различен. В зависимо

сты от интенсивности водообмена в системе Красное море — Аденский залив — Аравийское море водным массам Аденского залива в различные сезоны года бывают присущи черты того или иного водоема. Это находит отражение в характере вертикального и горизонтального распределений содержания кислорода, фосфатов и кремнекислоты.

Бо́льшую часть года (7,5 месяцев) в Аденском заливе преобладает зимний северо-восточный муссон, в то время как летний, юго-западный муссон, продолжается всего три с половиной месяца (июнь, июль, август). Переходными периодами между муссонами являются третья декада мая — первая декада июня и последняя декада сентября — первая декада октября (табл. 1). В соответствии с сезонной изменчивостью атмосферной циркуля-

ТАБЛИЦА 1

Ветры в открытой части Аденского залива по данным за период 1881—1933 гг.

Месяц	Повторяемость ветра, %									Средняя скорость, м/сек
	С	СВ	В	ЮВ	Ю	ЮЗ	З	СЗ	Штиль	
Январь	3	40	48	3	2	1	1	0	2	4,4
Февраль	4	41	44	4	1	1	1	1	3	4,4
Март	6	40	42	4	2	3	0	1	2	4,4
Апрель	8	39	36	6	3	3	0	1	4	4,0
Май	8	25	25	8	6	11	4	6	7	2,8
Июнь	3	4	5	4	19	37	22	4	2	4,0
Июль	2	2	1	2	14	58	17	2	2	6,0
Август	1	2	1	1	15	50	23	4	3	4,8
Сентябрь	6	13	15	6	11	20	16	5	8	3,0
Октябрь	6	25	40	12	6	4	1	2	4	3,2
Ноябрь	4	36	44	6	3	1	2	0	4	4,0
Декабрь	6	45	39	6	1	0	0	1	2	4,6
Среднее за год	5	26	28	5	7	16	7	2	4	4,1

ция в Аденском заливе выделяются два основных типа движения водных масс: зимний и летний. В зимний период наблюдается перемещение водных масс из Аравийского моря в залив, что способствует повышению уровня в вершине Аденского залива. У Адена, например, самый высокий уровень отмечен в мае, т. е. в конце северо-восточного муссона. Вследствие того, что вся нагоняемая вода не может переместиться через Баб-эль-Мандебский пролив в Красное море, у южного берега залива возникает стоковое течение, которое направлено на восток и отличается небольшими скоростями. Таким образом, в зимнее время в Аденском заливе наблюдается циклоническая циркуляция водных масс. В летний период на всей площади залива господствует перенос вод в Аравийское море, что приводит к значительному понижению уровня в предпроливном районе Аденского залива (у Адена самый низкий уровень отмечен в августе). Результатом этого является усиление компенсационного потока вод в подповерхностных слоях, которые отличаются пониженной соленостью и дефицитом содержания кислорода.

Более сложной представляется картина поверхностных течений в переходные периоды между муссонами. Характерной особенностью их является формирование на выходе из залива области с антициклоническим движением водных масс.

В Баб-эль-Мандебском проливе только с июня по август в поверхностных слоях наблюдается вынос вод из Красного моря в Аденский залив;

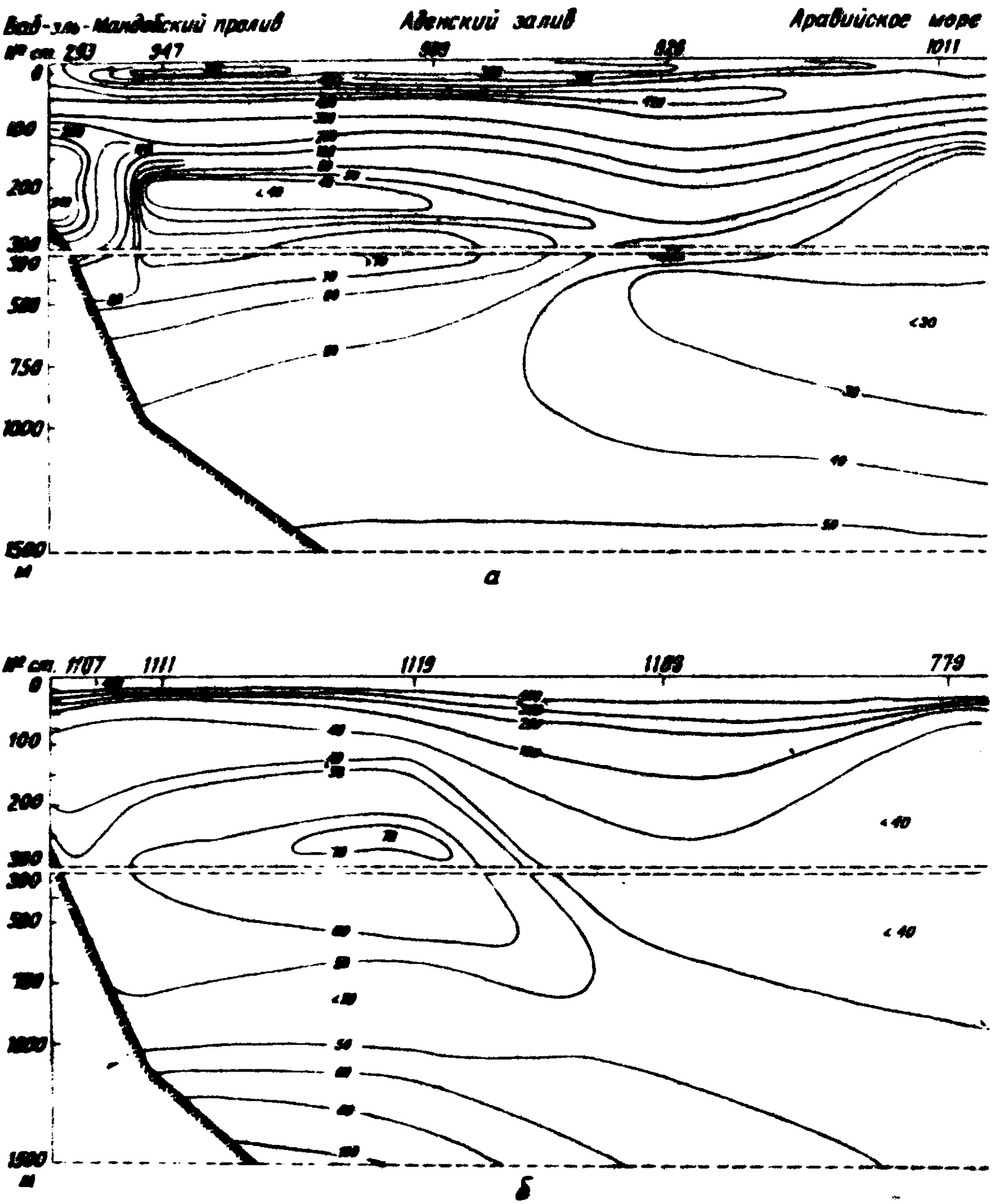


Рис. 2. Вертикальное распределение кислорода (*мл-ат/л*) в 1963 г. вдоль Аденского залива и в прилегающей части Аравийского моря

а — май, июнь; *б* — сентябрь

Координаты станций			Координаты станций		
№ 983	12°20′ с. ш.	43°38′ в. д.	№ 1107	12°24′ с. ш.	43°44′ в. д.
947	12°52′	44°49′	1111	11°16	44°48′
989	12°43′	49°10′	1119	12°43′	49°10′
926	14°37′	52°20′	1108	14°34′	52°26′
1011	16°20′	56°26′	779	17°05′	57 41′

в остальное время года преобладает течение, направленное в Красное море. В летний период компенсационный поток аденской воды в подповерхностных слоях бывает в проливе настолько сильным, что он почти полностью препятствует выходу глубинных красноморских вод в Аденский залив.

Для каждого основного сезонного типа движения вод по мере установления потока получает развитие вертикальная поперечная циркуляция. В период летнего муссона у северного берега залива преобладают сгонные явления, в результате здесь наблюдается подъем глубинных вод.

У южного побережья залива, наоборот, отмечается повышение уровня (конвергентная сторона течения), что способствует опусканию поверхностных вод в более глубокие слои моря. Таким образом, летом в Аденском заливе преобладает вертикальная поперечная циркуляция с подъемом вод вдоль аравийского побережья и опусканием — у африканского.

В период северо-восточного муссона схема вертикальной поперечной циркуляции изменяется на обратную, т. е. у северного берега залива происходит опускание вод, а у южного — подъем. Кроме того, в этот период наблюдается подъем вод в центральной части циклонической циркуляции.

В соответствии с сезонной изменчивостью горизонтального и вертикального движений водных масс гидрохимические характеристики выделенных типов вод (поверхностная аденская вода, подповерхностная вода минимальной солености, промежуточная трансформированная красноморская вода) испытывают значительные колебания во времени и пространстве (Серый, Химица, 1963).

Прежде чем приступить к анализу этих изменений, отметим основные общие черты вертикального распределения кислорода, фосфатов и кремнекислоты.

Структура вертикального распределения кислорода в Аденском заливе показана на рис. 2. Верхний (50—100 *м*) слой воды хорошо аэрирован, ниже, до глубин 1000—1200 *м*, располагается мощный слой кислородного минимума и далее находятся придонные воды, содержание кислорода в которых с глубиной постепенно возрастает. Анализ условий формирования слоя кислородного минимума в Аравийском море и Аденском заливе был выполнен ранее (Химица, 1968).

На рис. 2 отчетливо видно распространение на глубинах 300—750 *м* красноморских вод, отличающихся повышенным содержанием кислорода. При этом в период максимального стока красноморских вод (май) концентрация кислорода в подповерхностных и промежуточных слоях воды в Баб-эль-Мандебском проливе и предпроливном районе залива отличается повышенными величинами, а в период минимального поступления глубинных вод Красного моря (сентябрь) содержание кислорода на этих горизонтах резко понижается, что является следствием усиления в подповерхностных слоях компенсационного подтока вод из Аравийского моря, отличающихся очень низким содержанием кислорода.

Характер вертикального распределения биогенных элементов почти на всей акватории Аденского залива имеет обычный ход, т. е. с увеличением глубины наблюдается резкое возрастание концентраций фосфатов и кремнекислоты и лишь в придонных слоях воды содержание биогенных веществ незначительно понижается. Однако в западной части залива летом в подповерхностной водной массе отмечается наличие еще одного максимума фосфатного фосфора, что связано с распространением на промежуточных глубинах обедненных растворенным минеральным фосфором красноморских вод.

В начальный период юго-западного муссона верхний (25—50 *м*) слой воды был перенасыщен кислородом на 5—15%. Лишь в срединной части и в отдельных районах залива отмечались более низкие величины содержания кислорода. Концентрация фосфатов в верхнем 50-метровом слое воды равнялась в этот период в среднем по заливу 0,30—0,60 *мкг-ат/л*, кремнекислоты — 10—20 *мкг-ат/л*.

В результате летнего нагрева поверхностные воды становятся менее плотными и резко стратифицированными, что значительно затрудняет проникновение кислорода в глубь моря. Одновременно с этим усиливается компенсационный подток в поверхностных слоях аравийских вод и возрастают затраты кислорода на окисление органического вещества, продуцируемого в верхних слоях моря. Поэтому в августе слой воды, хорошо насыщенный кислородом, на значительной части залива становится тоньше,

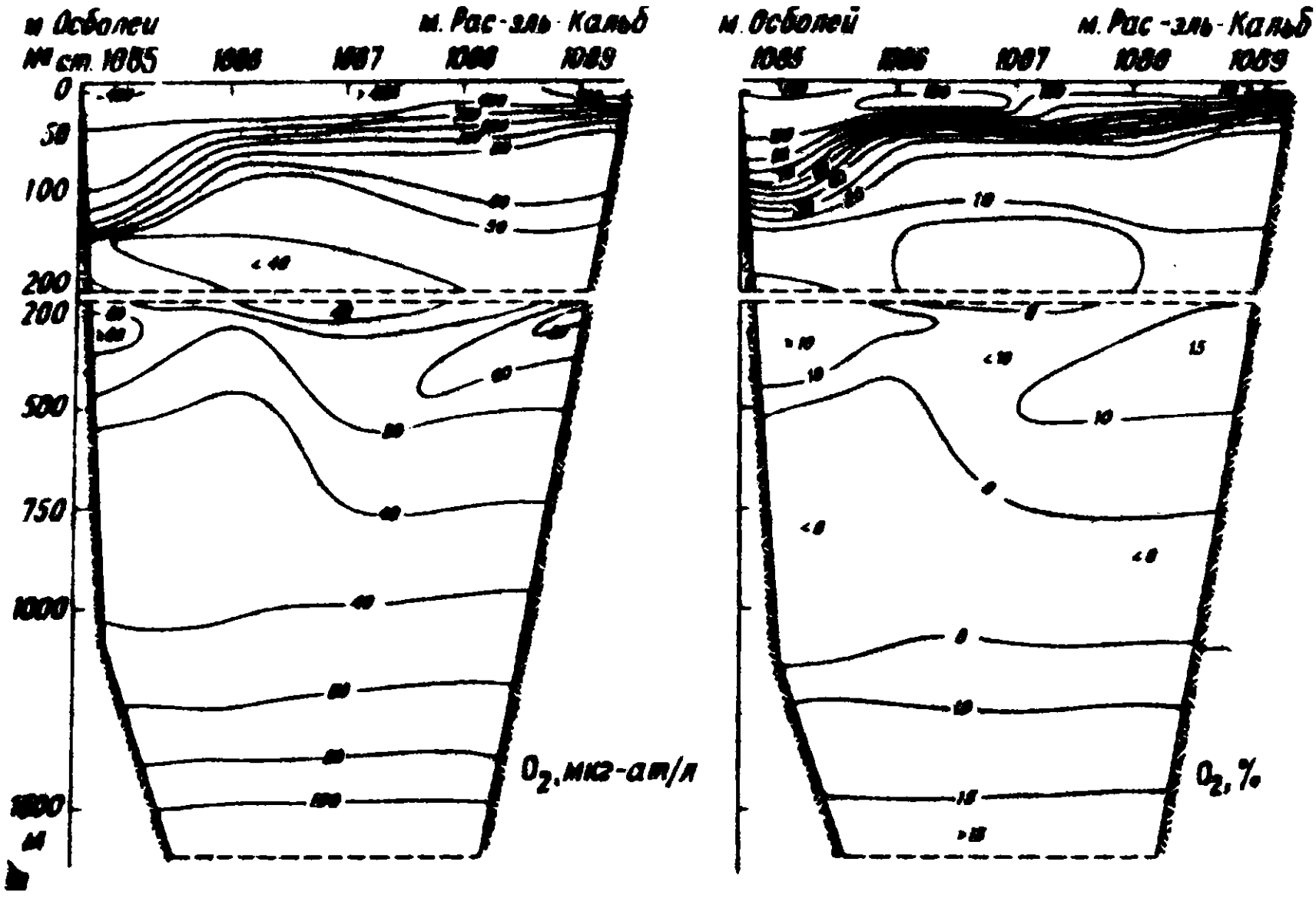


Рис. 3. Вертикальное распределение кислорода на поперечном разрезе через Аденский залив (август 1963 г.)

чем в начале летнего муссона. У северного побережья залива почти к самой поверхности моря подходят воды из слоя кислородного минимума, в то время как в районах, прилегающих к африканскому берегу, толщина хорошо аэрированного слоя воды превышает 100 *м* (рис. 3). Это является следствием летней вертикальной поперечной циркуляции водных масс в заливе.

Несмотря на значительное потребление биогенных веществ в июне и особенно в июле, связанное с массовой вегетацией фитопланктона в северной части залива (Савич, 1968), в поверхностной водной массе не наблюдалось значительного уменьшения концентраций фосфатного фосфора и кремнекислоты (табл. 2 и 3). Интенсивный вынос питательных солей с глубин происходил в период юго-западного муссона преимущественно в северной части залива. Концентрация биогенных веществ в поверхностной воде была здесь почти в 2 раза выше, чем у африканского побережья.

Интересная особенность в характере распределения фосфатов наблюдалась в августе на акватории Баб-эль-Мандебского пролива. В южной его части они оказались полностью исчерпанными. Это явление, довольно редкое для Аденского залива, вызвано специфической обстановкой, возникшей в проливе в летний период 1963 г.

В августе процессы фотосинтеза (судя по пересыщению воды кислородом) в южной части Красного моря протекали весьма интенсивно, вследствие чего фосфаты в верхнем 10—20-метровом слое были почти полностью потреблены (Тимофеев, 1968). В поверхностных слоях южной части пролива наблюдалось сильное течение из Красного моря, воды которого отличались отсутствием растворенного минерального фосфора. Эти бесфосфатные воды, перемешиваясь с аденской водой, значительно понижали в ней содержание фосфора. Однако уже к сентябрю концентрация фосфатов в поверхностной воде на значительной части пролива повысилась до 0,40 — 0,60 *мкг-ат/л*, что было вызвано сменой гидрологических условий, способствовавших адвекции богатых фосфатами аденских вод.

ТАБЛИЦА 2

Содержание (*мкг-ат/л*) фосфатов и кремнекислоты в Аденском заливе (разрез мыс Рас-эль-Кальб — мыс Осболей, июль 1963 г.)

Горизонт, м	Станция									
	987		988		989		990		991	
	P	Si	P	Si	P	Si	P	Si	P	Si
0	0,78	16	0,48	14	0,56	19	0,48	20	0,56	20
10	0,78	25	0,48	22	0,56	20	0,48	21	0,56	21
25	0,78	25	0,48	23	0,56	21	0,54	24	0,56	22
50	0,80	26	0,74	24	0,62	27	0,67	26	0,92	27

ТАБЛИЦА 3

Содержание (*мкг-ат/л*) фосфатов и кремнекислоты в Аденском заливе (разрез мыс Рас-эль-Кальб — мыс Осболей, август 1963 г.)

Горизонт, м	Станция									
	1089		1088		1087		1086		1085	
	P	Si	P	Si	P	Si	P	Si	P	Si
0	0,74	12	0,64	10	0,54	9	0,48	8	0,51	8
10	0,77	14	0,64	10	0,60	9	0,54	9	0,50	8
25	2,80	24	1,60	20	0,67	10	0,54	10	0,48	9
50	2,94	30	2,30	27	2,40	27	2,10	19	0,54	9

Распределение кислорода по вертикали в верхнем слое в переходный период от юго-западного к северо-восточному муссону имеет черты сходства с его летним распределением. Слой воды, хорошо насыщенной кислородом, отличается небольшой толщиной (0—30 *м*), а в подповерхностных водах концентрация кислорода остается на низком уровне. Однако в связи с изменением характера движения вод на всей площади залива происходит перераспределение содержания кислорода в горизонтальной плоскости, при этом наблюдается хорошее согласие между распределением кислорода и системой течений.

С установлением зимнего типа движения вод и развитием плотностной конвекции происходят изменения в характере вертикального распределения гидрохимических элементов. Распределение кислорода, характерное для периода северо-восточного муссона (рис. 4), показывает, что в декабре была уже хорошо развита зимняя вертикальная поперечная циркуляция, приводящая к обогащению кислородом более нижних слоев воды в северной части залива. В зоне моря, прилегающей к африканскому побережью, наблюдается в это время подъем подповерхностных вод, которые способствовали понижению концентрации кислорода и увеличению запасов питательных солей в поверхностном слое воды. В начальный период северо-восточного муссона процессы продуцирования органического вещества во многих районах Аденского залива протекали примерно с такой же интенсивностью, как и летом, но в более толстом слое воды. В результате верхний (25—40 *м*) слой к декабрю оказался перенасыщен кислородом на 5—10%. При этом в поверхностной воде не отмечалось значительного уменьшения биогенных веществ.

По мере стабилизации зимней циркуляции вод и дальнейшего развития плотностной конвекции слой воды с однородными характеристиками биогенных элементов становится мощнее и к декабрю концентрация фосфатов в фотической зоне моря делается равной 0,45—0,65 *мкг-ат/л*, кремнекислоты — 7—15 *мкг-ат/л*.

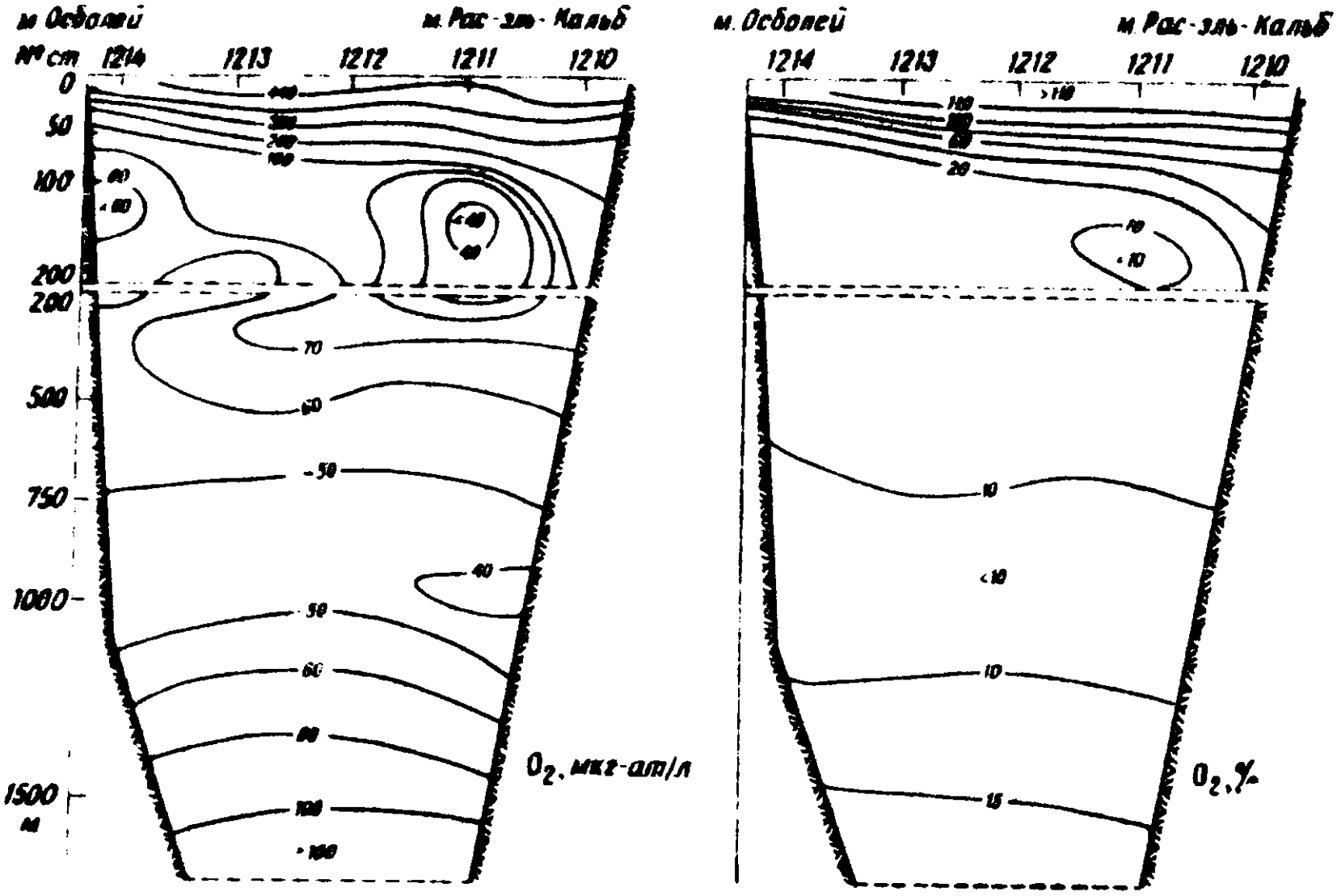


Рис. 4. Вертикальное распределение кислорода на поперечном разрезе через Аденский залив (декабрь 1963 г.)

Сезонные изменения гидрохимических условий в подповерхностной водной массе теснейшим образом связаны как с динамикой вод, так и с биохимическими процессами. При летнем типе движения вод в заливе, когда в подповерхностных слоях наблюдается усиление компенсационного подтока вод из Аравийского моря и уменьшение стока красноморских вод, концентрация кислорода понижается в подповерхностной водной массе до исчезающе малых величин (30 *мкг-ат/л*). Этому способствует также значительный расход кислорода на окисление органического вещества, продуцируемого в верхних слоях моря, минерализация которого пополняла содержание биогенных веществ в подповерхностных слоях.

В период северо-восточного муссона содержание кислорода в подповерхностной воде несколько увеличивается, а концентрация биогенных элементов остается (как и летом) на прежнем уровне или немного уменьшается. Это в первую очередь связано с изменением системы течений Аденского залива, увеличением интенсивности вертикального перемешивания водных масс и снижением скорости биохимических процессов.

Воды Красного моря, поступающие в Аденский залив в виде глубинного течения, уже в проливе, над порогом, подвергаются значительной трансформации. Они обогащаются кислородом, тогда как концентрация биогенных веществ в них сильно понижается. В Аденском заливе красноморские воды выделяются не только по высокой солености и температуре, но и по повышенному содержанию кислорода (*см.* рис. 2). Вблизи Баб-эль-Мандебского пролива воды Красного моря отличаются также пониженным содержанием растворенного минерального фосфора. Однако в результате смешения красноморских вод при их продвижении на восток с аденскими водными массами, отличающимися на этих глубинах высокой концентрацией биогенных веществ, это различие в содержании фосфатов быстро исчезает. Лишь в период максимального стока распространение красноморских вод прослеживается по пониженной концентрации фосфатного фосфора почти до середины Аденского залива.

АРАВИЙСКОЕ МОРЕ

Аравийское море представляет собой своеобразный бассейн, воды которого оказывают большое влияние на режим прилегающих частей Индийского океана. Сильное испарение с поверхности моря способствует осолонению верхних слоев воды, что в свою очередь вызывает развитие плотностной конвекции, которая охватывает в основном верхний слой моря (100—150 *м*). Ниже его располагается один или несколько скачков плотности. Такая структура вод играет важную роль в характере вертикального водообмена.

Периодическая смена муссонов приводит дважды в год к перестройке системы морских течений. Это в свою очередь способствует возникновению сгонно-нагонной циркуляции в прибрежной зоне. Летом подъемы глубинных вод, приводящие к значительному обогащению биогенными веществами поверхностных и подповерхностных слоев моря, наблюдаются у берегов Омана, зимой — у побережья Индостана.

Еще одной важной особенностью отличается Аравийское море — наличием мощного слоя минимума кислорода на глубинах от 100 до 1500 *м*. Подповерхностные и промежуточные воды, поступающие из Аравийского моря в другие части океана, хорошо прослеживаются по очень низкой концентрации кислорода.

На основании проведенных ранее исследований в Аравийском море в пределах глубины определения океанологических элементов были выделены следующие типы вод: поверхностная северо-аравийская, поверхностная южно-аравийская, подповерхностная вода минимальной солености и промежуточная трансформированная вода Персидского залива (Серый, Химица, 1963).

Ниже дается характеристика гидрохимических условий в этих водных массах у Оманского побережья (сентябрь, декабрь) и у западного побережья Индостана (декабрь, январь).

Оманское побережье. Движение вод вдоль побережья Омана, как и в других районах Аравийского моря, подвержено сезонной изменчивости, что связано с муссонной деятельностью атмосферы. Наибольшую силу и устойчивость имеет течение, вызванное юго-западным муссоном, которое в этот период у оманского берега направлено на северо-восток. В декабре отмечалась сложная система течений, хотя генеральный перенос вод вдоль побережья происходит с северо-востока на юго-запад, что соответствует зимнему типу движения вод.

Структура распределения кислорода и биогенных элементов по вертикали в Аравийском море такая же, как и в Аденском заливе. Особенно большой толщиной и очень низкими величинами содержания кислорода отличается в Аравийском море слой дефицита кислорода. Он возникает здесь в условиях ограниченного поступления кислорода сверху и из других частей океана. Кроме того, в этом слое имеют место интенсивные затраты кислорода на окисление органического вещества, особенно в северо-восточной части моря, в процессе «старения» водных масс подповерхностных и промежуточных слоев при их движении в условиях замкнутости изолиний геострофического течения (Химица, 1968).

Концентрация кислорода в верхнем (25—50 *м*) слое воды колебалась в сентябре от 360 до 430 *мкг-ат/л*. Однако на мелководье, в районе о-ва Масира, содержание кислорода на горизонте 10 *м* было понижено до 70—90 *мкг-ат/л*, что связано здесь с сильным подъемом вод. В местах выхода глубинной воды наблюдалось также резкое возрастание концентрации биогенных веществ в поверхностных слоях моря. В целом по исследуемому району содержание биогенных элементов в сентябре в прибрежной зоне было в 1,5 раза выше, чем в открытом море, а в отдельных местах (напри-

мер. район мыса Рас-эль-Хадд) концентрации фосфатов в верхнем 25-метровом слое превышали 1,00 *мкг ат-л*, кремнекислоты — 25 *мкг-ат/л*.

Продуцирование органического вещества в сентябре активно протекало лишь в верхнем 10-метровом слое моря. В более глубоких слоях на развитие фитопланктона, вероятно, оказывали угнетающее действие холодные воды из глубинных слоев моря.

В декабре по-прежнему хорошо аэрированным оставался слой толщиной в 50 *м* (400—450 *мкг-ат* O_2/*л*). Однако в связи с изменившимся режимом течений в прибрежной зоне (в отличие от сентября) наблюдалось интенсивное проникновение кислорода в глубь моря Как следствие этого верхняя граница дефицита кислорода располагалась здесь на глубинах 75—100 *м*, в то время как в открытом море — на 50 *м*.

В результате уменьшения поступления биогенных веществ из глубинных слоев моря и потребления их фитопланктоном концентрация питательных солей в фотической зоне моря к декабрю несколько понизилась. Среднее содержание фосфатов в верхнем (0—50 *м*) слое оказалось равным в декабре 0,65 *мкг-ат/л*, кремнекислоты — 10 *мкг-ат/л*. При этом кремнекислота зимой потреблялась более интенсивно, чем фосфаты. Это свидетельствует в пользу того, что в данный период преимущественное развитие имели диатомовые водоросли.

Подповерхностная вода в Аравийском море характеризуется пониженной соленостью, почти полным отсутствием кислорода и большими запасами питательных солей.

Среднее содержание кислорода в этой воде равно 30 *мкг-ат/л*. Однако в результате вертикального и горизонтального движений вод могут наблюдаться некоторые отклонения от этой величины. Например, в области антициклонической циркуляции в районе мыса Рас-Фартак и в других зонах опускания вод концентрация кислорода в подповерхностных слоях может повышаться до 90 *мкг-ат/л*.

Концентрация фосфатов в подповерхностной воде в среднем равна 1,60—2,30 *мкг-ат/л*, кремнекислоты — 32—43 *мкг-ат/л*. К декабрю общее содержание биогенных веществ в подповерхностных слоях несколько возросло, что связано с минерализацией органического вещества, интенсивное продуцирование которого протекало в верхних слоях воды в конце летнего муссона.

Формирование промежуточной трансформированной воды происходит в основном при движении персидских вод через Оманский залив. Если на выходе из Ормузского пролива соленость в придонных слоях равна 38,80—39,00‰, то в Аравийское море поступают воды с соленостью 35,80—36,00‰. Вместе с интенсивным солевым обменом персидская вода теряет в Оманском заливе свои запасы кислорода, что является следствием перемешивания с обедненными кислородом оманскими водами. Все же на выходе из Оманского залива трансформированную персидскую воду можно обнаружить в слое 200—300 *м* не только по высокой солености, но и по несколько повышенному содержанию кислорода. Об этом также свидетельствуют материалы «Антона Бруна» (Oceanographic Data..., 1965).

Концентрация биогенных веществ в промежуточной трансформированной персидской воде очень высокая (фосфаты — 2,30—3,20 *мкг-ат/л*, кремнекислота — 50—80 *мкг-ат/л*), причем в декабре содержание их в этой воде возрастает вследствие дальнейшей минерализации органического вещества, поступающего сюда из подповерхностных слоев.

Индостанское побережье. Известно, что генеральный перенос водных масс вдоль западного побережья Индостана осуществляется в период зимнего муссона с северо-запада на юго-восток. В декабре 1963 — январе 1964 г. перемещение вод вдоль побережья также происходило в этом направлении. Вместе с этим в некоторых частях исследуемого района на-

блюдалось образование циклонических и антициклонических завихрений течений. Например, на шельфе в районе Бомбея отмечалась циклоническая циркуляция, за пределами шельфа, в 200 милях на юго-запад от п-ова Катхиавар, замечено антициклоническое движение вод. В узкой прибрежной полосе моря от Кочина до Бомбея наблюдалось течение, обратное по направлению к основному потоку.

Зимой у западного побережья Индостана был хорошо насыщен кислородом слой воды толщиной 50—60 *м*. Содержание кислорода в этом слое колебалось в пределах 360—430 *мкг-ат/л* и лишь в области антициклонического завихрения концентрация кислорода в верхнем 20-метровом слое повышалась до 460 *мкг-ат/л*. Слой кислородного минимума имел наибольшую мощность и наименьшие концентрации кислорода (до 10 *мкг-ат/л*) в северной части исследуемого района. По мере продвижения к югу содержание кислорода в подповерхностной и промежуточной водных массах постепенно возрастало (до 40 *мкг-ат/л* у Кочина), а толщина слоя дефицита становилась значительно меньше, что являлось следствием турбулентного обмена со слоями, более богатыми кислородом.

При зимнем типе движения водных масс к берегу обращена дивергентная сторона течения, в результате в прибрежной зоне возникает стойная ситуация, сопровождающаяся подъемом глубинных вод. Особенно интенсивный вынос питательных солей к поверхности моря наблюдался у п-ова Катхиавар, где концентрация фосфатов на поверхности составила 0,70—1,00 *мкг-ат/л*, кремнекислоты — 20—25 *мкг-ат/л*. На более южных разрезах содержание биогенных веществ в прибрежной зоне моря было несколько меньшим, чем у п-ова Катхиавар, поскольку вынос питательных солей с глубин происходил здесь с пониженной интенсивностью.

В мористой части района концентрация биогенных элементов в поверхностной воде была почти в 2 раза ниже, чем в прибрежной полосе моря. Низкое содержание фосфатов и кремнекислоты наблюдалось в центральной части антициклонического круговорота вследствие активного потребления их фитопланктоном.

Подповерхностные и промежуточные слои воды у берегов Индостана характеризуются высоким содержанием биогенных веществ. В областях с интенсивным вертикальным водообменом эти водные массы, поднимаясь в верхние слои, обогащают зону фотосинтеза питательными солями, стимулируя тем самым развитие фитопланктона.

Выводы

1. Аденский залив относится к категории водоемов, где пополнение запасов питательных солей в верхних слоях воды осуществляется в течение всего года. Несмотря на то что потребление биогенных элементов в зоне фотосинтеза протекает интенсивно, содержание биогенных веществ в поверхностной воде остается на довольно высоком уровне. Среднее содержание фосфатов в верхнем 50-метровом слое воды значительную часть года не опускается ниже 0,30—0,50 *мкг-ат/л*, кремнекислоты — 10—14 *мкг-ат/л*.

2. Относительно высокая концентрация биогенных элементов в поверхностных водах Аденского залива и Аравийского моря поддерживается за счет периодического выноса питательных солей из нижних слоев моря. Зимой подъемы глубинных вод наблюдаются у южного берега Аденского залива и у западного побережья Индостана, летом — вдоль побережья Аравийского полуострова.

3. По характеру вертикального распределения кислорода водная толща Аденского залива и Аравийского моря подразделяется на зону, благоприятную для жизни рыб и морских организмов, и зону дефицита кисло-

рода, где обитание рыб затруднено. Выходы вод слоя кислородного минимума на шельф отрицательно влияют на условия жизни рыб. Недостаток кислорода способствует возникновению заморов.

ЛИТЕРАТУРА

Гидрологические и гидрохимические наблюдения, 31-й рейс э/с «Витязь». 1960. МЦДБ.

Зубов Н. Н. 1957. Океанологические таблицы. М., Гидрометеоиздат.

Романов А. Г. 1964. Распределение фосфатов и кремнекислоты в воде западной части Индийского океана.— Труды Ин-та океанологии АН СССР, т. 64.

Руководство по морским гидрохимическим исследованиям. 1959. М., Гидрометеоиздат.

Серый В. В., Химица В. А. 1963. К гидрологии и гидрохимии Аденского залива и Аравийского моря.— Океанология, т. 3, вып. 6.

Свеич М. С. 1968. Фитопланктон Аденского залива в период летнего муссона.— Труды ВНИРО, т. 64.— Труды АзЧерНИРО, т. 28.

Таблицы для вычисления растворимости кислорода и величин pH в морской воде. 1962. М., Гидрометеоиздат.

Тимофеев Н. А. 1968. Распределение кислорода и фосфора в Красном море.— Труды ВНИРО, т. 64.— Труды АзЧерНИРО, т. 28.

Химица В. А. 1968. О вертикальном и горизонтальном распределении кислорода у западного побережья Индостана в период северо-восточного муссона.— Труды ВНИРО, т. 64.— Труды АзЧерНИРО, т. 28.

Oceanographic Data from the Mediterranian Sea, the Red Sea, Gulf of Aden and Indian Ocean. 1957—1958. «Atlantis» cruise No. 242. 1959.— Woods Hole Oceanographic Institution References.

Oceanographic Data, bathythermograph positions station, lists for Biological collections. Final cruise Report «Anton Bruun», cruises 4a and 4b. 1963.— Woods Hole Oceanographic Institution References.

Б. И. ПЕЩЕВИЦКИЙ, Г. Н. АНОШИН, А. М. ЕРЕНБУРГ

ХИМИЧЕСКИЕ ФОРМЫ ЗОЛОТА И ВОПРОСЫ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ПОТЕНЦИАЛА МОРСКОЙ ВОДЫ

Институт неорганической химии СО АН СССР
Институт геологии и геофизики СО АН СССР

Вопрос о химических формах золота в морской воде является дискуссионным. Один из первых исследователей в этой области Хабер (Haber, 1928) считал, что золото в морской воде находится в виде мельчайших взвешенных частичек металла. В дальнейшем Краускопф (Krauskopf, 1951) на основании термодинамических расчетов пришел к выводу о наличии в морской воде комплексных анионов $AuCl^-_4$ и AuO^-_2, причем содержание последнего почти в 100 раз больше, чем первого.

Мнение о том, что золото в морской воде находится в степени окисления (III), считается общепризнанным. Оно вошло в большинство известных статей и монографий.

В настоящее время накоплено много новых количественных данных по химии золота, используя которые можно попытаться решить вопрос о формах золота в морской воде. Степень окисления (III) вообще характерна для золота только в чистых сернокислых, азотнокислых и солянокислых растворах с достаточной концентрацией золота. Уже в бромидных растворах эта ступень окисления характерна только для концентраций $Au > 10^{-6}$ *мол/л* (Пещевицкий, Шульман, 1962). Если же речь идет о растворах с еще более низкими концентрациями золота, то и в хлоридной среде наиболее характерной будет степень окисления (I), т. е. золото становится полным аналогом серебра. Повышение концентрации галогенидов стабилизирует Au (I) (Пещевицкий и др., 1963).

Чтобы иметь возможность рассчитать концентрации комплексных форм золота в морской воде на основе соответствующих электрохимических уравнений, необходимо знать состав морской воды и ее стандартный окислительно-восстановительный потенциал.

Мы учитывали средний состав морской воды по Свердрупу (Sverdrup et al., 1942).

Электрохимические потенциалы различных комплексных форм золота приведены в табл. 1.

Потенциалы некоторых форм золота (I) (например, $AuClOH^-$, $Au(OH)^-_2$ и др.), сведения о которых в литературе отсутствуют, рассчитывались исходя из данных по частным константам соответствующих реакций замещения для серебра (I) и с учетом соотношения между полными константами диссоциаций комплексов золота (I) и серебра (Яцимирский, Васильев, 1959). Максимально возможная при этом ошибка в значении потенциалов не приводит к существенным отклонениям от приведенных результатов.

Более подробно следует остановиться на значении окислительно-восстановительного потенциала морской воды. В литературе приводится значение, равное 0,4 *в*, полученное с использованием в качестве индикаторного электрода гладкой платины (Baas-Becking et al., 1960). В связи с этим необходимо обратить внимание на следующее обстоятельство. Имеется значительное число работ (например, Латимер, 1954; Кольтгоф, Фур-

ТАБЛИЦА 1

Стандартные потенциалы комплексных соединений золота

Реакция	Стандартный потенциал, *в*	Литература
$AuCl_2^- + e \rightleftarrows Au + 2Cl^-$	1,119	Bjerrum (1948)
$AuCl_4^- + 3e \rightleftarrows Au + 4Cl^-$	0,994	
$AuBr_4^- + 3e \rightleftarrows Au + 4Br^-$	0,859	Пещевицкий и др. (1963)
$AuBr_2^- + e \rightleftarrows Au + 2Br^-$	0,983	
$AuCl_4^- + H_2O \rightleftarrows AuCl_3OH^- + H^+ + Cl^-$	1,11	Bjerrum (1948)
$AuCl_3OH^- + H_2O \rightleftarrows AuCl_2(OH)_2^- + H^+ + Cl^-$	1,25	
$AuCl_2(OH)_2^- + H_2O \rightleftarrows AuCl(OH)_3^- + H^+ + Cl^-$	1,41	
$AuCl(OH)_3^- + H_2O \rightleftarrows Au(OH)_4^- + H^+ + Cl^-$	1,58	
$AuS^- + H^+ + e \rightleftarrows Au + HS^-$	0,35	Krauskopf (1951)
$AuCl_2^- + OH^- \rightleftarrows AuClOH^- + Cl^-$	1,0	Вычислены авторами
$AuCl_2^- + Br^- \rightleftarrows AuClBr^- + Cl^-$	$\geqslant 1,0$	
$AuCl_2^- + 2OH^- \rightleftarrows Au(OH)_2^- + 2Cl^-$	$\geqslant 1,06$	
$AuCl_2^- + 2J^- \rightleftarrows AuJ_2^- + 2Cl^-$	$\geqslant 0,90$	

ман, 1935), показывающих, что в отсутствие редокс-систем гладкий платиновый электрод является обратимым по отношению к водородным ионам. Потенциалообразующей является реакция

$$Pt + H_2O \rightleftarrows PtO + 2H^+ + 2e. \qquad (1)$$

E_0 для этой реакции, определенное Белдом и Брайтером (Böld. Breiter, 1961), равно 0,9 *в*. Уравнение Нернста для нее имеет вид $E = E_0 - 0{,}59$ pH.

Нетрудно видеть, что при pH морской воды, равном 8, E приобретает значение, близкое 0,4 *в*. Таким образом, измеряемая гладким платиновым электродом величина является функцией pH морской воды, но не ее Eh.

Такое поведение гладкого платинового электрода ставит его в один ряд с электродами из металлов, образующих труднорастворимые гидроокиси (например, сурьмяный электрод). Любой из них является обратимым электродом по отношению к ионам гидроксила (водорода) и может быть использован для измерения pH раствора.

Присутствующая в растворе редокс-система будет определять потенциал платинового электрода лишь при условии, что ток обмена этой редокс-системы превосходит ток обмена реакции (1).

Как известно, система Fe^{3+}/Fe^{2+} может определять потенциал электрода при концентрации каждого из компонентов $\geqslant 10^{-5}$ *моль/л*. В морской воде концентрация ионов железа настолько незначительна, что она не может характеризовать возникающий на электроде потенциал. То же относится и к другим редокс-системам. Таким образом, потенциал, измеряемый в морской воде платиновым электродом, не характеризует истинного состояния среды. Ввиду отсутствия в настоящее время надежного обратимого кислородного электрода, истинное значение Eh морской воды едва ли может быть экспериментально измерено.

Исходя из известного уравнения Нернста для обратимого кислородного электрода, нами был рассчитан окислительно-восстановительный потенциал морской воды, отвечающий реакции (Латимер, 1954)

$$2H_2O \rightleftarrows O_2 + 4H^+ + 4e, \qquad E_0 = 1{,}229\ в.$$

При pH = 8 и давлении атмосферного кислорода 0,2 *атм* (с учетом меньшей растворимости кислорода в солевом растворе по сравнению с чистой водой) он равен 0,74 *в*.

В качестве примера вычисления концентраций различных форм золота приведем расчет для случая $AuCl^-_2$:

$$AuCl^-_2 + e \leftrightarrows Au + 2Cl^-, \qquad E_0 = 1{,}119\ в,$$

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[AuCl^-_2]}{[Cl^-]^2},$$

$$\lg [AuCl^-_2] = \frac{[E - E_0]\, nF}{2{,}3\, RT} + 2 \lg [Cl^-] = -7,$$

$$[AuCl^-_2] = 10^{-7}\ моль/л.$$

Подобным образом рассчитаны значения равновесных концентраций всех других ионов (табл. 2).

ТАБЛИЦА 2

Соотношение между равновесными концентрациями различных форм золота и $[AuCl^-_2]$

Комплексные ионы Au (I)	Отношение к $[AuCl^-_2]$	Комплексные ионы Au (III)	Отношение к $[AuCl^-_2]$
$AuCl^-_2$	1	$AuCl^-_4$	$3 \cdot 10^{-7}$
$AuBr^-_2$	10^{-3}	$AuCl_3OH^-$	$5 \cdot 10^{-5}$
$AuClBr^-$	10^{-1}	$AuCl_2(OH)^-_2$	$9 \cdot 10^{-4}$
$AuOHCl^-$	10^{-4}	$AuCl(OH)^-_3$	$8 \cdot 10^{-4}$
$Au(OH)^-_2$	10^{-11}	$AuBr^-_4$	$2 \cdot 10^{-11}$
AuJ^-_2	10^{-8}		
AuS^-	$10^{-11в}$		

Полученные результаты, представленные в относительных величинах в табл. 2, показывают, что в растворе, отвечающем по составу морской воде и находящемся в равновесии с кислородом атмосферы, золото должно находиться преимущественно в форме комплексного аниона $AuCl^-_2$. Некоторая доля (порядка нескольких процентов) может находиться в виде $AuClBr^-$. Заметим также, что концентрация комплексов Au(III) значительно меньше по сравнению с концентрацией производных Au(I), хотя гидролиз повышает стабильность комплексов Au(III).

Концентрация сульфидных комплексов AuS^- и $Au(HS)^-_2$, несмотря на их значительную устойчивость, ничтожна. Это объясняется крайне малым содержанием ионов S^{2-} и HS^-. Аналогично, концентрации тиосульфатного, тиомочевинного и цианидного комплексов Au (I) также должны быть исчезающе малы, хотя эти комплексы весьма устойчивы.

Определяемая эмпирически в морской воде концентрация Au, равная 10^{-11} *моль/л*, составляет очень малую величину по сравнению с рассчитанной равновесной концентрацией $AuCl^-_2$. Из этого следует, что золото может накапливаться в морской воде в растворенном виде в форме $AuCl^-_2$.

Возможные колебания pH от 7,8 до 8,2 и температуры морской воды в пределах от 5 до 30° мало повлияют на полученные результаты.

В данной работе не рассматривается вопрос о химических формах золота для конкретных морских бассейнов. Безусловно, изменение химического состава воды, величины редокс-потенциала и pH будет влиять на соотношение различных форм золота. Так, при значительном увеличении концентрации Br^-, что характерно, например, для вод Красного моря, равновесие должно сместиться в сторону увеличения содержания комплексов $AuBrCl^-$ и $AuBr^-_2$. Однако применительно к воде мирового океана эти вариации столь незначительны, что ими можно пренебречь.

Вопрос о формах соединений золота в морской воде представляет большой интерес для изучения геохимических циклов золота в природе.

ЛИТЕРАТУРА

Кольтгоф И., Фурман Н. 1935. Потенциометрическое титрование. Л., Химтеорет.

Латимер В. 1954. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. М., ИЛ.

Пещевицкий Б. И., Казаков В. П., Еренбург А. М. 1963. Электрохимические потенциалы бромидных комплексов золота.— Ж. неорг. хим., т. 8, № 4.

Пещевицкий Б. И., Шульман В. М. 1962. К вопросу об окислительных потенциалах чистых окисленных форм и границах применимости платинового индикаторного электрода.— Докл. АН СССР, т. 144, № 2.

Яцимирский К. Б., Васильев В. П. 1959. Константы нестойкости комплексных соединений. М., Изд-во АН СССР.

Bass-Becking Z. G. M., Kaplan I. R., Moore D. 1960. Limits of the natural environment in terms of pH and oxidation-reduction potentials.— J. Geol., v. 68, No. 3.

Bjerrum N. 1948. The stability of the chlorides of gold in solution.— Bull. Soc. chim. Belges, v. 57.

Bold W., Bretter M. 1961. Untersuchung des anodischen Aufbaus und der kathodischen Reduktion der Sauerstoffbelegung an Glatten Pt-Elektroden.— Elektrochem. Acta, v. 5, Nos. 1—2.

Haber F. 1928. Das Gold in Meere.— Z. des Ged. f. Erdk., Erg., Suppl. 3.

Krauskopf K. B. 1951. The solubility of gold.— Econ. geol., v. 46, No. 6.

Sverdrup H. U., Johnson M. W., Fleming R. H. 1942. The oceans. New York.

М. В. ФЕДОСОВ, Н. В. АРЖАНОВА

ХИМИЧЕСКАЯ ОСНОВА ПЕРВИЧНОЙ ПРОДУКТИВНОСТИ И МЕТОДЫ ЕЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

ВНИРО

Степень обогащения и интенсивности пополнения биогенными элементами верхнего слоя океанов и морей — слоя продуктивного фотосинтеза — характеризует и определяет материальную химическую основу, на которой формируется первичная продукция мирового океана. Условия формирования биогенного химического состава фотического слоя, его биогенная емкость и постоянное пополнение биогенными веществами создают предпосылку для воспроизводства первичного растительного органического вещества в морских и океанических водах.

Объем этого слоя составляет немногим больше 1% от всего объема океанов и морей ($\approx 1{,}3\%$). Содержание основных биогенных элементов в слое продуктивного фотосинтеза в среднем в 2 раза меньше их содержания в слое аккумуляции минеральных форм биогенных элементов. Можно принять поэтому, что для снабжения слоя продуктивного фотосинтеза биогенными элементами в глубинных водах имеется весьма значительный запас.

Вместе с тем пополнение морей и океанов биогенными элементами происходит за счет непрерывно идущих процессов поступления продуктов денудации поверхностных слоев суши, в условиях постоянной седиментации веществ на дно водоемов и перемешивания водных слоев в этих водоемах.

Вещества суши поступают прежде всего в верхний, фотический слой морских вод. Этот геолого-геохимический процесс в природной системе суша — океан является первичным в обогащении океанических вод питательными веществами.

Ежегодно в океан с суши поступают питательные вещества в следующем количестве (в миллиардах тонн сухого органического вещества):

С водами суши	
в виде растворенного органического вещества	0,7—1,2
с взвешенным органическим веществом	~ 0,5
в виде минеральных соединений (в пересчете на органическое вещество*)	~ 1,0
С атмосферными водами и эоловым выносом в виде органического вещества	0,3
В результате абразии берегов	до 1,0
Всего	~ 3,5

* Если принять, что органическое вещество включает 150 атомов P или 18 N.

Величины указанного порядка и характеризуют химическую материальную основу, на которой базируется современный естественный уровень воспроизводства водных организмов в океане и морях.

Обогащение биогенными веществами слоя продуктивного фотосинтеза из нижеследующих слоев морских вод происходит в результате вторичного процесса и в конечном итоге зависит от первичного обогащения океана питательными веществами с суши.

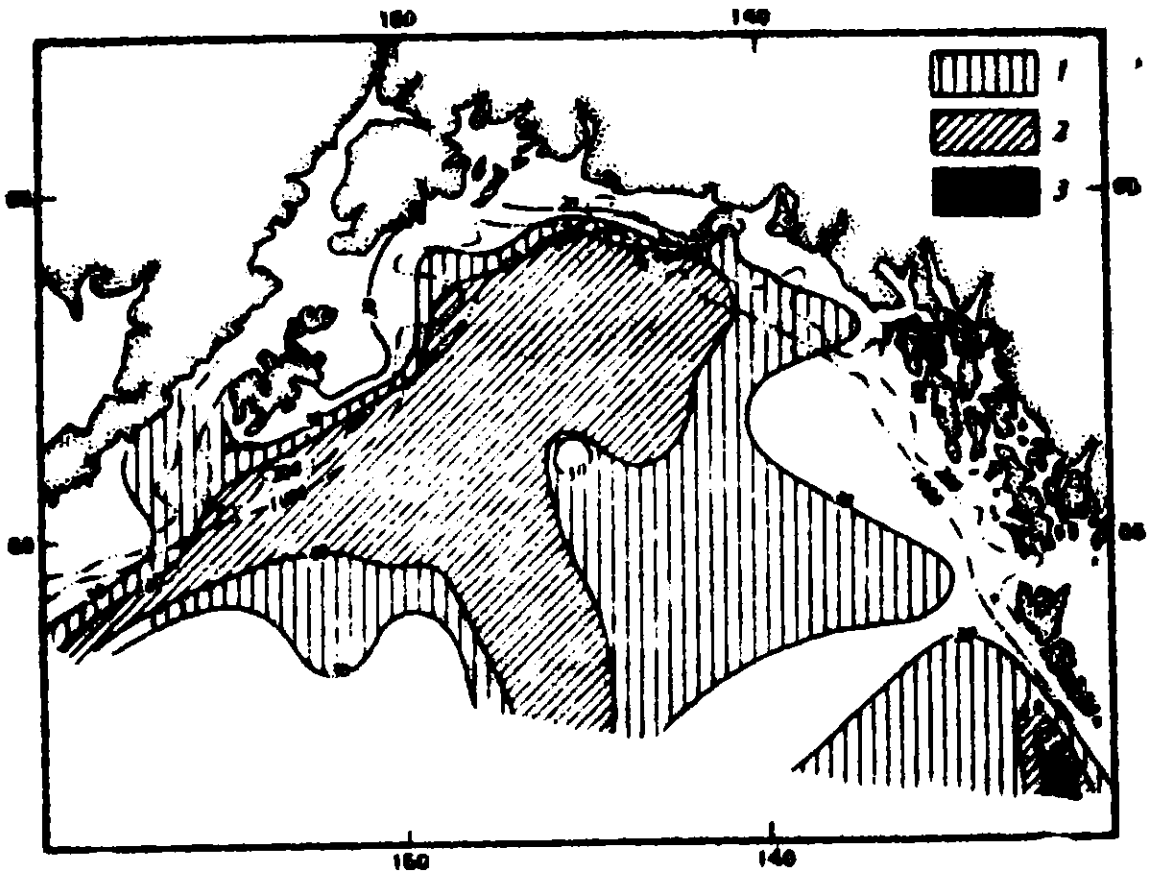


Рис. 1. Распределение фосфатов в слое компенсации в водах зал. Аляска (август-сентябрь 1962 г.)

1 — 30 ÷ 40 мкг·ат; 2 — > 40; 3 — > 50 мкг/л

Вторичное обогащение слоя продуктивного фотосинтеза биогенными элементами и перераспределение этих веществ в океане связаны с непрерывно идущим процессом седиментации органических веществ. Величина снабжения из нижних слоев неизбежно убывала бы, если бы не постоянное пополнение питательными веществами с суши.

Для новообразования растительного органического вещества в фотическом слое, которое является первым звеном в цепи биологической трансформации вещества в гидросфере, обогащение этого слоя из нижележащих морских вод минеральными соединениями биогенных элементов имеет первостепенное значение. Пополнение же фотического слоя питательными веществами за счет речного стока определяет современные размеры возможного воспроизводства конечного звена органических ресурсов океана и морей.

Формирование химической основы новообразования первичного, растительного органического вещества в фотическом слое морских вод происходит в результате физико-химических, биохимических и гидродинамических процессов в гидросфере.

Некоторые соединения биогенных элементов и многие формы микроэлементов-биостимуляторов являются труднорастворимыми в природных водах. В морских водах в определенных условиях труднорастворимы фосфаты и моносиликаты, гидроокиси железа, марганца, кобальта, ванадия, молибдена и другие соединения биологически активных элементов. В фотическом слое океана и морей в результате жизнедеятельности фитопланктона создаются условия, регулирующие растворимость труднорастворимых соединений биогенных микроэлементов, в значительной мере в результате изменения активной реакции морской воды. Процессы потребления минеральных форм биогенных микроэлементов и их частичная регенерация постоянно изменяют уровень обеспеченности слоя продуктивного фотосинтеза биогенными веществами.

Физико-географические особенности водоема и гидродинамические процессы, протекающие в нем, также влияют на формирование химического состава этого слоя. Исследование химической основы, создающей предпосылку для новообразования первичного, растительного органического вещества, целесообразно начинать с так называемого «слоя компенсации».

В слое морских вод, подстилающем слой продуктивного фотосинтеза, противоположно направленные биохимические процессы — фотосинтез и распад — минерализация — скомпенсированы по своим биохимическим и гидрохимическим результатам. Использование этого положения позволяет раздельно исследовать интенсивность химических и физических процессов, создающих предпосылку биологической продуктивности водоемов.

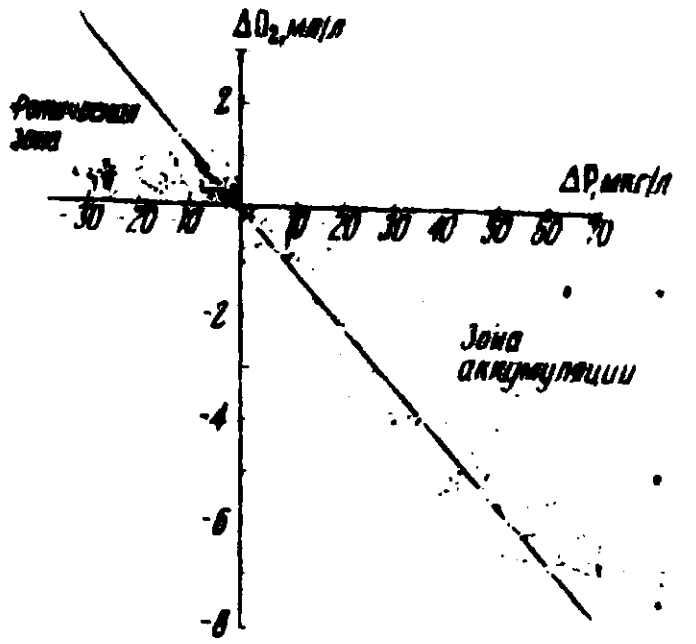


Рис. 2. Связь между ΔP и ΔO_2 в водах зал. Аляска (август-сентябрь 1962 г.)

Величину содержания биогенных веществ в слое компенсации можно рассматривать как результат процесса формирования химического биогенного состава в конкретных физико-географических условиях под влиянием прежде всего гидродинамических процессов. Кроме того, в этом слое растворимость труднорастворимых соединений биогенных элементов может проявлять свое влияние как фактор, ограничивающий их содержание в морской воде, и может быть учтена в той или иной степени.

Нижняя часть слоя продуктивного фотосинтеза является верхней частью слоя компенсации. Ниже последнего лежит слой аккумуляции минеральных соединений биогенных веществ.

Определяя первичную продукцию вод кислородным или радиоуглеродным методами, находят толщину слоя продуктивного фотосинтеза и расположение подстилающего его слоя компенсации. Еще проще определить глубину положения слоя компенсации по результатам гидрохимических анализов. Этот слой характеризуется 100%-ным насыщением воды кислородом; активная реакция морской воды в нем с учетом влияния температуры (pH_0) соответствует величине активной реакции морской воды, обусловливаемой только степенью ее минерализации. В слое компенсации углекислотное равновесие, как и кислородное, сбалансировано парциальной растворимостью этих газов. Графическое изображение вертикального распределения величин pH_0 показывает в слое компенсации характерный перегиб графика с образованием горизонтальной составляющей.

Мы рассматриваем содержание биогенных элементов в слое компенсации как начальное состояние химической системы, обеспечивающей биологическую продуктивность данного водоема (рис. 1).

Принимая количество биогенных элементов, например фосфора, в слое компенсации за исходное, можно рассчитать количество их, потребленное в процессе фотосинтеза ($-\Delta P$) и выделенное при окислении органического вещества ($+\Delta P$). Это позволяет исследовать интенсивность биохимических процессов в значительно меньшей зависимости от гидродинамических условий в океане и морях.

Такой расчет выполнен нами по данным о распределении фосфора в слое компенсации для зал. Аляска (рис. 1). Использовалась прямоугольная система координат, где на оси абсцисс откладывались величины $\pm\Delta P$, а на оси ординат — потребление или выделение кислорода, $\pm\Delta O_2$ (рис. 2). Значение $+\Delta P$ определяется разностью между наблюдаемым количеством биогенных элементов по всей вертикали водного столба и количеством их в слое компенсации. Величина ΔO_2 есть разность между наблюдаемым количеством кислорода и 100%-ным насыщением воды. В фотическом слое ΔO_2 — положительны ΔP — отрицательны, в слое компенсации они равны 0, в слое аккумуляции ΔP — по-

ложительны, ΔO_2 — отрицательны. Так как ΔP находится в зависимости от количества образованного или окисленного органического вещества, а последнее эквивалентно ΔO_2, то между ΔP и $\pm\Delta O_2$ должна существовать определенная зависимость. Как видно из рис. 2, в слое аккумуляции намечается прямая зависимость между $+\Delta P$ и $-\Delta O_2$.

В слое фотосинтеза прямая связь между $+\Delta O_2$ и $-\Delta P$ может быть прослежена только по наблюдениям, которые относятся к глубинам 50—25 м. Данные же, характеризующие верхние слои, сильно отклоняются от графика, полученного для глубинных слоев. Все точки лежат слева от этой линии. Это свидетельствует о том, что наблюдаемое в поверхностных слоях пересыщение воды кислородом ($+\Delta O_2$) меньше, чем должно быть в действительности. Величина отклонения $+\Delta O_2$ от линии, выражающей зависимость между $-\Delta O_2$ и $+\Delta P$, характеризует, по всей вероятности, количество выделившегося в атмосферу кислорода.

Рассчитав коэффициент зависимости между $-\Delta O_2$ и $+\Delta P$, можно определить истинное пересыщение вод кислородом. Такой анализ, методом слоя компенсации, примененный к водам в зал. Аляска, а также в Юго-западной Атлантике и других районах, показал пригодность метода для анализа интенсивности биохимических процессов в морских водах.

Д. К. АКИНИНА

ВЛИЯНИЕ ФОСФАТОВ И НИТРАТОВ НА ИНТЕНСИВНОСТЬ ФОТОСИНТЕЗА НЕКОТОРЫХ ВИДОВ МОРСКИХ ДИНОФЛАГЕЛЛАТ

ИНБЮМ

Как известно, *Dinoflagellatae* — одна из основных групп морского фитопланктона. Наибольшего развития и видового разнообразия динофлагеллаты достигают в тропических и умеренных частях Мирового океана. Интенсивность фотосинтеза фитопланктона, зависящая наряду с другими факторами от концентрации фосфатов и нитратов в воде, определяет величину первичной продукции моря. Биогенные элементы влияют на продукцию фитопланктона двояким путем: с одной стороны, в хороших условиях минерального питания происходит усиленное размножение водорослей и интенсивно нарастает их численность, а с другой — при оптимальных концентрациях биогенных элементов повышается интенсивность самого процесса фотосинтеза при одной и той же численности водорослей. Для выявления действия биогенных элементов на рост и размножение отдельных видов водорослей в культуре необходима постановка продолжительных (до 2—3 недель) опытов, за время которых происходит увеличение числа клеток. В целях изучения действия биогенных элементов на интенсивность фотосинтеза проводятся кратковременные опыты (продолжительностью до 6 *час*), в течение которых численность клеток не изменяется.

Оптимальные для роста планктонных водорослей концентрации фосфатов и нитратов можно определить по наибольшей численности клеток через несколько дней после постановки опыта при обогащении морской воды другими элементами минерального питания. Оптимальные концентрации N (до 100 *мг/л* и выше) и P (до 10 *мг/л*), получаемые в опытах с диатомовыми (Кабанова, 1961; Chu, 1943), значительно превышают их концентрации в море. Такого же порядка величины приводятся в ряде работ для динофлагеллат (Кабанова, 1958, 1961; Barker, 1935; Kain, Fogg, 1960).

Изучение же влияния фосфатов и нитратов на интенсивность фотосинтеза морских планктонных водорослей вообще не проводилось. Некоторые авторы (Кобленц-Мишке, 1954; Golberg et al., 1951) отмечают, что в условиях достаточной обеспеченности фосфором клетки водорослей запасают его сверх своих потребностей. Попадая в условия «голодания по этому элементу», клетки некоторое время сохраняют способность к делению за счет этих запасов. Так, клетки *Prorocentrum micans*, по нашим данным, в таких условиях делятся один раз, а *Gymnodinium kovalevskii* — до трех раз. При этом получаются клетки, обедненные фосфором, или клетки с фосфорной задолженностью.

Целью настоящей работы было определение оптимальных концентраций азота и фосфора для фотосинтеза некоторых видов морских динофлагеллат, росших до постановки опыта в разных условиях обеспеченности этими элементами. Опыты проводились при оптимальных условиях освещения и температуры.

МЕТОДИКА

При постановке кратковременных (в течение 4—6 *час*) опытов имеется необходимость отделения культуры, достигшей высокой плотности, от питательного раствора и перенесения клеток на среду определенного состава. Отделение динофлагеллат в наших опытах от питательной среды для перенса в среду с определенным содержанием азота и фосфора осуществлялось фильтрацией через насыпной фильтр с сефадексом. Сухой сефадекс предварительно подвергается набуханию в морской воде. На стеклянную пластинку фильтра № 1 или № 2 диаметром 4 *см* помещается диск из густого мельничного газа № 66. Затем на эту пластинку наливается сефадекс. После того как все частицы геля осядут, поверх сефадекса также накладывается диск из газа № 66, чтобы гель при работе не взмучивался. Установившаяся высота фильтрующего слоя не превышает 3—4 *см*. На приготовленный таким образом насыпной слой наливается культура, в которой нужно отделить клетки от питательного раствора. После фильтрации всего объема культуры фильтрующий слой с клетками водорослей непрерывно промывается морской водой или средой, в которую должна быть перенесена культура. Затем сефадекс переносится в стакан с опытной средой. После оседания сефадекса среда с оставшимися в ней клетками сливается.

Оптимальные концентрации фосфора определялись измерением интенсивности фотосинтеза как для клеток с фосфорной задолженностью, так и без нее, после пребывания их в темноте.

Альгологически чистые культуры водорослей выращивались на среде Гольдберга в модификации Ю. Г. Кабановой (1961) на северном окне лаборатории. При этом для случая голодной по фосфору культуры среда была бесфосфатной. Опыты проводились при насыщающих интенсивностях света лампы ДРЛ-500, в особой кювете из органического стекла с проточной водой. В кювету помещались склянки (объемом 50—60 *мл*) с водородами. Использование кюветы позволяло проводить опыт при постоянной температуре 20° С. находящейся в пределах оптимальных температур для динофлагеллат (Barker, 1935). Насыщающая интенсивность света, при которой проводились опыты, составляла 16 тыс. *лк* (0,11 *кал/см²·мин* физиологической радиации). Опыты продолжались по 4 *час*. Интенсивность фотосинтеза и дыхания определялась по разнице в содержании растворенного в воде опытных склянок кислорода в начале и в конце опыта. Кислород определяли методом Винклера. Это позволило определить истинный фотосинтез ($Ф_{ист}$) как разность между содержанием кислорода в светлых и темных склянках после их экспозиции. По потреблению кислорода в темных склянках учитывалось дыхание (Д). Плотность культуры *Prorocentrum micans* составляла 1000—1500 клеток на 1 *мл*, *Gymnodinium kowalevskii* — 16 000—20 000 клеток на 1 *мл*.

В качестве источника фосфатов использовался раствор Na_2HPO_4, содержащий 0,5 *г* P/*л*, а источником нитратов служил раствор $NaNO_3$, содержащий 0,1 *г* N/*л*.

Фосфаты определялись по методу Дениже-Аткинса, модифицированного Синюковым и Скопинцевым (1963). Определение нитратов производилось дифениламиновым методом.

В опытах использовался ультрафильтрат черноморской воды, отобранной в июне-июле 1965 г. в 10 милях от берега. Фосфаты в такой воде практически отсутствовали.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Оптимальная концентрация фосфатов для клеток, не имевших фосфорной задолженности, составила для *Prorocentrum micans* 50 *мкг*Р/*л* (рис. 1, *а* и *б*), а для *Gymnodinium kowalevskii* — 100 *мкг*Р/*л*. Величина их фотосинтеза оказалась низкой, дыхание превышало фотосинтез. В отсутствие фосфора в среде фотосинтез хотя и отмечался, но выражен был очень слабо.

Результаты опытов с *Prorocentrum micans* были получены в марте-апреле 1965 г. при использовании морской воды, взятой в июле 1964 г. В июле 1965 г. опыты были повторены со свежеотобранной водой. Оптимальная концентрация фосфора и в этом случае оказалась равной 50 *мкг/л*. Интенсивность фотосинтеза была также низкой, но изменилось соотношение дыхания и фотосинтеза. Если весной, в отсутствии азота, отношение дыхания к фотосинтезу ($Д/Ф_{ист}$) было больше 100% при всех концентрациях фосфора, то летом это отмечалось лишь при 0 и 1000 *мкг* Р/*л*. При промежуточных концентрациях фосфора фотосинтез превышал дыхание и отношение $Д/Ф_{ист}$ было меньше 100% (табл. 1).

ТАБЛИЦА 1

Интенсивность фотосинтеза и дыхания (*мл* O_2/*г* биомассы в час) *Prorocentrum micans* при различном содержании фосфора (*мкг/л*) в морской воде (клетки неголодные по фосфору, в отсутствие азота)

Фосфатный фосфор	$Ф_{ист}$	Д	$\frac{Д}{Ф_{ист}} \cdot 100\%$	Примечание	Фосфатный фосфор	$Ф_{ист}$	Д	$\frac{Д}{Ф_{ист}} \cdot 100\%$	Примечание
0	0,1	0,2	200	Все клетки неподвижны, лежат на стекле	100	2,1	0,7	33	Все клетки подвижны
					500	1,2	0,6	50	Отдельные клетки подвижны
10	1,7	0,6	35	Клетки находятся во взвешенном состоянии	1000	0,2	0,3	150	Все клетки неподвижны
50	2,8	0,6	21	Все клетки подвижны					

Подобное изменение в соотношении дыхания и фотосинтеза при использовании свежеотобранной воды с сохранением оптимального значения концентрации фосфора получено и при повторении летом опытов с *Gymnodinium kowalevskii*.

Оптимальная концентрация фосфора для обедненных фосфором клеток *Prorocentrum micans* составила 100 *мкг*Р/*л*, а для *Gymnodinium kowalevskii* — 300 *мкг*Р/*л*. Интенсивность фотосинтеза при этом по сравнению с таковой у клеток, не имевших «фосфорной задолженности», оказалась повышена. В отсутствие фосфора в среде фотосинтеза у динофлагеллат, обедненных фосфором, в опытах не наблюдался (рис. 1 и 2).

Оптимальная концентрация азота определялась летом на фоне оптимальной концентрации фосфора с учетом доопытной обеспеченности этим элементов. Для *Prorocentrum micans*, не имевшей фосфорной задолженности, оптимальная концентрация азота составила 200 *мкг* N/*л* (рис. 2). Интенсивность фотосинтеза увеличилась в 5—6 раз, дыхание понизилось и составляло лишь 12—18% от фотосинтеза. Для клеток *Prorocentrum micans*, имевших «фосфорную задолженность», оптимальная концентрация азота резко повысилась — до 500 *мкг* N/*л*, дыхание снизилось до 8—9%.

Добавление азота в концентрациях от 10 до 2000 *мкг*N/*л* не вызывало повышения интенсивности фотосинтеза *Gymnodinium kowalevskii* больше чем на 15—20%. Слабо выраженный оптимум концентрации азота для

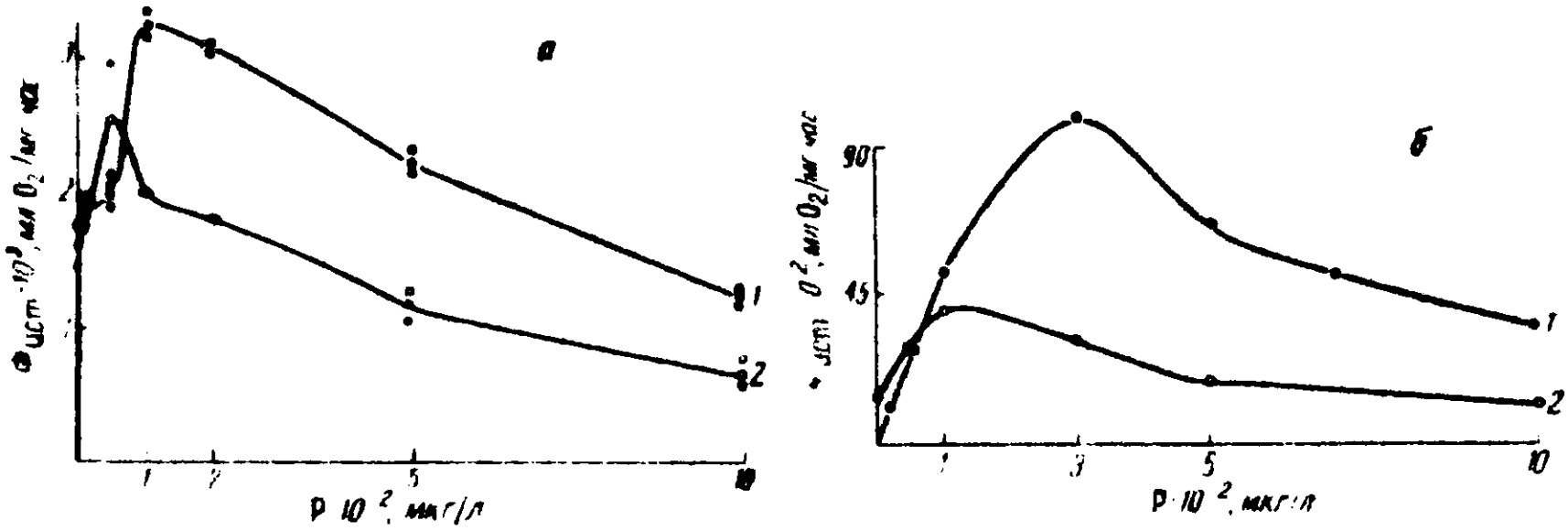


Рис. 1. Зависимость истинного фотосинтеза ($Ф_{ист}$) от содержания фосфора в морской воде

а — Prorocentrum micans; б — Gymnodinium kowalevskii. 1 — клетки, голодные по фосфору; *2* — не голодные

клеток *Gymnodinium kowalevskii*, не имевших «фосфорной задолженности», наблюдался при концентрации 400 *мкг* N/*л*, а для клеток, имевших «фосфорную задолженность»,— при 800 *мкг* N/*л* (табл. 2).

ТАБЛИЦА 2

Интенсивность фотосинтеза и дыхания (*мл* O_2 на 1 *г* биомассы в час) *Gymnodinium kowalevskii* при различном содержании азота (*мкг/л*) в морской воде (при оптимальных концентрациях фосфора)

Фосфор (100 *мкг/л*)			Фосфор (300 *мкг/л*)			Фосфор (100 *мкг/л*)			Фосфор (300 *мкг/л*)		
Азот	$Ф_{ист}$	Д	Азот	$Ф_{ист}$	Д	Азот	$Ф_{ист}$	Д	Азот	$Ф_{ист}$	Д
100	4,8	0,5	300	11,2	1,2	400	5,4	0,6	800	12,9	1,3
200	4,9	0,6	400	11,4	1,3	600	5,4	0,6	900	12,0	1,3
300	5,1	0,6	600	11,8	1,3	800	4,1	0,7	1000	10,1	1,2

Подвижность и плавучесть клеток *Prorocentrum micans* в наших опытах зависели от степени обеспеченности их фосфором и азотом (табл. 1 и 3). Наиболее подвижны клетки при оптимальных концентрациях N и P.

ТАБЛИЦА 3

Интенсивность фотосинтеза и дыхания (*мл* O_2 на 1 *г* биомассы в час) *Prorocentrum micans*, голодного по фосфору, при различном содержании азота (*мкг/л*) в морской воде (при оптимальной концентрации фосфора — 100 *мкг/л*)

Азот	$Ф_{ист}$	Д	$\frac{Д}{Ф_{ист}}$%	Примечание	Азот	$Ф_{ист}$	Д	$\frac{Д}{Ф_{ист}}$%	Примечание
100	1,5	1,3	86	Клетки малоподвижны	400	11,3	1,1	10	Все клетки подвижны
200	6,5	1,0	15	Почти все клетки двигаются	500	20,7	2,0	10	То же
300	8,0	0,7	9	То же	1000	7,6	1,0	13	Клетки малоподвижны

При увеличении или уменьшении концентраций сначала уменьшается подвижность клеток, а затем и плавучесть, и клетки оседают на дно колбы. Аналогичная зависимость плавучести и подвижности от обеспеченности фосфором и азотом наблюдалась и у *Gumnodinium kowalevskii*

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В наших опытах было исследовано влияние на фотосинтез фосфатов и нитратов при больших колебаниях их концентраций в среде — от величин, встречающихся в море (в верхнем слое и на большой глубине), до величин, используемых в питательных средах. Оптимальные концентрации фосфора и азота, вызывающие наибольший прирост клеток водорослей в средах, как уже отмечалось, значительно превышают содержание их в море.

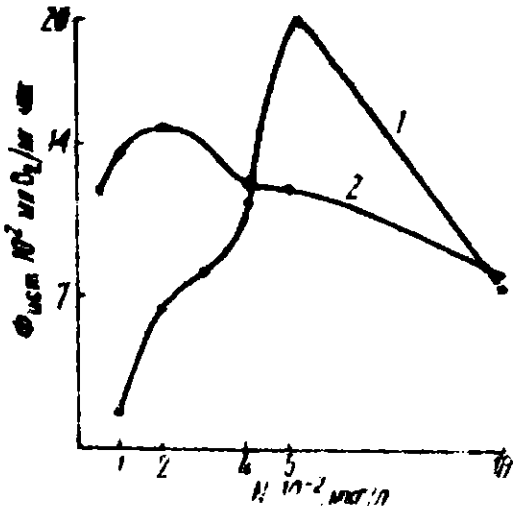


Рис. 2. Зависимость истинного фотосинтеза ($Ф_{ист}$) *Prorocentrum micans* от содержания азота в морской воде

1 — клетки, голодные по фосфору; *2* — неголодные

Оптимальная в отношении фотосинтеза концентрация фосфора для клеток *Prorocentrum micans*, не имевших «фосфорной задолженности», составляла 50 *мкг*Р/*л*; для клеток, обедненных фосфором, — 100 *мкг*Р/*л*. Оптимальные концентрации азота, соответственно, составляли 200 и 500 *мкг*N/*л*. Следовательно, недостаток фосфора в среде вызывал не только сдвиг оптимальных концентраций Р в сторону их повышения, но и увеличивал оптимальные концентрации азота. Недостаток фосфора тормозил и усвоение азота.

Для *Gymnodinium kowalevskii* оптимальная концентрация фосфора оказалась выше, чем для *Prorocentrum micans*: 100 *мкг*Р/*л* — для необедненных фосфором клеток и 300 *мкг*Р/*л* — для обедненных. Это, вероятно, можно объяснить повышенной скоростью передвижения *Gymnodinium kowalevskii*, т. е. повышенными энергетическими затратами (Harvey, 1955), а также увеличением всасывающей поверхности клеток в результате большего отношения площади поверхности к объему клетки. Клетки *Gymnodinium kowalevskii* в 28 раз меньше, чем *Prorocentrum micans*. Веса клеток *Gymnodinium kowalevskii* и *Exuviaella cordata* почти одинаковы ($5 \cdot 10^{-7}$ и $6 \cdot 10^{-7}$ *мг* соответственно). Видимо, поэтому одинакова и оптимальная концентрация фосфора для их клеток, не имевших «фосфорной задолженности» (100 *мкг*Р/*л*).

Добавление азота при оптимальных концентрациях фосфора очень слабо повышает интенсивность фотосинтеза *Gymnodinium kowalevskii*. По нашим предварительным данным, полученным совместно с Л. М. Сергеевой, отсутствие азота в среде, в которой имелись микроэлементы и фосфор, в течение двух недель почти не уменьшало прироста клеток *Gymnodinium kowalevskii*. Вероятно, недостатком микроэлементов (Fe, Mn, Co) в среде можно объяснить и малоэффективное влияние добавления азота на интенсивность фотосинтеза этого вида динофлагеллат.

По данным С. В. Бруевича (1948), в водах Мирового океана в среднем содержится около 400 *мг*/*м*^{3} нитратного азота. Нитраты обычно скапливаются в основной своей массе в слоях воды, расположенных ниже зоны фотосинтеза, где они достигают концентраций, измеряемых сотнями миллиграммов на кубический метр воды. Содержание фосфатов в глубинных водах также составляет величины порядка 100—200 *мг*/*м*^{3}. Установленные нами оптимальные концентрации азота и фосфора, при которых фотосинтез динофлагеллат идет с наибольшей интенсивностью, находятся в пределах содержания этих элементов на больших глубинах океана.

Сравнение данных, полученных в опытах с *Prorocentrum micans* в марте-апреле 1965 г. при использовании воды, взятой в июле предыдущего года (при практическом отсутствии фосфора) и в июле 1965 г. при использовании свежеотобранной воды, показывает, что продолжитель-

ность хранения воды сказывается на соотношении дыхания и фотосинтеза. При сохранении оптимальных концентраций фосфора для необедненных этим элементом клеток *Prorocentrum micans* (50 *мкг*P/*л*) и низких интенсивностей фотосинтеза величина последнего при использовании свежеотобранной воды превышает дыхание. Отношение дыхания к фотосинтезу составляет более 100% лишь в отсутствие фосфора и при слишком высоких его концентрациях, достигающих 1000 *мкг*P/*л* (табл. 1).

Клетки динофлагеллат, имевшие «фосфорную задолженность», не были способны к фотосинтезу в отсутствие фосфора в среде. У динофлагеллат, не имевших «фосфорной задолженности», фотосинтез происходил, очевидно, за счет запасов фосфора в клетках, хотя его интенсивность и была невелика.

Выводы

1. Оптимальные концентрации азота и фосфора, при которых фотосинтез происходит с наибольшей интенсивностью, составляют 50—100 *мкг*P/*л* и 200—500 *мкг*N/*л* для *Prorocentrum micans*; 100—300 *мкг*P/*л* и 400—800 *мкг*N/*л* для *Gymnodinium kowalevskii*.

2. Усвоение фосфора и азота находится в тесной взаимосвязи. Голодание по фосфору тормозит и усвоение азота.

3. Плавучесть и подвижность клеток динофлагеллат зависят от степени обеспеченности их фосфором и азотом.

ЛИТЕРАТУРА

Брунович С. В. 1948. Элементарный состав воды Мирового океана.— Труды Ин-та океанологии АН СССР, т. 2.

Кабанова Ю. Г. 1958. Органический фосфор как источник питания фитопланктона.— Труды Ин-та океанологии АН СССР. Специальный выпуск по материалам 5-й конференции молодых ученых института.

Кабанова Ю. Г. 1961. О культивировании в лабораторных условиях морских планктонных диатомовых и перидиниевых водорослей.— Труды Ин-та океанологии, т. 47.

Кобленц-Мишке О. И. 1954. О минеральном питании некоторых черноморских диатомовых водорослей. Диссертация. Ин-т океанологии АН СССР.

Синюков В. В., Скопинцев Б. А. 1963. Применение новой модели фотоэлектроколориметра для определения в морской воде биогенных элементов в экспедиционных условиях.— Океанология, т. 3, вып. 1.

Barker H. A. 1935. The culture and physiology of marine dinoflagellates.— Arch. Microbiol. Bd. 6, H. 2.

Chu S. P. 1943. The influence of the mineral composition of the growth of planktonic algae.— J. Ecol., v. 31. No. 2.

Goldberg E. D., Walker T. J., Whitenand A. 1951. Phosphate utilization by diatoms.— Biol. Bull., v. 101, No. 3.

Harvey H. W. 1955. The chemistry and fertility of sea waters. Cambridge University press.

Kain J. M., Fogg G. E. 1960. Studies on the growth of marine phytoplankton.— J. Mar. Biol. Assoc. U. K., v. 39, No. 1.

А. П. БУРЛАКОВА

ОДНОКЛЕТОЧНЫЕ И МНОГОКЛЕТОЧНЫЕ ВОДОРОСЛИ – ПРОДУЦЕНТЫ РАСТВОРЕННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В МОРЕ

ИнБЮМ

В последнее десятилетие явление внешнего метаболизма становится предметом интенсивных исследований. Это направление опирается на ряд наблюдений.

Во-первых, обнаружена зависимость биологических процессов в море не только от обычных гидрологических и гидрохимических условий, но и от присутствия в воде метаболитов, выделяемых морскими организмами.

Во-вторых, подробными химическими исследованиями установлено, что в морской воде, особенно в прибрежных водах, растворено большое число органических продуктов метаболизма: различные углеводы, низшие и высшие органические кислоты, соединения белковой природы, аминокислоты, витамины, гормоны, а также ряд других пока малоизученных соединений (Хайлов, 1964, *а*, *б*; Lucas, 1947; Provasoli, Pinter, 1953; Bentley, 1960; Tatsumoto et al., 1961).

В-третьих, в противоположность известным представлениям Крога, согласно которым все морские организмы в одинаковой мере являются продуцентами органического вещества в море, в настоящее время все более очевидно, что растворенное органическое вещество продуцируется в основном низшими морскими организмами, в частности — водорослями.

Хартман (Hartman, 1959) и Фог (Fogg, 1963) указали на важность количественных и качественных сведений о выделении органических соединений водорослями для вычисления первичной продукции естественных вод и для изучения экологии водорослей.

Большинство сведений о внеклеточных продуктах водорослей было получено при изучении пресноводных видов. В 1931 г. Крог показал, что клетки водорослей выделяют в воду вещества азотистой природы, которые составляли 5% от всего ассимилированного углерода. Экстраклеточные азотистые продукты в культурах, фиксирующих азот, отмечались рядом исследователей (Allison, 1930; De, 1939; Fogg, 1953). Хорошо известны факты выделения несколькими пресноводными водорослями органических кислот (Allen, 1956), полипептидов и свободных аминокислот (Fogg, 1952, 1958) и полисахаридов (Lewin, 1956; Moor, Tischer, 1964).

Выделение органических веществ морскими одноклеточными водорослями в настоящее время также представляет собой факт, хорошо известный как по определениям в природной морской воде, так и особенно по культуральным исследованиям. В основном это продукты углеводного и азотного обмена. Образование органических продуктов в средах морских хламидомонад и флагеллат отмечалось Брарудом и Фойном (Braarud, Foyn, 1930). Фог и Боалч (Fogg, Boalch, 1958) показали присутствие значительных количеств экстраклеточных азотистых веществ в культуре *Ectocarpus parasitica*. Известна способность выделения углеводов некоторыми морскими флагеллатами (Guilard, Wangersky, 1958), органических оснований — морскими динофлагеллатами (Wangersky, Guilard, 1960) и аминокислот и пептидов — морскими синезелеными водорослями

(Stewart, 1963). При помощи изотопного метода, электродиализа и хроматографии Хеллебуст (Hellebust, 1965) доказал выделение органических веществ (полисахаридов, белков, пептидов, аминокислот и других неидентифицированных соединений) на 22 бактериально-чистых культурах морских одноклеточных водорослей, принадлежащих к разным классам (Hellebust, 1965). У большинства из этих видов водорослей на долю внеклеточных веществ приходится 3—6% от общего количества синтезированного ими органического вещества. Количество белка колебалось от 0,2 до 5,9%. Водоросли природного фитопланктона выделяли 4—16% ассимилированного ими углерода.

Кроме веществ азотного и углеводного обмена, одноклеточные водоросли способны выделять и высокоспециализированные соединения: витамины (Wangersky, 1952), антибиотики (Pratt et al., 1944; Nielson, 1955; Jacob, 1957), ростовые гормоны (Bentley, 1960).

Источником поступления в морскую воду органических соединений, кроме одноклеточных водорослей, являются также макрофиты. Однако прямых исследований, касающихся выделений, производимых макрофитами, чрезвычайно мало. Химический анализ различных многоклеточных водорослей показывает (Ericson, Carlson, 1953), что содержание в них некоторых органических веществ (ниацина, пантотеновой кислоты, фолиевых кислот и др.) подвержено значительным сезонным колебаниям. При исследовании природной морской воды в зонах сообществ макрофитов Баренцева моря обнаружилось, что фенольные экстракты вод, взятых на разном удалении от растений, содержат различное количество органических веществ (Хайлов, 1962). Сопоставлением спектров сред, в которых содержались морские макрофиты, было показано, что водоросли выделяют в окружающую среду органические вещества (Хайлов, 1964, *б*).

Однако, если факты накопления органических веществ изучались многими исследователями, то сами процессы выделения изучены недостаточно. Представляют интерес в основном следующие аспекты выделения органического вещества: 1) количество и разнообразие соединений, продуцируемых морскими водорослями; 2) физиология прижизненного выделения, в частности, влияние физиологического состояния водорослей, фотосинтеза (освещенности), температуры; 3) посмертные выделения водорослей.

Среди прижизненных выделений морских водорослей существенное место занимают белки, пептиды и аминокислоты. Многие авторы констатируют факт выделения этих соединений разными видами водорослей. Отмечено присутствие белков и пептидов в морской воде (Vallentyne, 1957; Tatsumoto et al., 1961). Однако до самого последнего времени не было работ, показывающих, насколько выделение белков, пептидов и аминокислот типично для разных водорослей, насколько этот процесс значителен и как велико разнообразие выделяемых соединений этой группы. В случае, если выделение белков, пептидов и аминокислот является существенным и типичным, то изучение этих выделений представляет интерес как один из аспектов динамики азотистых соединений морской воды. Вполне возможно, что продукты гидролиза белков и пептидов могут пополнять фонд минерального азота морской воды. Этот вопрос в настоящее время совершенно не изучен. Имея это в виду, мы ставили своей задачей исследовать: 1) прижизненное выделение белково-пептидной фракции некоторыми видами одноклеточных водорослей; 2) отдельные физиологические аспекты прижизненного выделения морскими водорослями (влияние света).

ВЫДЕЛЕНИЕ БЕЛКОВ И ПЕПТИДОВ МОРСКИМИ ОДНОКЛЕТОЧНЫМИ ВОДОРОСЛЯМИ

Исследования проводились с альгологически чистыми культурами морских одноклеточных водорослей: *Gymnodinium kowalevskii* Pitz., *Prorocentrum micans* Ehr. и *Sceletonema costatum*. Монокультуры этих видов водорослей выращивались в питательном растворе Аллена-Нельсона (Allen, Nelson, 1910), приготовленном на профильтрованной морской воде, и содержались при дневном рассеянном освещении (2000—3000 *лк* летом и 800—900 *лк* зимой) и комнатной температуре. В период проведения опыта водоросли интенсивно делились. А по данным некоторых авторов (Гусева, 1952; Ланская, Маркианович, 1960), в культурах с хорошо делящимися клетками в преобладающем числе случаев подавлено развитие бактерий. Это позволяет предположить, что влияние бактерий на концентрацию метаболитов в среде не является, по-видимому, значительным.

Для отделения клеток культуральные среды предварительно центрифугировали при 2000 *об/мин* в течение 15 *мин*. Отделенные от клеток водорослей культуральные среды фильтровались через стеклянный фильтр № 4 («Дружная Горка»), а затем через мелкопористый фильтр 25-4 (Shott — Jena). Поскольку культуральная среда содержит органические соединения обычно в слабых концентрациях, перед исследованием они концентрировались на грубозернистом сефадексе ДЭАЭ-А-50. При концентрировании возможны небольшие потери, особенно низкомолекулярных соединений, что может изменить соотношение отдельных компонентов в наборе внешних метаболитов. Однако мы не ставили задачи количественного анализа органического вещества и поэтому могли пользоваться этим методом.

Выделение и разделение внешних метаболитов проводили методами гель-фильтрации через сефадекс Г-25 и ионообменной хроматографии на сефадексах ДЭАЭ-А-50 и КМ-С-50. Концентрации органического вещества в элюате определялись спектрофотометрически при определенной длине волны света (λ), концентрации солей — рефрактометрически.

В результате фильтрации через колонку сефадекса Г-25 комплекс органических веществ, выделяемый водорослями *Gymnodinium kowalevskii* Pitz., *Prorocentrum micans* Ehr. и *Sceletonema costatum*, разделился на 4 группы, отличающиеся друг от друга молекулярными весами (рис. 1, *а*, *б* и *в*).

Группа I, наиболее легко отделяемая от солей, содержит, по-видимому, относительно высокомолекулярные соединения. Из числа биополимеров, выделяемых водорослями, это могут быть прежде всего белки и полипептиды.

В группу II, которая движется в толще геля несколько медленнее группы I, должны входить, по всей вероятности, соединения с меньшим молекулярным весом.

Группы III и IV, выходящие из колонки вместе с солями и даже позже их, должны в основном содержать низкомолекулярные соединения.

Положительная реакция Фолина — Лоури на белки и характер абсорбционных спектров дают основание предполагать, что значительную часть соединений, выделяемых этими видами водорослей, составляют белки и пептиды разного молекулярного веса. Таким образом, каждый из исследованных видов водорослей выделяет в среду довольно сложный набор метаболитов белковой природы.

Многие авторы отмечают, что состав группы выделяемых органических соединений определяется в значительной степени видовой принадлежностью водорослей. Соединения, выделяемые одними видами водорослей, не всегда обнаруживаются в прижизненных выделениях других видов. Так, например, Хеллебуст (1965) показал, что большинство исследован-

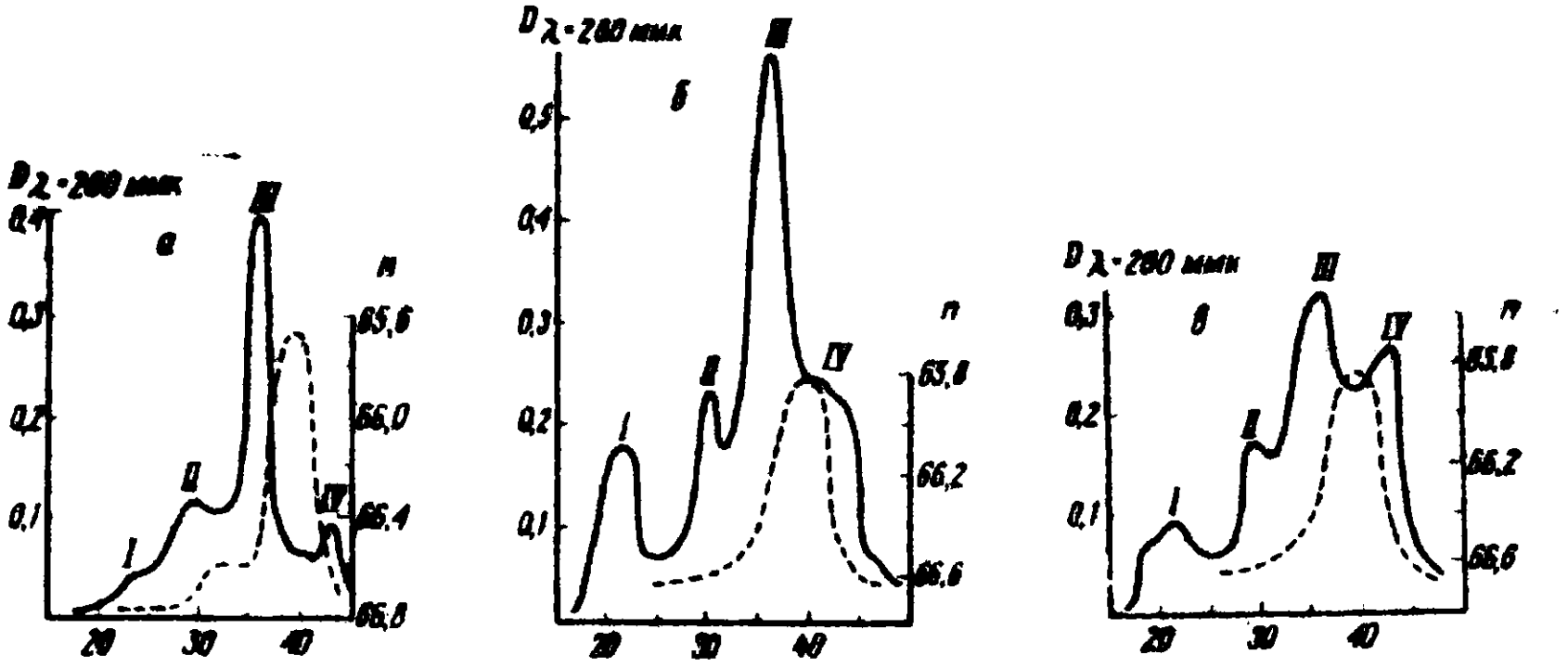


Рис. 1. Разделение внешних метаболитов различных водорослей при фильтровании воды через сефадекс Г-25

а — *Gymnodinium kowalevskii* Pitz.; *б* — *Prorocentrum micans* Ehr.; *в* — *Sceletonema costatum*.
Сплошная линия относится к органическому веществу (*D* — оптическая плотность), пунктирная — к минеральным солям (*n* — коэффициент рефракции).
По оси абсцисс нанесены номера фракций фильтрата в порядке выхода их из колонки

ных им видов водорослей имеет как качественное, так и количественное различие в составе выделяемых ими органических веществ, а некоторые водоросли выделяют вообще только одно вещество. Так, *Olisthodiscus sp.* выделяла почти исключительно маннит, а *Dunaliella tertiolecta* — только глицерол. Морская *Chlorella* выделяла большую часть своего углерода в виде аминокислоты пролина. К. М. Хайловым (1963) отмечено различие в прижизненных выделениях бурых и красных водорослей.

Однако в наших исследованиях, в пределах двух групп морских одноклеточных водорослей (динофлагеллат — *Gymnodinium kowalevskii* Pitz. *Prorocentrum micans* и диатомовых — *Sceletonema costatum*) обнаружено большое сходство хроматографических форм (кривых элюации). Наличие всех четырех молекулярных групп соединений примерно в одинаковой мере свойственно всем трем видам водорослей (см. рис. 1). Некоторые количественные различия в соотношении отдельных групп могут быть одинаково связаны как с видом и возрастом культуры, так и, возможно, с процедурой концентрирования веществ. Сходство выделяемых этими видами соединений подтверждается и фильтрацией каждой молекулярной группы через ДЭАЭ- и КМ-сефадексы.

На рис. 2 и 3 показаны результаты элюации внешних метаболитов *Prorocentrum micans* и *Sceletonema costatum*, входящих в молекулярную группу I и сорбированных на сефадексах ДЭАЭ-А-50 и КМ-С-50.

Оказалось, что она не является однородной. Бо́льшая часть материала, входящего в первую молекулярную группу, сорбировалась на аниоците (ДЭАЭ-сефадексе) и лишь небольшая часть сорбировалась на катионите (КМ-сефадексе). Это согласуется с данными Хеллебуст (1965). В его опытах после электродиализа сред, в которых содержались морские одноклеточные водоросли, оказалось, что фракция органических анионов в 3—15 раз (для разных видов) превосходит фракцию органических катионов.

В результате элюации растворами с различной концентрацией NaCl (0,07, 0,17 и 0,38 *М*) сорбированная на ДЭАЭ-А-50-сефадексе часть молекулярной группы I разделилась на несколько подгрупп (рис. 2, *а* и 3, *а*). Это связано с тем, что в состав группы входят соединения, различающиеся по своим свойствам. Характерно то, что все компоненты группы I не дают положительной реакции на белки по Фолину — Лоури. Из биополимеров, выделяемых водорослями и сорбирующихся на сефадексах, это могут быть, по-видимому, только полисахариды.

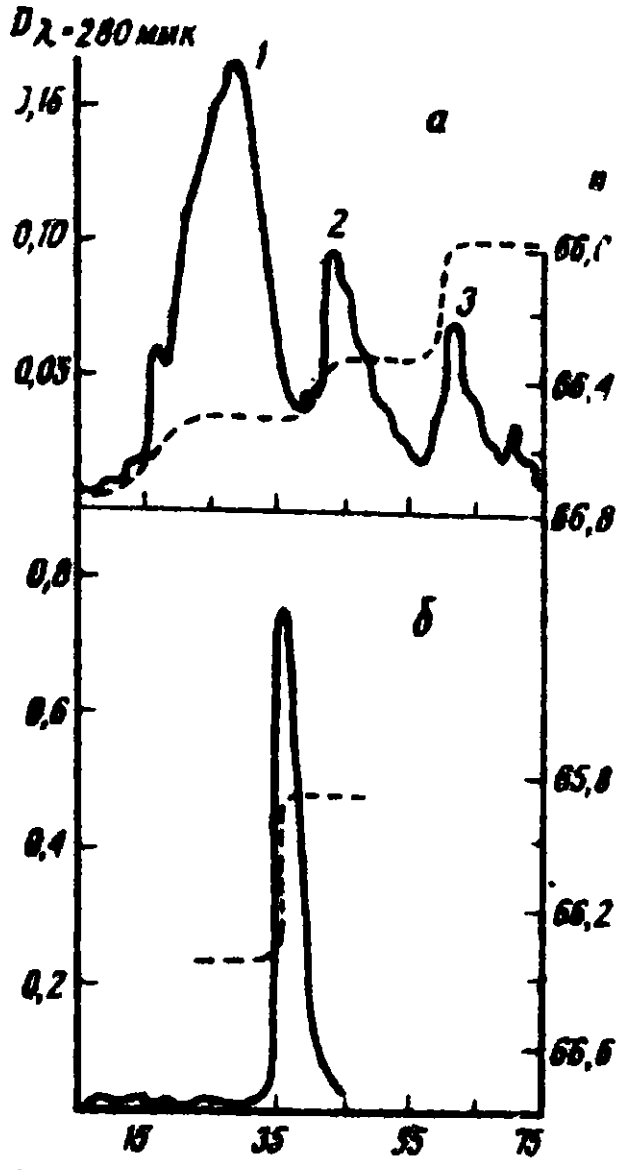


Рис. 2. Разделение группы I метаболитов *Prorocentrum micans* Ehr. на сефадексах ДЭАЭ-Н-50 (*а*) и КМ-С-50 (*б*)

По оси абсцисс нанесены номера фракций элюата в порядке выхода их из колонки

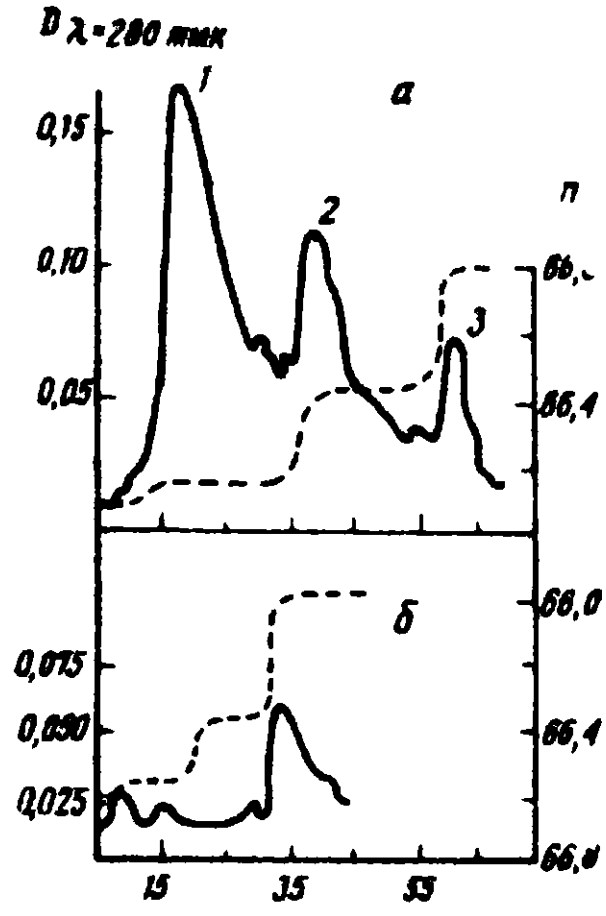


Рис. 3. Разделение группы I метаболитов *Scaletonema costatum* на сефадексах ДЭАЭ-А-50 (*а*) и КМ-С-50 (*б*)

По оси абсцисс нанесены номера фракций элюата в порядке выхода их из колонки

Абсорбционные спектры и положительная реакция на белки (по Фолину — Лоури) соединений, сорбирующихся на КМ-С-50-сефадексе, позволяют предположить, что это белки или пептиды. Группы II и III также оказались сложными и тоже разделялись на несколько подгрупп.

В группе II, так же как и в группе I, преобладающей оказалась подгруппа *1*, наиболее легко растворимая. Однако в отличие от аналогичной, казалось бы, фракции молекулярной группы I она дает положительную реакцию по Фолину — Лоури. Абсорбционный спектр этой фракции оказался типично белковым.

Что касается остальных фракций этой группы, то их положение на кривой фильтрации через сефадекс Г-25, сорбируемость на ДЭАЭ-сефадексе, пологие абсорбционные спектры и положительная реакция по Фолину — Лоури позволяют предположить, что они представлены различными пептидами.

Значительная часть соединений молекулярной группы III, разделяющаяся в результате элюации растворами NaCl, представлена низкомолекулярными пептидами. Все они дают положительную реакцию по Фолину — Лоури.

Подводя итоги изложенному, можно заключить, что в наборе органических веществ, выделяемых одноклеточными морскими водорослями, значительную часть занимают низкомолекулярные белки и пептиды.

ФИЗИОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРИЖИЗНЕННОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ВОДОРОСЛЯМИ

Процесс выделения органического вещества является, как можно думать, нормальной функцией водорослей. А если это так, то логично предположить, что он, подобно другим физиологическим функциям, зависит

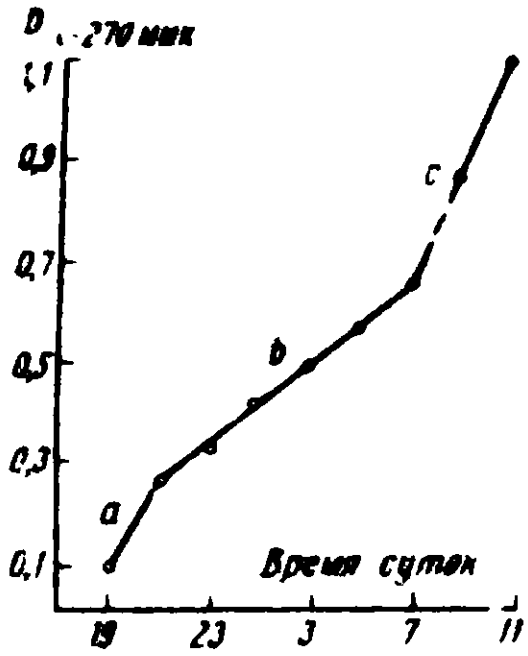


Рис. 4. Накопление органического вещества, выделяемого цистозирой

а и с — в светлое время суток, b — в темное

от различных факторов. Считают, что выделение метаболитов обычно управляется условиями среды, в частности светом. Действительно, Притчард и др. (Pritchard et al., 1962) показали, что выделение гликолевой кислоты *Chlorella pirenoidosa* зависит от интенсивности света. Фог (1958) установил значительные отклонения в относительных количествах веществ, выделяемых пресноводным фитопланктоном, с глубиной.

Немаловажным фактором, контролирующим выделение метаболитов, является, по-видимому, общее состояние клеток. Замечено, что большие количества углеводов были выделены клетками после окончания логарифмической фазы роста (Guilard, Wangersky, 1958). Температура также является существенным фактором, влияющим на экскрецию. С повышением температуры окружающей среды интенсивность экскреции у некоторых макрофитов возрастала в несколько раз (Хайлов, 1964, *б*).

Физиологические аспекты прижизненного выделения исследовались нами на цистозире. Работа проводилась в прибрежной зоне в мае-июне 1965 г. 50 *г* свежесобранных и тщательно отмытых морской водой водорослей заливались 1 *л* морской воды. В течение определенного времени (до 16 *час*) водоросли выдерживались в стакане, который ставился в естественную морскую воду. Через каждые 1—2 часа (в зависимости от опыта) из стакана отбирались пробы среды (морской воды) по 50 *мл*. Чтобы общее количество воды в стакане с водорослями оставалось постоянным, из параллельного стакана каждый раз добавлялся такой же объем. Пробы фильтровались через стеклянный фильтр № 4 и измерялись на спектрофотометре СФ-4 в области длин волн 230 — 280 *ммк*. По изменению абсорбционных спектров удалось определить темпы выделения органических веществ этой водорослью.

На рис. 4 приведена кривая роста оптической плотности морской воды, в которой в течение 16 *час* находилась цистозира (с 19 часов 26-го по 11 часов 27 июня). Отчетливо видно, что скорость выделения органических веществ у цистозиры в этот промежуток времени различна. Интенсивность выделения в темные часы (с 21 часа до 7 часов — участок *b*) значительно ниже, чем в светлые часы (с 19 часов до 21 часа и с 7 часов утра — участки *a* и *c*). Перелом в сторону уменьшения интенсивности выделений происходит с наступлением темноты, в сторону увеличения — с наступлением света. Специальные опыты по изучению динамики выделения в условиях света, сменяющегося темнотой и наоборот, подтверждают это. Однако прирост выделений органического вещества за каждые 2 часа в ночные часы и дневные часы остается постоянным.

Изложенное выше относится к прижизненным выделениям водорослями органических веществ. Другая сторона вопроса о морских водорослях как источнике органического вещества в море касается посмертных органических выделений, связанных с разложением остатков.

Данных об интенсивности разложения водорослей очень немного. Считается, что неминерализующаяся часть органического вещества, образующегося при разложении планктона, так называемое стойкое вещество (Скопинцев, 1949), составляет 30% от общего органического вещества. Стойкое органическое вещество распадается, но распад его идет очень медленно.

Что касается макрофитов, то, по данным Н. С. Никитиной (1958), после их отмирания в первые два-три дня происходит вымывание водорастворимых органических веществ из тканей, ведущее к быстрой потере мертвыми водорослями половины органического материала. Затем начинается относительно медленное бактериальное разложение. В процессе посмертного разложения тканей и вымывания их в воду переходят, по-видимому, самые разнообразные органические соединения. Учитывая, что в течение года отмирает несколько поколений макрофитов, можно думать, что общее количество посмертно выделяемого органического вещества, переходящего в воду прибрежной зоны, значительно. Иногда даже считают, что посмертные выделения превышают прижизненные. Однако, сопоставляя возможности поступления органического вещества за счет посмертного разложения и за счет прижизненных процессов, необходимо учитывать, что посмертная экскреция является хотя и интенсивным, но кратковременным процессом, тогда как прижизненная экскреция происходит постоянно.

Выводы

1. Методом гель-фильтрации и ионного обмена проведено разделение внешних метаболитов морских одноклеточных водорослей: диатомовых и динофлагеллат. У всех исследованных видов набор внешних метаболитов представлен четырьмя группами, различающимися по молекулярному весу. Значительную часть выделенных соединений составляют низкомолекулярные белки и пептиды.

2. На примере цистозиры исследована суточная динамика прижизненного выделения. При постоянстве внешних условий (освещенность, температура) скорость экскреции цистозиры остается постоянной величиной. В то же время при разной освещенности (ночь — день) скорости выделения существенно различаются.

ЛИТЕРАТУРА

Гусева К. А. 1952. Цветение воды, его причины, прогноз и меры борьбы с ним.— Труды Всес. гидробиол. об-ва, т. 4.

Ланская Л. А., Маркианович Е. М. 1960. Влияние некоторых морских планктонных и бентосных водорослей на сапрофитные бактерии в условиях культур.— Труды Севастопольской биол. станции АН СССР, т. 13.

Никитина Н. С. 1958. Распад органических остатков на литорали Баренцева моря.— Труды Мурманской биол. станции АН СССР, т. 4.

Скопинцев Б. А. 1949. О скорости разложения органического вещества отмершего планктона.— Труды Всес. гидробиол. об-ва, т. 1

Хайлов К. М. 1962. Применение фенольной экстракции в исследовании органического комплекса морской воды.— Океанология, т. 2, вып. 5.

Хайлов К. М. 1963. Органические выделения морских макрофитов как фактор внутренней среды береговых сообществ.— Труды Севастопольской биол. станции АН УССР, т. 16.

Хайлов К. М. 1964*а* Прижизненное выделение прижизненных веществ морскими макрофитами и экологические условия прибрежной зоны.— Труды Мурманского морского биол. ин-та, вып 5(9).

Хайлов К. М. 1964*б*. О химическом воздействии морских макрофитов на водную среду.— Ботан. ж., т. 49, № 3.

Allen M. B. 1956 Excretion of organic compounds by chlamidomonas.— Arch. Mikrobiol., v. 24, No. 2.

Allen E. J., Nelson E. W 1910. On the artificial culture of marine plankton organisms.— Quart. J Mier Sci., v. 55.

Allison M 1930. Nitrogen fixation by soil algae.— Proc. 2nd Intern. Congr. Soil Sci., v. 3.

Bentley J. A. 1960. Plant hormones in marine phytoplankton., zooplankton and sea water.— J. Mar Biol. Assoc. U. K., v. 39, No. 3.

Braarud T., Foyn B. 1930. Beitrage zur Kebtniss des Stoffwechsels in Meere.— Anhandl. utg. Norske vid.-akad. Oslo. Mat.-Naturvid. Kl., B. 14.

De P. K. 1939. The role of blue-green algae in nitrogen fixation in rice fields.— Proc. Roy. Soc. Ser. B. B. 127.

Eriеson L. 1953. Further studies on growth factors for streptococcus faicalis and Leuconstoc citroorum in marine algae.— Arkiv. kemi, Bd. 6, H. 6, nr. 48.
Eriеson L., Carlson B. 1953. Studies on the occurence of amino acids, niacin and panthothenic acid in marine algae.— Arkiv kemi, Bd. 6, H. 6, nr. 49.
Foog G. E. 1952. Production extracellular nitrogenous substances by a blue-green algae.— Proc. Roy. Soc. Ser. B. 139, No. 896.
Fogg G. E. 1953. The metabolism of algae. London — New York.
Fogg G. E. 1958. Extracellular products of phytoplankton and the estimation of primary production.— Rapports et Procesvrebaux des Reunions, Conseil Perm, Intern. Exploration Mer., B. 144.
Fogg G. E. 1963. Extracellular products.— In «Physiology and biochemistry of algae», R. A. Lewin (ed.). Acad. New York.
Fogg G. E., Boalch G. T. 1958. Extracellular products in pure cultures of brown algae.— Nature, v. 181, No. 4611.
Fogg G. E., Nalewajko C. 1963. Discussion meeting.— Proc. Roy. Soc. London, Ser. B, v. 157.
Gullard R. R. Z., Wangersky P. J. 1958. The production of extra — cellular carbohydrates by some marine flagellates.— Limnol. and Oceanogr., v. 3, No. 3.
Hartman R. T. 1959. Algae and metabolites in natural waters. The ecology of algae. Pumatuning Laboratory for Field Biology, Univ. Pittsburg, Spec. Publ. No. 2.
Hellebust J. A. 1965. Excretion of some organic compounds by marine phytoplankton.— Limnol. and Oceanogr., v. 10, No. 2.
Jacob H. 1957. Études sur certaines substances netaboliques libereens dans le milieu du culture par le Nostoc muscorum Ag.— C. r. Acad. Sci., t. 244, No. 14.
Lewin R. A. 1956. Extracellular polysacharides of green algae.— Canad. J. Microbiol., v. 2. No. 6.
Lucas E. 1947. The ecological effect of external metabolites.— Biol. Rev. Cambridge Philos. Soc., v. 22, No. 3.
Moor B. G., Tischer R. G. 1964. Extracellular polysaccharides of algae on life support systems.— Science, v. 145, No. 3632.
Nielson S. E. 1955. The production of antibiotics by plankton algae and its effect upon bacterial activities in the sea.— Papers in marine biol. and oceanogr.— Deep-Soa Res., v. 3. Suppl.
Pratt R., Robertson I., Daniels T. C., Eller J. J., Gunnison J. 1944. Chlorellin, an antibacterial substance from Chlorella — Science. v. 99, No. 2574.
Pritchard G. G., Griffin W. T., Whittingham C. P. 1962. The effect of carbon dioxide concentration, light intensity and isonicotinyl hydrazide on the photosynthetic production of glycolic acid by Chlorella.— J. Exp. Bot., v. 13, No. 1.
Prowasoli L., Pinter I. J. 1953. Ecological implications of in vitro nutritional requirements of algae flagellates.— Ann. Acad. Sci., v. 56, Art. 5.
Stewart W. D. P. 1963. Liberation of extracellular nitrogen by two nitrogen fixing blue-green algae.— Nature, v. 200, No. 4910.
Tatsumoto M., Williams W. T., Prescott J. M., Hood D. W. 1961. Amino acids in samples of surface water.— J. Mar. Res., v. 19, No. 2.
Vallentyne J. R. 1957. The molecular nature of organic matter in lakes and oceans with lesser reference to sewage and terrestrial soils.— J. Fish. Res. Board Canada, v. 14. No. 1.
Wangersky P J. 1952. Isolation of ascorbic acid and rhamnosides from sea water.— Science, v. 115, No. 2999.
Wangersky P. J., Guilard R. R. L. 1960. Low molecular weight of organic base from dinoflagellate Amphidinium carteri.— Nature, v. 185, No. 4714.

А. Т. СУПРУНОВ, А. Г. БЕНЖИЦКИЙ

СОДЕРЖАНИЕ НЕКОТОРЫХ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В МАКРОФИТАХ ПРИБРЕЖНОЙ ЗОНЫ МОРЯ

ИНБЮМ

Как известно, одним из источников растворенного органического вещества в море являются продукты прижизненной деятельности организмов и их посмертные выделения. Многие из них оказывают существенное влияние на развитие других организмов, главным образом бактерий и низших водорослей. Однако понимание различных аспектов этого влияния в значительной степени тормозится ограниченностью знания молекулярного состава комплекса выделяемых соединений. Получение сведений о молекулярном составе прижизненных и посмертных выделений организмов представляет собой методически трудную задачу, так как многие из их составных компонентов удается определить и идентифицировать только после довольно сложного разделения и концентрирования. Изучение комплекса выделяемых соединений в известной степени облегчается в случаях, когда бывает хорошо известен химический состав организмов, широко распространенных в данном районе моря. Тогда работа исследователя направляется на поиск конкретных групповых или индивидуальных соединений, входящих в состав организмов и рано или поздно поступающих из них в воду.

В прибрежной зоне моря в этом смысле особого внимания заслуживают различные макрофиты, биомасса которых в отдельных морях достигает довольно внушительных величин. Например, в Черном море биомасса макрофитов, по данным В. А. Водяницкого (1941), составляет около 20 млн. т. Как показывают наблюдения (Хайлов, 1964), макрофиты прибрежной зоны прижизненно и посмертно выделяют в воду значительные количества разнообразных по своей химической природе органических соединений. В настоящей работе морские макрофиты привлекли наше внимание как возможные источники обогащения среды органическими соединениями, обладающими высокой биологической активностью. К ним относятся кобаламины (витамин B_{12} с его различными аналогами), рибофлавин (витамин B_2) и до известной степени некоторые продукты белкового происхождения (отдельные аминокислоты). Кобаламины требуются для развития большому количеству морских планктонных водорослей. По Друпу и др. (Droop et al.,1959), около 70% одноклеточных морских водорослей, выращиваемых в бактериально чистых культурах, нуждаются в этих соединениях. Косвенные данные, основанные на экспериментальных наблюдениях (Provasoli et al., 1957; Soli, 1963), показывают, что рибофлавин требуется также для развития некоторых форм фотоавтотрофов. Карбамино-карбоксиловые кислоты, представляющие собой карбаминовые производные аминокислот и протеинов, в настоящее время рассматриваются (Smith et al., 1959) как источники CO_2 при фотосинтезе, осуществляемом планктонными организмами. Между тем морские макрофиты, по-видимому, являются основным источником обогащения прибрежных вод соединениями белкового происхождения. В литературе имеются указания, что обнаруженные в морской воде аминокислоты (Tatsumoto et al., 1961) встречаются в наиболее высоких концентрациях вблизи берега (Hood, 1963).

Работ по определению содержания в макрофитах отдельных витаминов группы В и протеина сравнительно немного. Они содержат обычно сведения о количестве этих соединений в то или иное время года (Алфимов, 1963; Teeri, Bieber, 1958; Sitakara, Tipnis, 1964). Только в двух работах нам удалось найти неполные данные о динамике сезонных вариаций некоторых из них в макрофитах, отобранных в различных морях (Емануилов и др., 1962; Ericson, Lewis, 1953). В то же время именно сезонные изменения содержания этих соединений в макрофитах могут, по-видимому, в известной степени отражать процессы их выделения в среду. Последнее обстоятельство побудило нас провести изучение содержания кобаламинов, рибофлавина и белка в ряде макрофитов Черного моря, отбираемых в разное время года.

Содержание витаминов и белка определялось в водорослях *Ulva lactuca* L., *Enteromorpha intestinalis* (L.) Link., *Polysiphonia subulifera* (Ag.) Harv., *Laurencia* sp., *Cystoseira barbata* (Good. et Wood.) Ag. и в цветковых растениях *Zostera marina* L. и *Ruppia* sp. в 1964 г. Макрофиты отбирались в прибрежной зоне мелководья бухт Омега и Казачья в окрестностях г. Севастополя. Сразу же после сбора макрофиты тщательно промывались в морской воде и доставлялись в лабораторию в стеклянных банках, заполненных морской водой. После поступления в лабораторию образцы сортировались по видам и с их поверхности по возможности удалялись организмы обрастания. Затем макрофиты высушивались на воздухе и сохранялись в пакетах из пергаментной бумаги. Непосредственно перед исследованием материал помещался в сушильный шкаф и высушивался в нем в течение 15—20 *мин* при температуре около 60° до воздушно-сухого состояния. Высушенные макрофиты мелко растирались в фарфоровой ступке.

Выделение витамина B_{12} из подготовленных образцов проводилось методом, описанным Л. С. Кудевой и В. Н. Букиным (1957). Количественное определение его осуществлялось микробиологическим методом. В качестве индикаторного организма использовался мутант кишечной палочки *Escherichia coli* 113-3. Для определения применялся высокочувствительный пробирочный способ, принятый в лаборатории витаминов Института биохимии им. А. Н. Баха АН СССР (Кудева, 1961). Аналоги витамина B_{12} разделялись методом бумажной хроматографии. Использовалась хроматографическая бумага Ватман № 1. Система растворителя была следующей: 2-бутанол-уксусная кислота — вода — 5%-ный раствор KCN (100 : 1 : 50 : 0,5 *мл*). В качестве «свидетелей» применялась смесь витамина B_{12} с факторами III, A и B и псевдовитамином B_{12}, любезно предоставленная нам в Институте биохимии им. А. Н. Баха Л. Я. Арешкиной. Разделение проводилось в темноте восходящим способом в течение 30—40 *час* при температуре 37°. Биоавтография аналогов проводилась на среде № 4, предложенной С. М. Чайковской и Е. Н. Дружининой (1957), из которой для усиления ростовой реакции *E. coli* 113-3 на отдельные аналоги была исключена глюкоза. Усиление контрастности зон роста достигалось добавлением к среде 2,3,5,-трифенилтетразолия-хлорида, предложенного с этой целью Фордом и Холдсуорсом (Ford, Holdsworth, 1953).

Для выделения из макрофитов витамина B_2 применялся кислотный гидролиз в условиях автоклавирования при 1 *ат* в течение 30 *мин*. Количественное определение этого витамина проводилось микробиологическим методом, разработанным в Институте микробиологии им. Д. К. Заболотного (Мацелюх, Рішецький, 1963). В качестве индикаторного организма использовался *Actinomyces rimosus* № 58, который усваивает все известные формы рибофлавина, за исключением формы, прочно связанной с белком.

Определение белка в макрофитах [1] осуществлялось умножением най-

[1] Эти определения выполнялись старшим лаборантом Л. Н. Бутаевой.

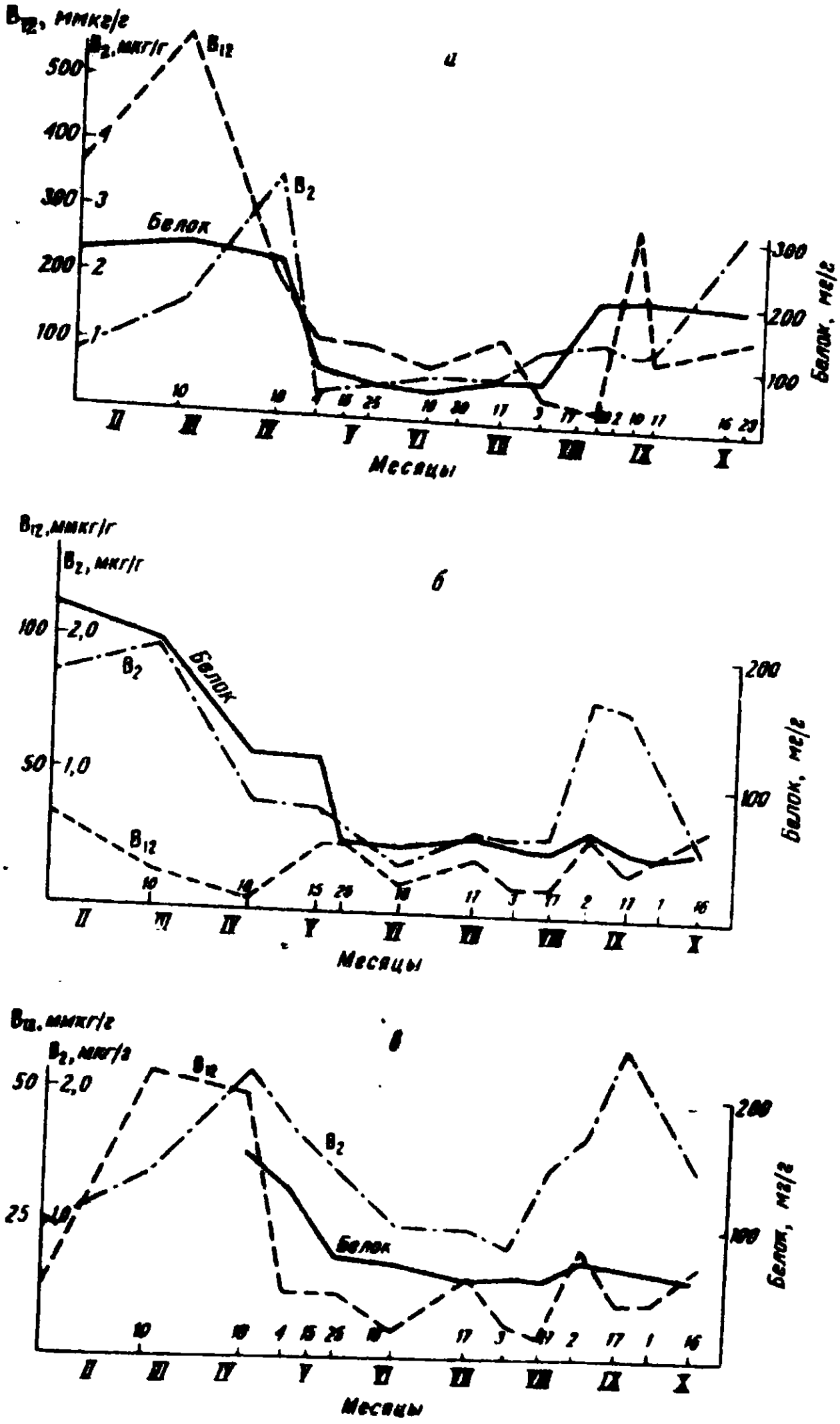


Рис. 1. Изменение содержания витаминов B_{12} и B_2 и белка в различных макрофитах (на сухой вес) с февраля по октябрь 1964 г.

а — U. Lactuca, б — C. barbata, в — Z. marina.

денного количества азота на коэффициент 6,25. Употребление этого коэффициента оправдывалось необходимостью сопоставить полученные результаты с литературными данными, которые содержали сведения о количестве белка в макрофитах, вычисленные аналогичным образом.

Представление о содержании витаминов и белка у отдельных макрофитов (*Ulva lactuca, Cystoseira barbata* и *Zostera marina*) в разные месяцы года можно получить из рис. 1, *а, б* и *в*. Витамины B_{12} и B_2 содержались в макрофитах в течение всего периода наблюдения. При этом содержание последнего было немного более высоким, чем первого. Макрофиты существенно отличались друг от друга прежде всего по содержанию витамина B_{12}:

количества этого витамина во время его максимального накопления в *U. lactuca*, *C. barbata* и *Z. marina* составляли соответственно 565,20; 29,81 и 53,50 *ммкг/г* сухого веса. На такие же большие различия в содержании витамина B_{12} в *U. lactuca* и *C. barbata* указывают данные Еманулова и др. (1962). При определении витамина B_{12} в этих водорослях, собранных в июле, указанные авторы нашли, что первая содержала его в количестве 492.3, а вторая — всего только 68,0 *ммкг* на 1 *г* сухого веса.

Отличия в содержании витамина B_2 и белка у макрофитов носили менее выраженный характер. Так, например, количество витамина B_2, обнаруженное в период его максимального содержания в *U. lacuta*, *C. barbata* и *Z. marina*, составляло соответственно 3,59; 1,84 и 2,16 *мкг* на 1 *г* сухого веса. Столь же небольшие отличия в содержании витамина B_2 в *U. lactuca* и *C. barbata* сообщаются в работе Н. Н. Алфимова (1963). В образцах *U. lactuca* и *C. barbata*, собранных в одно и то же время, обнаружено соответственно 3,42 и 3,45 *мкг* B_2/*г*. Максимальное содержание белка в макрофитах во время наших наблюдений составляло в *U. lactuca* — 249,60, в *C. barbata* — 223,37 и в *Z. marina* — 153,12 *мг* на 1 *г* сухого веса. Н. Н. Алфимов (1963) также обнаружил, что по содержанию белка *U. lactuca* и *C. barbata* мало отличались друг от друга. Количество белка летом в первой из них составляло 88,3, а во второй — 97,6 *мг/г*.

Приведенные на рисунках данные свидетельствуют о наличии отчетливых сезонных колебаний в содержании витаминов и белка у всех трех макрофитов. На сезонные колебания содержания одного из витаминов (B_{12}) и белка у некоторых других макрофитов ранее обратили внимание зарубежные авторы (Ericson, Lewis, 1953).

ТАБЛИЦА 1

Содержание витаминов B_{12} и B_2 и белка в некоторых макрофитах Черного моря в июне 1964 г. (на сухой вес)

Организмы	B_{12} *ммкг/г*	B_2, *мкг/г*	Белок, *мг/г*
Chlorophyta			
Enteromorpha intestinalis (L.) Link	244,14	0,00	56,22
Rhodophyta			
Laurencia sp.	97,60	0,34	61,31
Polysiphonia subulifera (Ag.) Harv.	71,17	0,46	73,06
Anthophyta			
(Сем Potomogetonaceae)			
Ruppia sp.	17,21	1,09	88,74

Табл. 1 дает представление о сравнительном содержании витаминов и белка в макрофитах, отобранных в летнее время.

Как видно из табл. 1, эти макрофиты значительно отличались друг от друга по содержанию витаминов и белка. Содержание витамина B_{12} было наиболее высоким (244,14 *ммкг/г*) у *Enteromorpha intestinalis*, а самым низким (17,21 *ммкг/г*) — у *Ruppia* sp. Но последняя содержала наиболее высокое количество витамина B_2 (1,09 *мкг/г*), который полностью отсутствовал в *E. intestinalis*. Самое высокое содержание белка (88,74 *мг/г*) было найдено у *Ruppia sp.*, наиболее низкое (56,22 *мг/г*) — у *Enteromorpha intestinalis*

В табл. 2 приводятся результаты определения в макрофитах отдельных аналогов витамина B_{12} и указывается общая кобаламиновая активность образцов, обнаруженная пробирочным способом. Из табл. 2 видно, что в марте *U. lactuca*, кроме «истинного» витамина B_{12} (цианкобаламина), содержала факторы III, A и B, а также псевдовитамин B_{12}. Тогда же в *C. barbata* и *Z. marina* присутствовали эти же самые кобаламины,

Аналоги (факторы) витамина B_{12} в некоторых макрофитах Черного моря * (1964 г.)

ТАБЛИЦА 2

Организмы	Общая кобаламиновая активность, *мкмг* на 1 *г* сухого веса	Аналоги витамина B_{12}				Общая кобаламиновая активность, *мкмг* на 1 *г* сухого веса	Аналоги витамина B_{12}			
		III	A	B	Ψ		III	A	B	Ψ
	10 марта					25 мая				
Ulva lactuca L.	565,20	+	+	+	+	109,54	+	+	—	+
Cystoseira barbata (Good. et Wood.) Ag.	14,48	+	+	—	+	10,98	+	+	—	+
Zostera marina L.	53,50	+	+	—	+	5,09	+	—	—	+

* Знаком + отмечено присутствие указанного аналога, знак — означает, что указанный аналог не обнаружен.

кроме фактора B. В мае фактор B отсутствовал во всех трех макрофитах. В *Z. marina*, кроме того, не было обнаружено фактора A. Полученные результаты показывают, что общая кобаламиновая активность черноморских макрофитов, кроме «истинного» витамина B_{12}, обусловливается наличием в них по крайней мере нескольких обнаруженных аналогов, не найденных болгарскими авторами (Еманулов и др., 1962) вследствие, по-видимому, неполной экстракции этих аналогов применявшимися методами извлечения.

Выводы

1. Черноморские макрофиты содержат относительно высокие количества водорастворимых витаминов B_2 и B_{12}.

2. В отдельных макрофитах обнаружено присутствие различных аналогов витамина B_{12} (факторов III, A и B), а также псевдовитамина B_{12}.

3. Содержание обнаруженных в макрофитах биологически активных соединений и белка подвержено отчетливым сезонным колебаниям.

4. Выявленные сезонные колебания в содержании витаминов и белка у макрофитов подтверждают ранее высказанное предположение о том, что макрофиты, по-видимому, являются одним из важнейших источников обогащения воды прибрежной зоны этими соединениями.

ЛИТЕРАТУРА

Алфимов Н. Н. 1963. Материалы к биохимии некоторых макрофитов Черного моря.— Ботан. ж., т. 48, № 1

Вовяницкий В. А. 1941. К вопросу о биологической продуктивности Черного моря.— Труды Зоол. ин-та АН СССР, т. 7, вып. 2

Еманулов Ив., Начев Л., Велчева П., Даов Т. 1962. Витамин B_{12} в някои черноморски водорасли.— Сб. «Междунар. конференция по витамините». БАН, София.

Куцева Л. С., Букин В. Н. 1957. Морские водоросли и сапропели как источники витамина B_{12}.— Докл. АН СССР, т. 115, № 4.

Куцева Л. С. 1961. Микробиологические методы определения витамина B_{12}.— Сб. «Витаминные ресурсы и их использование», 5. М., Изд-во АН СССР.

Мацелюх Б. П., Рівецький Р. Т. 1963. Метод визначення рибофлавіну (вітаміну B_2).— Мікробіол. ж. АН УССР, т. 25, вып. 2

Хайлов К. М. 1964. Прижизненные выделения органических веществ морскими макрофитами и экологические условия прибрежной зоны.— Труды Мурманского морского биол. ин-та, вып. 5(9).

Чайковская С. М., Дружинина Е. Н. 1957. Упрощенный чашечный метод определения концентрации витамина B_{12}.— Микробиология, т. 26, вып. 5.
Droop M. R., McLaughlin J. J., Pinter I. J. Provasoli L. 1959. Specificity of some protophytes toward vitamin B_{12}-like compounds.— Intern. Oceanogr. Congress, Preprints. Washington, D. C.
Ericson L. C., Lewis L. 1953. On the occurence of vitamin B_{12} factors in marine algae.— Arkiv. kemi., Bd. 6, H. 40.
Ford J. H., Holdsworth E. S. 1953. An improved bioautographic technique.— Biochem. J., v 53. No. 3.
Hood D. W. 1963. Chemical oceanography.— Oceanogr. Mar. Biol. Ann. Rev. (London), v. 1.
Provasoli L., McLaughlin J. J., Droop M. R. 1957. The development of artificial media from marine algae.— Arch. f. Mikrobiol., v. 25.
Sitakara R. V., Tipnis U. K. 1964. Protein content of marine algae from Gujart Coast.— Current Sci., v. 33, No. 1.
Smith J. B., Tatsumoto M., Hood D. W. 1959. The carbamino-carboxylic acid as a source of carbon in photosynthesis by marine phytoplankton.— Intern. Oceanogr. Congress, Preprints. Washington, D. C.
Soli G. 1963. Axenic cultivation of a pelagic diatom.— Sympos. on Marine Microbiol. Springfield. Illinois.
Tatsumoto M., Williams W. T., Prescott J. M., Hood D. W. 1961. Amino acids in samples of surface sea water.— J. Mar. Res., v. 19, No. 2.
Teeri A. E., Bieber R. E. 1958. B-complex vitamins in certain brown and red algae.— Science, v. 127, No. 3313.

Д. М. ВИТЮК

ЖИРНОКИСЛОТНАЯ ФРАКЦИЯ РАСТВОРЕННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА КРАСНОГО МОРЯ

ИНВЮМ

Интенсивным развитием современных методов химического и физико-химического анализов созданы предпосылки для успешного изучения состава сложнейших смесей и комплексов органических соединений. Примером чрезвычайно сложной природной смеси органических соединений является растворенное органическое вещество морской воды. Трудности его изучения, помимо сложности состава, обусловлены еще и подавляющим количественным преобладанием в морской воде минеральных веществ над органическими (почти на четыре порядка). Поэтому предварительным условием разделения, идентификации и количественного определения растворенных органических соединений является по возможности полное отделение их от веществ минерального характера. Соблюдение этого условия тем более обязательно при изучении отдельных групп органических соединений, когда преобладание минеральных веществ становится особенно велико. Так, по данным исследований в Черном и других морях, доля жирнокислотной фракции в растворенном органическом веществе составляет 5—10% (Витюк, 1965). Следовательно, количество минеральных веществ в морской воде больше, чем суммарное количество жирных кислот на 5, а то и на 6 порядков.

Данная работа проводилась с целью изучения фракции высших жирных кислот растворенного органического вещества Красного моря. Исследованы три пробы воды, две из которых взяты на выходе из Суэцкого залива и одна — в северной части моря в районе мыса Рос-Убайд (координаты станций приведены в табл. 1).

ТАБЛИЦА 1

Суммарное содержание жирных кислот в воде Красного моря (в весе метиловых эфиров)

Проба	Дата взятия пробы, 1963 г.	Станция	Координаты		Горизонт, *м*	Эфиры, *мкг/л*
			с. ш.	в. д.		
1	11.XI	23	27°14′,3	35°50′,0	25	219
2					45	110
3	12.XI	25	26°48′,0	35°41′,4	0	182

Пробы в количестве пяти литров каждая брались батометром Нансена и тотчас после взятия фильтровались под вакуумом через мембранный фильтр № 5. Затем растворенное органическое вещество сорбировалось в щелочной среде с гидроокисью железа и переводилось в этилацетат. Из всей суммы органических веществ, содержащихся в этилацетатном экстракте, выделялась фракция высших жирных кислот. Выделение велось методом препаративной хроматографии в тонком слое. В качестве разделяющего адсорбента

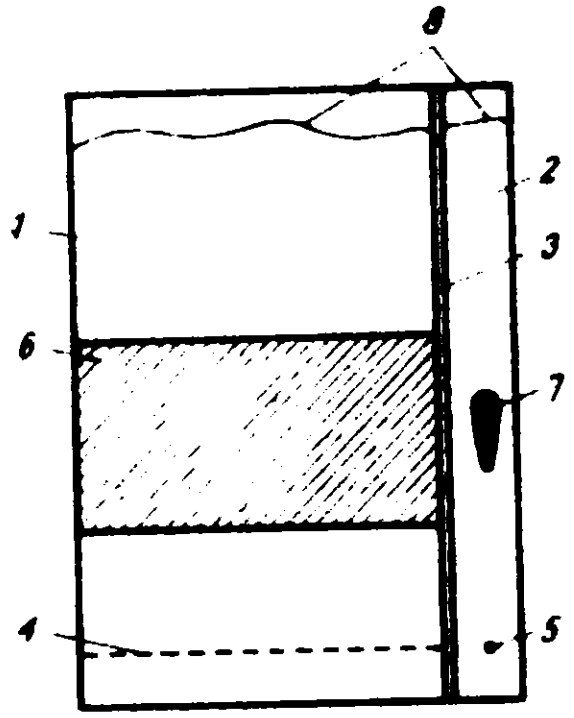


Рис. 1. Препаративная хроматографическая пластинка (проявленная)

1 — основное поле пластинки; *2* — контрольная дорожка; *3* — разграничительная полоска; *4* — линия старта; *5* — старт олеиновой кислоты; *6* — выреваемая полоса силикагеля; *7* — пятно олеиновой кислоты, *8* — фронт растворителей

ционного слоя был избран силикагель-гипс, на котором в эфире и других растворителях гомологи высших жирных кислот имеют одинаковое значение R_f и в силу этого идут вместе, не отделялись друг от друга. Жирнокислотная фракция выделялась в виде собственно жирных кислот, без предварительного перевода их в метиловые эфиры во избежание возможного при этом гидролиза липидов.

Для подготовки к препаративному хроматографированию этилацетатный раствор органического вещества переводился из баллончика в грушевидную полумикроколбу и упаривался досуха в роторном испарителе под водоструйным вакуумом и при нагревании до 30°. Выделялся зеленовато-желтый осадок, содержащий органические вещества с примесью минеральных солей. Осадок обрабатывался абсолютным серным эфиром. Органические вещества при этом растворялись. Раствор фильтровался через пористый стеклянный фильтр № 2. Фильтрат упаривался в вакууме на роторном испарителе до объема 0,5—0,6 *мл*. Этим заканчивалась подготовка пробы к разделению, которое велось на препаративной хроматографической пластинке.

Для одной препаративной пластинки размером 13 × 18 *см* готовилась сорбционная масса, состоящая из 6 *г* очищенного от железа силикагеля КСК 150 *меш*, 0,3 *г* гипса и 20 *мл* воды (Ахрем, Кузнецова, 1965). Масса освобождалась от пузырьков воздуха вакуумированием и наносилась на стекло равномерным слоем. Слою силикагеля давали затвердеть на воздухе, после чего его активировали в течение двух часов при температуре 120° С. На расстоянии 1,5 *см* от нижнего обреза короткой стороны пластинки и параллельно ему намечалась линия старта. Вдоль длинной стороны пластинки справа отделялась контрольная дорожка шириной в 2 *см*. Между контрольной дорожкой и основным полем пластинки на всю глубину сорбционного слоя вырезалась разграничительная полоска двухмиллиметровой ширины. В стартовую точку контрольной дорожки наносился раствор олеиновой кислоты. На стартовую линию основного поля пластинки был перенесен количественно весь эфирный раствор разделяемого органического вещества. Проявление велось системой петролейный эфир — серный эфир (4 : 1) в камере для хроматографирования в восходящем токе. Когда фронт растворителя подходил на 1,5—2 *см* к верхнему обрезу пластинки, последняя вынималась из системы. После улетучивания растворителей основное поле закрывалось, а контрольная дорожка опрыскивалась молибденовым обнаружителем и прогревалась лампой инфракрасного света. Вырисовывалось четкое пятно олеиновой кислоты. В основном поле вырезалась на всю глубину полоса силикагеля, содержащая жирные кислоты. Верхняя граница этой полосы проходила на 1,5 *см* выше пятна олеиновой кислоты, а нижняя — на 1,5 *см* ниже его (рис. 1). Силикагель, снятый с пластинки, обрабатывался поочередно пятью — шестью порциями метанола. При этом силикагель полностью дезактивируется, а жирные кислоты растворяются в метаноле. Все порции метанольного раствора отделялись от силикагеля фильтрованием через пористый стеклянный фильтр № 2 и объединялись. Фильтрат упаривался досуха на роторном испарителе. Остаток после выпаривания растворителя содержал

жирнокислотную фракцию, т. е. смесь выделенных жирных кислот, в виде полупрозрачной желтоватой массы со специфическим запахом.

Выделенная смесь жирных кислот готовилась к газо-хроматографическому анализу [1], предварительным условием проведения которого является превращение жирных кислот в их метиловые эфиры (Берчфилд, Сторрс, 1964). Для получения метиловых эфиров смесь жирных кислот растворялась в серном эфире и метилировалась свежеприготовленным диазометаном (Schlenk, Gellerman, 1960). Серный эфир отгонялся, а метиловые эфиры жирных кислот растворялись в минимальном количестве бензола. В виде бензольного раствора смесь метиловых эфиров подвергалась газо-хроматографическому анализу.

Газо-хроматографический анализ проводился на универсальном газовом хроматографе «Хром-1» с пламенным ионизационным детектором при температуре 174°. Полярной стационарной фазой колонки служил полиэтиленгликольсукцинат (ПЭГС), нанесенный в количестве 10% по весу на твердый пористый носитель-хромосорб.

В результате газо-хроматографического анализа проведено идентифицирование жирных кислот, входящих в состав жирнокислотных фракций; определено суммарное количество всех выделенных жирных кислот и найдена доля каждой идентифицированной кислоты в смеси.

Индентификация жирных кислот достигалась сравнением относительных удерживаемых объемов компонентов жирнокислотных фракций и синтетических метиловых эфиров жирных кислот. При этом объем метилстеарата принимался за единицу, и строился график зависимости логарифмов относительных удерживаемых объемов от числа атомов углерода в молекулярной цепи (Кейлеманс, 1959).

Суммарное весовое количество жирнокислотных фракций находилось методом внутренних стандартов. Вещество для внутреннего стандарта выбиралось с таким расчетом, чтобы пик его не выходил за пределы расположения пиков идентифицируемых кислот и чтобы в анализируемой смеси не было заметных количеств этого вещества. Несоблюдение последнего условия могло бы привести к накладыванию пиков вещества внутреннего стандарта и пробы, а следовательно, к искажению результатов анализа. Поскольку по предварительно снятым хроматограммам было установлено, что маргариновая кислота в исследуемых смесях содержится в следовых количествах, в качестве внутреннего стандарта был использован ее метиловый эфир. Точно отмеренный объем бензольного раствора метилового эфира маргариновой кислоты прибавлялся к анализируемой смеси. Смесь тщательно перемешивалась и запускалась в хроматограф. По снятой хроматограмме из соотношения высоты пика внутреннего стандарта и суммы высот пиков всех метиловых эфиров пробы вычислялось суммарное содержание метиловых эфиров жирных кислот в пробе.

Для определения содержания каждой идентифицированной кислоты сумма высот пиков всех метиловых эфиров принималась за 100%. Доля метилового эфира той или иной кислоты в общей смеси рассчитывалась пропорционально высоте соответствующего ему пика.

Как следует из приведенных газовых хроматограмм (рис. 2), жирнокислотные фракции растворенного органического вещества воды Красного моря характеризуются разнообразием состава. В них содержится большое число кислот насыщенных и ненасыщенных [2], с четным и нечетным числом атомов углерода в цепи. В пробе 2, взятой на ст. 22

---

[1] Весовое определение суммы жирных кислот в данном случае противопоказано. В силу способности метанола частично растворять силикагель результаты весового определения будут завышенными на неопределенную величину.

[2] Степень ненасыщенности ненасыщенных кислот не установлена.

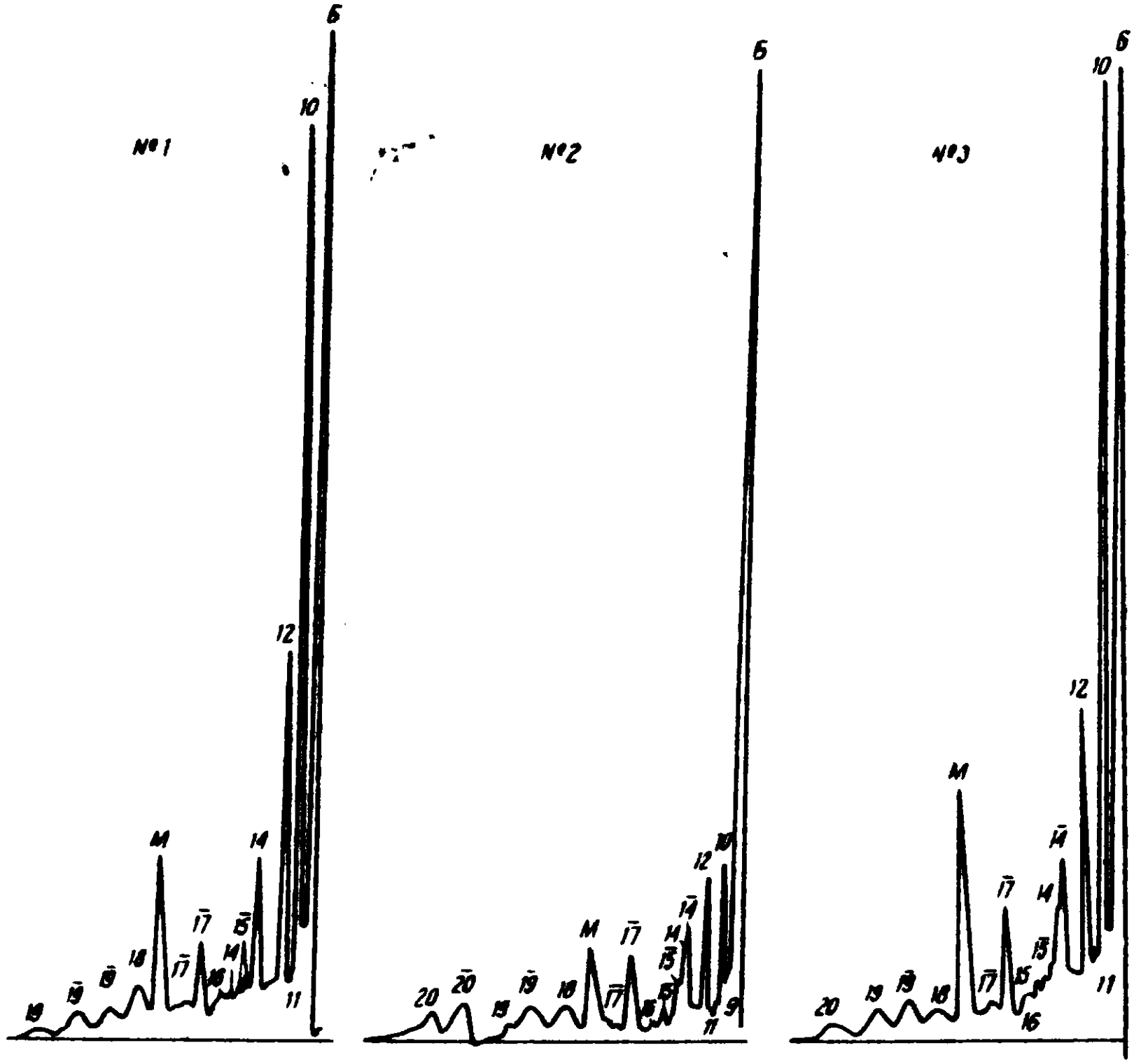


Рис. 2. Газовые хроматограммы для проб 1, 2 и 3

Цифры при пиках соответствуют числу атомов углерода в цепочке идентифицированного эфира жирных кислот (черточкой отмечены эфиры ненасыщенных кислот); Б — пик растворителя — бензола; М — пик стандарта метилового эфира маргариновой кислоты

(у выхода из Суэцкого залива) с глубины 45 *м* и отличающейся наибольшим разнообразием состава жирнокислотной фракции, обнаружены все члены гомологического ряда насыщенных жирных кислот на его участке от C_9 до C_{20} кроме кислот C_{13} и C_{17} (всего 10 насыщенных кислот). В этой же пробе найдено 6 ненасыщенных кислот C_{14}, C_{15}, C_{17}, C_{19}, C_{21}). В пробе 1, взятой на этой же станции с поверхности, найдено 8 насыщенных и 6 ненасыщенных кислот. В пробе 3, взятой с поверхности у мыса Рос-Убайд, найдено 9 насыщенных кислот и 6 ненасыщенных. Таким образом, в Красном море, подобно тому как это было установлено прежде для Черного моря (Витюк и др., 1964), гомологический ряд насыщенных жирных кислот в интервале от C_{10} до C_{20} представлен почти полностью. Гомологические ряды природных химических соединений характерны для живых тканей (Верещагин, 1963). По-видимому, в морской воде, как и в живом веществе, содержатся гомологические ряды органических соединений. Что касается гомологического ряда насыщенных жирных кислот, то на его повсеместную распространенность в составе органического комплекса морской воды указывает также обнаружение шести высших насыщенных жирных кислот в водах Тихого океана (Williams, 1961) и пяти из них — в Мексиканском заливе (Slowey et al., 1962).

Как следует из данных табл. 1, суммарное содержание растворенных жирных кислот в воде Красного моря — 219, 110 и 182 *мкг/л* (в весе метиловых эфиров) — составляет величину одного порядка с содержанием жирных кислот в Черном море (Витюк, 1965) и в Мексиканском заливе (Slowey et al., 1959).

Состав жирнокислотных фракций воды Красного моря (%)

ТАБЛИЦА 2

Проба	Насыщенные кислоты											Ненасыщенные кислоты						Кислоты с нечетным числом атомов углерода
	C_9	C_{10}	C_{11}	C_{12}	C_{14}	C_{15}	C_{16}	C_{18}	C_{19}	C_{20}	Всего	C_{14}	C_{16}	C_{17}	C_{19}	C_{20}	Всего	
1	0	48,4	3,4	20,4	9,4	2,0	1,8	2,2	Следы	0	87,6	0	4,9	5,6	1,9	0	12,4	17,8
2	7,1	17,0	4,4	16,2	9,1	2,7	1,5	3,5	1,2	2,4	65,1	11,2	6,0	10,3	3,5	3,9	34,9	35,2
3	0	43,6	4,2	14,5	6,5	2,4	2,0	1,2	1,5	0,7	76,6	8,1	6,0	7,6	1,7	0	23,4	23,4

В табл. 2 приведен процентный состав жирнокислотных фракций. Как следует из данных этой таблицы, большая часть жирнокислотных фракций воды Красного моря представлена насыщенными кислотами (от 65,1 до 87,6%). Небезынтересно отметить увеличение доли ненасыщенных жирных кислот с глубиной на ст. 22: на глубине 25 *м* — 12,4%, а на глубине 45 *м* — 34,9%. Обращают на себя внимание узкие в большинстве случаев пределы варьирования доли одноименных кислот в различных пробах.

Как уже отмечалось наряду с кислотами, молекулы которых состоят из четного числа углеродных атомов, во всех исследованных пробах обнаружены кислоты с нечетным числом атомов углерода (C_9, C_{11}, C_{15}; C_{17}, C_{19}). Относительные количества таких кислот весьма значительны: 17,8, 35,2 и 23,4%. Согласно представлениям классической биологической химии, жирные кислоты с нечетным числом атомов углерода нехарактерны для живых тканей (Збарский и др., 1960) или же встречаются в них крайне редко. Содержание в растворенном органическом веществе относительно большого количества жирных кислот с нечетным числом атомов С свидетельствует о сложности химических и биохимических процессов в море. Кроме того, этот факт, возможно, также может служить указанием на то, что источником поступления жирных кислот в морскую воду являются не только процессы метаболизма, но, по-видимому, и весьма сложные превращения неживого органического вещества.

Выводы

1. Содержание суммы высших жирных кислот в трех пробах воды Красного моря составило 219, 110 и 182 *мкг/л*. Эти величины соответствуют по порядку содержанию жирных кислот в Черном море и в Мексиканском заливе.

2. В составе жирнокислотных фракций растворенного органического вещества обнаруживается от 8 до 10 насыщенных и по шесть ненасыщенных жирных кислот с 9—20 атомами углерода в цепи.

3. В выделенных жирнокислотных фракциях насыщенные кислоты преобладают над ненасыщенными (65,1—87,6% против 12,4—34,9%).

4. Насыщенные жирные кислоты представлены в морской воде не отдельными гомологами, а целым гомологическим рядом.

5. На основании факта обнаружения в растворенном органическом веществе большого числа и значительных количеств жирных кислот с нечетным числом атомов углерода предполагается возможность поступления жирных кислот в морскую воду не только в результате процессов метаболизма, но и вследствие сложных превращений неживого органического вещества.

ЛИТЕРАТУРА

Ахрем А. А., Кузнецова А. И. 1965. Тонкослойная хроматография. М., «Наука».

Берчфилд Г., Сторрс Э. 1964. Газовая хроматография в биохимии. М., «Мир».

Верещагин А. Г. 1963. Распределение полярных и неполярных липидов в обращенно-фазовой хроматографической системе.— Докл. АН СССР, т. 152, № 1.

Витюк Д. М. 1965. О содержании жирных кислот в морской воде.— Сб. «Вопросы гидробиологии». М., «Наука».

Витюк Д. М. Содержание бензольной фракции органического вещества в водах Красного моря и Аденского залива.— Наст. сб.

Витюк Д. М., Ушаков А. Н., Вавер В. А., Бергельсон Л. Д. 1964. Органические кислоты в воде Черного моря.— Тезисы докладов научной конференции по химии моря. М., изд. Океанографич. комиссии АН СССР.

Збарский Б. И., Иванов И. И., Мардашев С. Р. 1960. Биологическая химия. М., Медгиз.

Кейлеманс А. 1959. Хроматография газов. М., ИЛ.

Schlenk H., Gellerman J. L. 1960. Esterification of fatty acids with diazomethane on a small scale.— Ann. Chemie, v. 32.

Slowey J. F., Jeffrey L. M., Hood D. W. 1959. Characterization of the ethil acetate extractable organic materials of sea water.— Intern. Oceanogr. Congress, Preprints. Washington, D. C.

Slowey J. F., Jeffrey L. M., Hood D. W. 1962. The fatty acids content of ocean. water.— Geochim. et cosmochim. acta, v. 26.

Williams P. M. 1961. Organic acids in Pacific Ocean waters.— Nature, v. 189, No. 4760.

Д. М. ВИТЮК

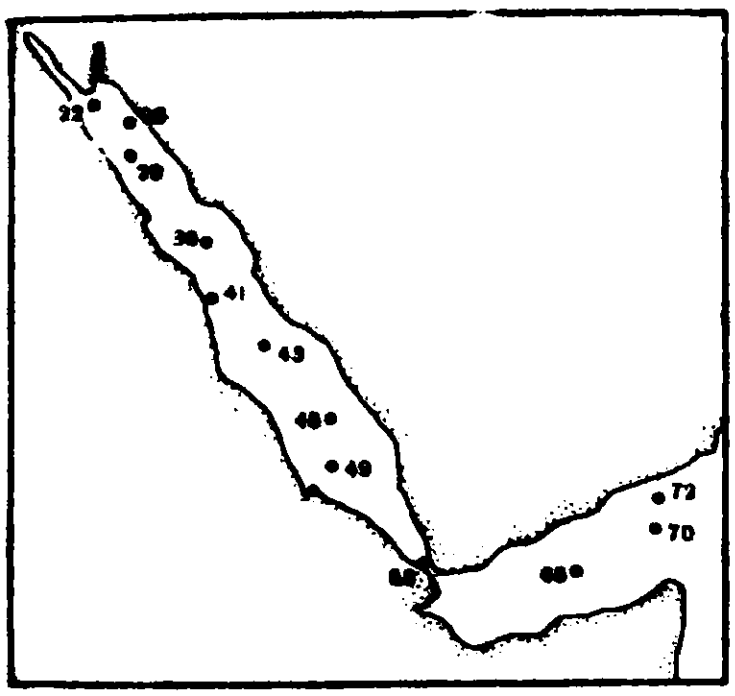
СОДЕРЖАНИЕ БЕНЗОЛЬНОЙ ФРАКЦИИ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В ВОДАХ КРАСНОГО МОРЯ И АДЕНСКОГО ЗАЛИВА

ИНБЮМ

Выяснение закономерностей распределения растворенного органического вещества в море является одним из актуальных вопросов современной химической океанографии. Для разрешения этой задачи применялись различные методы. Так, например, М. А. Добржанской (1963, 1964) проводились наблюдения за содержанием и распределением органического вещества по данным перманганатной окисляемости. Крог и Кей (Krogh, Keys, 1934), Б. Н. Скопинцев (1950), В. Г. Дацко (1959) и другие авторы судили об органическом веществе морской воды по содержанию растворенного органического углерода или растворенного органического азота. Однако как перманганатная (и бихроматная) окисляемость, так и расчеты по углероду или азоту являются косвенными методами определения растворенного органического вещества. В последнее время предложен и получил признание ряд прямых методов, предусматривающих выделение органических соединений из водной среды и отделение их от веществ минерального характера. К числу таких методов относятся экстракция органическими растворителями (Jeffrey, Hood, 1958; Витюк и др., 1964), фенольная экстракция (Хайлов, 1962), соосаждение с гидратами окислов металлов (Williams, Zirino, 1964), извлечение поверхностно-активных веществ барботированием через воду газа (Baylor, Sutcliffe, 1963), использование ионообменных смол, сорбентов, молекулярных сит (Хайлов, Бурлакова, 1965).

Ни один из перечисленных методов не является универсальным. Любой из них, взятый в отдельности, не может привести к полному выделению всех соединений, составляющих сложный комплекс органического вещества морской воды. Решение задачи возможно лишь путем сочетания ряда методов. Последнее обстоятельство не должно ослаблять интереса к отдельным методам. Особенно пристального внимания, на наш взгляд, заслуживает метод соосаждения с гидратами окислов металлов, в частности, соосаждение с гидроокисью железа. Достоинство этого метода состоит в надежности выделения ряда растворенных органических соединений (например, высших жирных кислот), простоте применяемого оборудования, нетоксичности реактивов, дешевизне и возможности широкого использования для проведения массовых анализов в экспедиционных условиях.

По данным Джефри и Худа (Jeffrey, Hood, 1958), соосаждением с гидроокисью железа может быть извлечено более 95% растворенного органического вещества из старых культур водорослей, выращенных в культуральной среде, приготовленной на естественной морской воде. Вероятно, не все органические соединения, содержащиеся в морской воде, осаждаются гидроокисью железа с равной степенью полноты. Однако известно применение этого метода для выделения ряда соединений. Так, Татсумото и др. (Tatsumoto, et al., 1961) использовали соосаждение с гидроокисью железа для выделения из морской воды аминокислот и протеинов; Паак (Park, 1961) — свободных и связанных аминокислот; Вильямс (Williams, 1961) — жирных кислот.



Расположение станций в Красном море и Аденском заливе, на которых отобраны пробы воды для анализа (октябрь-ноябрь 1963 г.)

В данной работе метод соосаждения с гидроокисью железа был применен для выделения органического вещества из воды Красного моря, Баб-эль-Мандебского пролива и Аденского залива. Материал собран во время рейса п/с «Академик А. Ковалевский» в октябре—ноябре 1963 г. Пробы воды (по 5 *л* каждая) отбирались батометром Нансена на 12 станциях (рисунок) с глубин, близких к стандартным гидрологическим горизонтам. Всего взята 61 проба. Тотчас после отбора вода освобождалась от зоо- и фитопланктона, а также и от других взвешенных частиц, фильтрованием под вакуумом через мембранный фильтр № 5. Фильтрат подкислялся соляной кислотой до pH = 2. К кислому фильтрату прибавлялся раствор хлорного железа из расчета 10 *мг/л* иона трехвалентного железа. Проба тщательно перемешивалась и подщелачивалась до pH = 7 двунормальным раствором гидроокиси калия. При этом выделялся обильно высокодисперсный осадок гидрата окиси железа, постепенно коагулирующий и оседающий на дно сосуда. После отстаивания осадка находящийся над ним прозрачный раствор сливался сифоном, а осадок растворялся в соляной кислоте. Органическое вещество извлекалось из солянокислого раствора пятикратной экстракцией этилацетатом. Все пять порций этилацетатного экстракта объединялись. Экстракт упаривался до объема 20—30 *мл*, засасывался в стеклянный баллончик, который вслед за этим тотчас запаивался. В запаянных баллончиках пробы сохранялись до анализа на берегу.

В стационарной лаборатории баллончики вскрывались, и в этилацетатных экстрактах определялось содержание бензольной фракции растворенного органического вещества, соосажденного из морской воды с золем гидроокиси железа. Конечный результат устанавливался весовым путем. Экстракт переводился из баллончика в грушевидную полумикроколбу и упаривался при 60—70° С под небольшим вакуумом (водоструйный насос) до удаления видимой глазом жидкой фазы (этилацетат+вода). Остаток, представлявший собой зеленовато-желтое полупрозрачное вещество, с характерным запахом рыбы, растворялся в 5—10 *мл* бензола. Бензольный раствор отмывался дистиллированной водой до отрицательной реакции на ионы железа и хлора[1]. После промывки бензольный раствор органического вещества помещался в предварительно взвешенную грушевидную полумикроколбу, упаривался досуха под небольшим вакуумом при температуре 60—70° С. Колба с органическим веществом доводилась при этих условиях до постоянного веса. По разности весов колбы с остатком и без него определялось количество бензольной фракции органического вещества, соосаждаемого с гидроокисью железа.

Изложенная методика не обеспечивает полноты извлечения растворенного органического вещества морской воды. Наоборот, вся совокупность ее аналитических операций направлена на то, чтобы с возможно большей полнотой извлечь и отделить от остального органического вещества лишь одну вполне определенную группу органических соединений, а именно группу высших жирных кислот и соединений, близких им по физико-

[1] Промывание водой этилацетатного экстракта недопустимо вследствие значительной растворимости этилацетата в воде и обусловленных этим больших потерь органического вещества.

Результаты определений бензольной фракции растворенного органического вещества (*мкг/л*) морской воды

Горизонт, м	Северная и центральная части Красного моря							Южная часть Красного моря			Баб-эль-Мандебский пролив	Аденский залив			
	Станция						Среднее на горизонте	Станция		Среднее на горизонте	Станция				Среднее на горизонте
	22	25	29	36	41	43		45	49		55	65	70	72	
0			140		140	180	153	320	120	220	300	320	280	220	273
10	160	20	80				87		220	220	260			300	300
25		400	80		40	140	165	320	280	300	240		420	260	340
50		140 (38 м)*	260		240	280	230				1180 2*			220	220
75					100	160	130	240		240	360	320		300 (70 м)	310
100					240	220	230	260		260	200	200	260		230
190											580				
300			120	160	320		200	160		160		240	200		220
500			120	0 2*	100	20	80	120		120		260	260		260
700								320		320					
1000												280	280		280
1700												320			320
2000													280		280
Среднее по вертикали	160	187	133	160	169	167	161	248	206	236	323	277	283	260	275

* В скобках приведены горизонты, отличающиеся от стандартных.

2* Экстремальные данные, не принимавшиеся в расчет при вычислении средних величин.

химическим свойствам. Условия анализа были подобраны с таким расчетом, чтобы в конечную весовую форму перешли органические соединения, легко соосаждающиеся с гидроокисью железа, нелетучие, хорошо растворимые в органических растворителях (в этилацетате и бензоле) и плохо растворимые в воде. Эта группа соединений названа в данной работе бензольной фракцией растворенного органического вещества морской воды, соосаждающегося с гидроокисью железа. Из числа других фракций, осаждаемых гидроокисью железа, водорастворимые потерялись при промывании бензольного раствора, а низкокипящие — улетучились при упаривании этилацетата и бензола, а также при доведении органического остатка до постоянного веса нагреванием до 60—70° в вакууме. Наличие в составе растворенного органического вещества морской воды значительной группы (до 20%) летучих соединений было показано экспериментально (Витюк, 1965). Таким образом, в составе выделенной бензольной фракции содержится лишь определенная часть растворенного органического вещества морской воды. Поскольку содержание бензольной фракции определено во многих пробах и для всех проб соблюдались одинаковые условия анализа, полученные аналитические данные являются, безусловно, сопоставимыми и отражают закономерности распределения растворенного органического вещества в водах исследованного района.

Данные о содержании бензольной фракции растворенного органического вещества приведены в таблице. Как следует из этих данных, распределение бензольной фракции органического вещества в водах Красного моря и Аденского залива в октябре-ноябре 1963 г. было неравномерным. В зависимости от района и глубины взятия пробы содержание бензольной фракции изменялось от 20 до 580 *мкг/л*. При этом оно колебалось более резко по вертикали, чем по горизонтали, на каждом данном горизонте. В поверхностном слое Красного моря содержание бензольной фракции изменялось от 120 до 320 *мкг/л*, а в поверхностном слое Аденского залива — от 220 до 320 *мкг/л*. Среднее значение содержания бензольной фракции для поверхностного слоя воды в северной и центральной частях Красного моря составило 153 *мкг/л*, в южной части Красного моря — 220 *мкг/л*, в Аденском заливе — 273 *мкг/л*, в Баб-эль-Мандебском проливе — 300 *мкг/л*. Среднее значение содержания бензольной фракции органического вещества по всей глубине исследованного слоя в этих же районах составило 161, 236, 275 и 323 *мкг/л* соответственно. Как следует из этих данных, содержание бензольной фракции растворенного органического вещества возрастает по направлению от северной части Красного моря к Аденскому заливу с максимумом в Баб-эль-Мандебском проливе.

В отдельных случаях содержание бензольной фракции растворенного органического вещества резко отличалось от приведенных средних значений. Так, в пробе, взятой с глубины 50 *м* на ст. 55 (Баб-эль-Мандебский пролив), оно составило 1180 *мкг/л*, а в пробе, взятой на ст. 36 с глубины 500 *м*, установлено нулевое значение бензольной фракции. Оба эти значения являются экстремальными. Как экстремальные и в силу этого, возможно, ошибочные, они не принимались в расчет при вычислении средних величин. Не лишено вероятности, что эти крайние величины отражают неравномерность распределения органического вещества в море, на что указывали Планкетт и Рекстроу (Plunkett, Rakestraw, 1955).

Это представляется тем более вероятным в силу того, что максимальное значение бензольной фракции — 1180 *мкг/л* — обнаружено в наиболее богатой органическим веществом зоне — Баб-эль-Мандебском проливе, а минимальное (нулевое) — в северной части Красного моря, где отмечено более низкое содержание органического вещества, чем в остальных частях исследованного района.

В распределении бензольной фракции органического вещества по вертикали не выявлено четких закономерностей. С глубиной отмечено как

повышение ее содержания, так и понижение. Заметное повышение содержания бензольной фракции органического вещества наблюдается вблизи дна (ст. 45, 49, 55, 65, 72). В Аденском заливе наблюдается более равномерное распределение бензольной фракции по вертикали, чем в Красном море. Эта разница проявляется особенно четко при сравнении данных по Аденскому заливу с данными по северной и центральной частям Красного моря. Так, в Аденском заливе на ст. 65, 70 и 72 содержание бензольной фракции колебалось в пределах 200—320, 200—420 и 220—300 *мкг/л* соответственно. В то же время в Красное море на ст. 25, 29, 41 и 43 содержание бензольной фракции колебалось в значительно более широких пределах, а именно: 20—400, 80—260, 40—320 и 20—280 *мкг/л* соответственно. Вероятно, такое различие в характере распределения бензольной фракции органического вещества по вертикали в Красном море и Аденском заливе связано с характером распределения водных масс в этих водоемах. По-видимому, в осенний период 1963 г. воды северной и центральной частей Красного моря отличались от вод Аденского залива более резко выраженной слоистостью.

Выводы

1. Растворенное органическое вещество (по данным его бензольной фракции) в Красном море, Баб-эль-Мандебском проливе и Аденском заливе распределено неравномерно.
2. Содержание бензольной фракции растворенного органического вещества возрастает от северной части Красного моря по направлению к Аденскому заливу с максимумом в Баб-эль-Мандебском проливе.
3. В Аденском заливе наблюдается более равномерное распределение бензольной фракции растворенного органического вещества по вертикали, чем в Красном море.

ЛИТЕРАТУРА

Витюк Д. М., Ушаков А. Н., Вавер В. А., Бергельсон Л. Д. 1964. Органические кислоты в воде Черного моря.— Тезисы докладов научной конференции по химии моря. М., изд. Океанографич. комиссии АН СССР.

Витюк Д. М. 1965. Некоторые данные о содержании органического углерода в поверхностном слое Эгейского моря.— Сб. «Основные черты геологического строения, гидрологического режима и биологии Средиземного моря». М., «Наука».

Лацко В. Г. 1959. Органическое вещество в водах южных морей СССР. М., Изд-во АН СССР.

Добржанская М. А. 1963. Содержание и распределение органического вещества в Черном море (по данным окисляемости).— Труды Севастопольской биол. станции АН УССР, т. 16.

Добржанская М. А. 1964. Распределение органического вещества в водах Средиземного моря (по данным окисляемости).— Труды Севастопольской биол. станции АН УССР, т. 15.

Скопинцев Б. А. 1950. Органическое вещество в природных водах.— Труды ГОИН, вып. 17(29).

Хайлов К. М. 1962. Применение фенольной экстракции в исследовании органического комплекса морской воды.— Океанология, т. 2, вып. 5.

Хайлов К. М., Бурлакова З. П. 1965. О возможностях применения гель-фильтрации в химической океанографии.— Океанология, т. 5, вып. 4.

Baylor E. R., Sutcliffe W. H. 1963. Dissolved organic matter in sea water as a source of particulate food.— Limnol. and Oceanogr., v. 8, No. 4.

Jeffrey L. M., Hood D. W. 1958. Organic matter in sea water. An evaluation of various methods for isolation.— J. Mar. Res., v. 17, No. 2.

Krogh A., Keys A. 1934. Methods for the determination of dissolved organic carbon and nitrogen in sea water.— Biol. Bull., v. 67, No. 1.

Park K. 1961. Thesis, College of Texas.

Plunkett M. A., Rakestraw N. W. 1955. Dissolved organic matter in the sea.— Deep-Sea Res., v. 3, Suppl.

Tatsumoto M., Williams W. T., Prescott J. M., Hood D. W. 1961. Amino acids in samples of surface sea waters.— J. Mar. Res., v. 19, No. 2.

Williams P. M. 1961. Organic acids in Pacific Ocean waters.— Nature, v. 189, No. 4760.

Williams P. M., Zirino A. 1964. Scavenging of «dissolved» organic matter from sea water with hydrated metal oxides.— Nature, v. 204, No. 4957.

К. М. ХАЙЛОВ

МЕТОДЫ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ФИЛЬТРАЦИИ И ИОННОГО ОБМЕНА В ИССЛЕДОВАНИИ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА МОРСКОЙ ВОДЫ

ИНБЮМ

В последние десятилетия химия моря все более становится «биологической», т. е. ее интересы расширяются в сторону исследования процессов, протекающих на границе организм — вода. Это обстоятельство и собственные интересы химии моря заставляют переходить от обобщенных характеристик органического вещества, растворенного в морской воде, в единицах содержания углерода, величинах окисляемости, БПК и т. п., к его молекулярным характеристикам, т. е. к исследованию индивидуальных органических веществ.

Соответственно этому в химии моря настойчиво ведутся поиски новых методов, отсутствие которых в основном и лимитирует развитие молекулярных исследований растворенного органического вещества. В первую очередь речь идет о методах концентрирования соединений, концентрации которых в морской воде в природных условиях очень малы, о методах выделения их из воды и разделения на индивидуальные соединения. В настоящее время применяются три основных способа концентрирования — упаривание воды, соосаждение органических веществ на гидроокисях металлов и экстракция органическими растворителями. Первый из этих методов (упаривание) плох тем, что ведет к неизбежным потерям летучих веществ, а с другой стороны, сопровождается денатурацией (и выпадением в осадок) ряда гидрофильных макромолекул, присутствующих иногда в морской воде: белков, полисахаридов и некоторых других соединений. Второй метод — соосаждение на гидроокисях металлов — давал, казалось бы, обнадеживающие результаты. Джефри и Худ (Jeffrey, Hood, 1958) нашли, что выход органического вещества при извлечении его из морской воды этим методом может достигать 80—100%. Однако в более тщательной методической работе Вильямса и Цирино (Williams, Zirino, 1964) показано, что из природной морской воды этим методом можно извлечь в среднем не более 38—40% органического вещества. Методы жидкостной экстракции органическими растворителями, которые с успехом применяются для выделения и концентрирования гидрофобных соединений — углеводородов, липидов, жирных кислот — совершенно неприменимы для выделения большинства гидрофильных соединений.

Сопоставляя эти методы концентрирования и извлечения органических веществ морской воды, легко заметить, что среди них наименее разработаны методы, позволяющие оперировать с гидрофильными соединениями, в частности с макромолекулами белков, пептидов и полисахаридов. Характерно, что ни одно из названных соединений не было извлечено из морской воды без его разрушения. О присутствии в ней этих соединений мы можем судить в основном лишь по продуктам их гидролиза. Это заставляет искать среди методов (в большом количестве предлагаемых в последнее время) таких, которые бы позволяли выделять гидрофильные макромолекулы без их разрушения или денатурации. В этой связи представляет интерес метод гель-фильтрации, широко вошедший нынче в

практику биохимических исследований. Этот метод дает возможность концентрировать и разделять сложные смеси органических соединений по их молекулярным весам без какого-либо жесткого воздействия на них. В качестве «сита» для молекулярной фильтрации широко применяется сефадекс — синтетический материал, представляющий собой полисахарид, длинные цепи которого «перешиты» поперечными мостиками. Степень сшиваний может быть различной. При набухании геля в воде его трехмерная решетка приобретает ту или иную пористость в зависимости от количества поперечных связей между молекулами декстрана. Чем плотнее, компактнее, такая решетка, тем более мелкие молекулы можно на нем разделять. И обратно, чем менее компактна решетка, тем сефадекс более пригоден для разделения крупных молекул. По степени компактности решетки сефадексы разделяются на ряд марок: Г-25, Г-50, Г-75, Г-100, Г-150 и Г-200. Из них наиболее плотной решеткой обладает сефадекс Г-25, на котором можно разделять соединения с молекулярным весом до 5000.

Общие возможности применения метода гель-фильтрации в химической океанографии, в частности для разделения компонентов солевого комплекса морской воды, рассматривались ранее (Хайлов, Бурлакова, 1965). Здесь мы остановимся на применении гель-фильтрации в исследовании растворенного органического вещества морской воды. Свойства сефадексов позволяют использовать их для решения следующих задач, возникающих при исследовании растворенных органических веществ:

а) концентрирование из растворов с малым абсолютным содержанием вещества;

б) разделение смеси соединений после концентрирования;

в) обессоливание выделенного органического вещества (эта операция иногда совпадает с процедурой разделения, иногда же проводится самостоятельно).

Концентрирование органических макромолекул. Если сухой сефадекс смешать с раствором, содержащим соединения разного молекулярного веса, в том числе и макромолекулы, то при набухании внутрь гранул геля вместе с водной фазой проникают мелкие органические молекулы. Молекулы, размеры которых больше «пор» решетки, не могут проникнуть внутрь гранул и их концентрация в растворе возрастет. Сефадекс нужно добавлять в раствор, подлежащий концентрированию, в таком колпчестве, чтобы водная фаза была в некотором избытке. Оставшаяся в свободном виде жидкая фаза отделяется фильтрованием от набухшего геля, и полученный таким образом концентрированный раствор подвергается дальнейшему исследованию. В случае необходимости процедура концентрирования может быть повторена.

Для целей такого рода чаще всего применяется сефадекс типа Г-25 с наиболее компактной решеткой. С помощью этого материала можно концентрировать соединения с молекулярным весом около 5000 и выше. В тех случаях, когда в растворе предполагаются молекулы большего размера (например, при исследовании сред, содержащих выделения морских организмов), для концентрирования может использоваться более «крупнопористый» сефадекс Г-50 и даже Г-75. В частности, сефадекс Г-75 оказался пригодным для концентрирования макромолекул, содержащихся в культуральных средах морских одноклеточных водорослей. Применение сефадексов типа «Г» для целей концентрирования растворов органических веществ не связано с опасностью их загрязнения, поскольку сефадекс представляет собой полисахарид известного состава, не содержащий никаких иных примесей (аналитически чистый).

Молекулярная фильтрация. Принцип молекулярной фильтрации очень прост. Насыщенный водой сефадекс помещается в колонку. Сверху на слой сефадекса, наливается раствор, подлежащий разделению. После впитывания раствора колонка промывается длительное время непрерыв-

ным током дистиллированной воды или буферного раствора (в нижеописанных исследованиях с нейтральным сефадексом применялась дистиллированная вода). Под действием нисходящего тока воды молекулы разного размера движутся вниз по колонке со скоростью, прямо пропорциональной их молекулярному весу. Мелкие молекулы проникают в толщу зерен геля и движутся наиболее медленно; крупные молекулы вообще не проникают внутрь зерен геля и движутся поэтому наиболее быстро в межгранулярном пространстве. Собирая вытекающий из колонки раствор (фильтрат) и тем или иным способом определяя в нем концентрацию органического вещества, можно получить кривую выхода соединений разного молекулярного веса. Подробно принципы и конкретные приемы молекулярной фильтрации рассматриваются в специальной литературе (Хайлов, Бурлакова, 1965). Ниже мы проиллюстрируем некоторые возможности гель-фильтрации применительно к исследованию органических веществ, содержащихся в культуральных средах морских одноклеточных водорослей, и органических веществ, содержащихся в природной морской воде. Внимание при этом будет уделено лишь методическим возможностям.

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЛЬТРАЦИЯ ВНЕШНИХ МЕТАБОЛИТОВ ВОДОРОСЛЕЙ НА НЕЙТРАЛЬНЫХ СЕФАДЕКСАХ

Биохимические процессы в море начинаются с выделения органических веществ морскими организмами в водную среду. Одноклеточные водоросли — один из основных продуцентов растворенного органического вещества. При их выращивании в условиях монокультур в культуральной среде накапливаются значительные количества метаболитов самой разнообразной природы, в том числе белков и пептидов (Hellebust, 1965), которые и представляли для нас основной интерес, поскольку методы их мягкого выделения из морской воды наименее разработаны. Хотя концентрация органических метаболитов в культуральных средах водорослей значительно выше, чем в природной морской воде, желательно было еще повысить ее. Для этого в среду, отфильтрованную от клеток (фильтрование проводилось сначала через пористый стеклянный фильтр, а затем через мембранный фильтр «HUFS» с диаметром пор 0,3—0,5 *мк*), добавлялся сухой сефадекс Г-75 или Г-25. Это позволяло в несколько раз повысить оптическую плотность раствора в ультрафиолетовой области спектра. В дальнейшем такая сконцентрированная среда подвергалась фильтрации через колонки нейтрального сефадекса с целью разделения всего набора метаболитов на отдельные фракции по молекулярному весу входящих в них соединений. При этом на различных типах сефадекса удается получить разную степень разделения.

На рис. 1 приведен пример разделения метаболитов одноклеточных водорослей (*Prymnesium* sp.) на колонке сефадекса Г-75. Высота колонки $h = 80$ *см*, диаметр колонки $d = 1{,}8$ *см*. Фотометрия фильтрата в ультрафиолетовой области при длине волны 230 *ммк* позволяет получить кривую с тремя отчетливыми максимумами оптической плотности $D_{\lambda=230}$ (сплошная линия) — I, II и III.

Поскольку разделение велось на колонке Г-75, можно считать, что две первые группы представлены соединениями с молекулярным весом: первая — более 50 000, вторая — несколько менее 50 000. Контрольная фильтрация полисахарида с молекулярным весом 400 000 («фиколь»), проведенная в аналогичных условиях, показывает, что это соединение движется в толще геля с такой же скоростью, что и первая группа на рис. 1. Третий, наиболее высокий максимум представляет собой сумму низкомолекулярных соединений, не разделившихся при фильтрации на Г-75.

Пунктирная кривая на рис. 1 показывает изменение коэффициента рефракции (n) в фильтрате. Первый рефрактометрический максимум

(I *а*) совпадает с первой группой, но это совпадение неполно, что указывает на ее неоднородность. В состав первой группы входят, по-видимому, только высокомолекулярные полисахариды, выделяемые, как известно, некоторыми видами водорослей.

Второй рефрактометрический максимум (III *а*) показывает выход находящихся в пробе солей морской воды. В этой связи важно отметить весьма существенную черту гель-фильтрации — она позволяет частично обессоливать выделяемые соединения (группы I и II), облегчая их дальнейший анализ. Обессоливание третьей группы требует специальных методов.

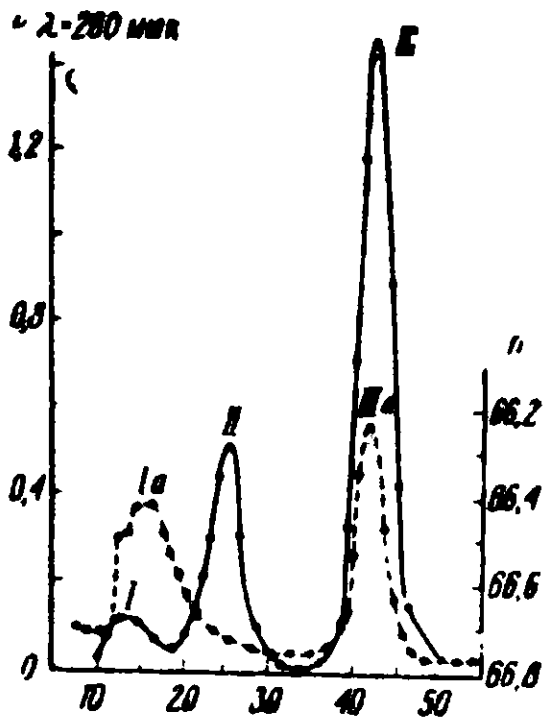


Рис. 1. Разделение внешних метаболитов одноклеточных водорослей (*Prymnesium sp.*) на сефадексе Г-75

По оси абсцисс нанесены номера фракций фильтрата в порядке выхода их из колонки

Сефадекс Г-75 является подходящей основой для разделения высокомолекулярных соединений или для их отделения от низкомолекулярных веществ. Но он не обеспечивает разделения веществ с относительно низким молекулярным весом (группа III). Поэтому становится целесообразным применение сефадекса Г-25 с более компактной молекулярной решеткой. На нем могут быть разделены соединения с молекулярным весом до 5000. На рис. 2 показаны результаты разделения внешних метаболитов, содержащихся в культуральной среде *Gymnodinium kowalevskii* Pitz. на колонке сефадекса Г-25 ($h = 80$ *см*, $d = 1{,}8$ *см*, фракции по 4 *мл*). Сплошная линия на рис. 2 показывает оптическую плотность фильтрата при длине волны 280 *ммк*. Из рисунка видно, что при фильтрации через колонку Г-25 метаболиты водорослей разделяются на 4 группы. Первая из них соответствует первой группе, выделенной на колонке Г-75, с той лишь разницей, что она значительно менее отделяется от низкомолекулярных соединений. Однако другие соединения, движущиеся на колонке Г-75 одной сплошной группой, на колонке Г-25 разделяются на три группы, хотя это деление, надо заметить, довольно неполно.

Из четырех групп, полученных на колонке Г-25, вторая представлена в основном белками и пептидами, о чем говорит положительная реакция по Фолину—Лоури. Группы II и III также содержат пептиды, но более низкого молекулярного веса. Кроме того, в составе этих групп содержатся низкомолекулярные соединения небелковой природы. Не касаясь биологических сторон вопроса, отметим лишь разный характер разделения метаболитов при их фильтрации через колонки Г-25 и Г-75.

При фильтрации на колонках Г-25 также происходит частичное обессоливание материала, облегчающее дальнейшую обработку полученных фракций.

Результаты фильтрации через нейтральный сефадекс, открывая определенные возможности, не являются однако, достаточными, поскольку выделенные группы соединений сложны по своему составу и нуждаются в дальнейшем разделении. Такое более подробное разделение может быть выполнено с помощью сефадексов другого типа — ионообменников.

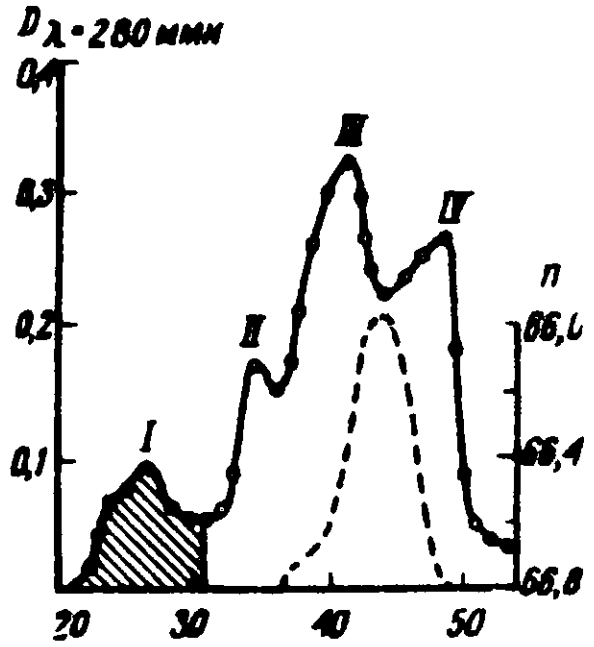


Рис. 2. Разделение внешних метаболитов, содержащихся в культуральной среде *Gymnodinium kowalevskii* Pitz., на сефадексе Г-25

По оси абсцисс нанесены номера фракций фильтрата в порядке выхода их из колонки

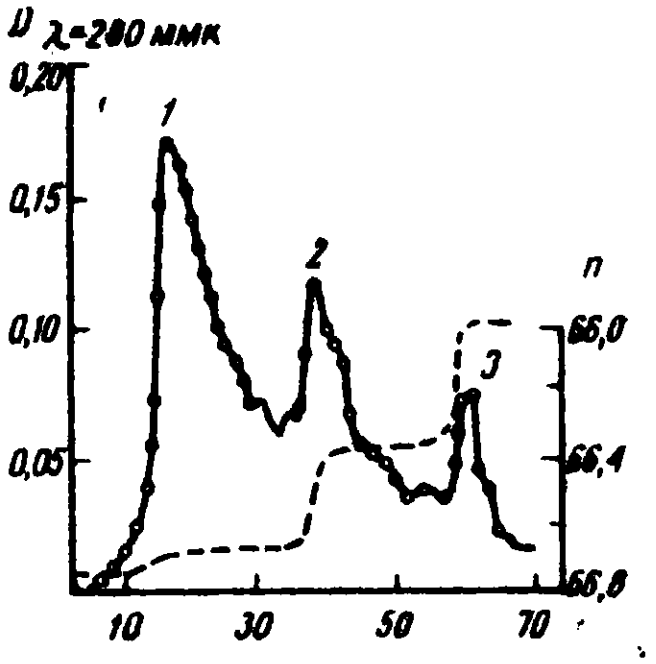


Рис. 3. Разделение группы I метаболитов одноклеточных водорослей на сефадексе ДЭАЭ-А-50

По оси абсцисс нанесены номера фракций элюата в порядке выхода их из колонки

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЛЬТРАЦИЯ ВНЕШНИХ МЕТАБОЛИТОВ ВОДОРОСЛЕЙ НА СЕФАДЕКСАХ-ИОНООБМЕННИКАХ

Сефадексы-ионообменники представляют собой трехмерный декстран, в который введены ионогенные группы — кислотные (ДЭАЭ-сефадекс) или основные (КМ,- КЕ- и SE-сефадексы). Обладая активными радикалами, они могут сорбировать из растворов низкой ионной силы органические катионы или анионы, причем наилучшие условия существуют для сорбции гидрофильных молекул типа белков, пептидов, кислых или основных полисахаридов и т. д. Техника работы с сефадексами-ионообменниками сходна с обычной техникой колоночной хроматографии и не будет здесь описываться.

Фильтрацией через ионообменники фракции, полученные в результате разделения метаболитов одноклеточных водорослей на нейтральных сефадексах, могут быть дифференцированы более детально. Для этого каждая группа (после соответствующего разделения, если таковое необходимо) фильтруется через колонку с сефадексом-ионообменником. После этого сорбировавшиеся на ней соединения элюируются раствором с возрастающей концентрацией вытеснителя (которым часто служит хлористый натрий). Выходящий из колонки раствор фотометрируется на определенной длине волны.

На рис. 3 показан типичный пример разделения первой группы метаболитов одноклеточных водорослей на колонке сефадекса ДЭАЭ-А-50 ($h = 21$ *см*, $d = 1{,}8$ *см*). Элюация проводится растворами NaCl в возрастающих концентрациях: 0,07 *N*; 0,17 *N* и 0,38 *N*. Сплошной линией на рис. 3 обозначена кривая элюации органического материала, полученная путем измерения оптической плотности растворов при длине волны 280 *ммк*. Пунктирной линией обозначено изменение концентрации соли в элюате (NaCl). Каждая концентрация хлористого натрия элюирует с колонки определенную часть соединений, так что весь набор органических анионов, входящих в первую группу, делится на три фракции (*1*, *2*, и *3*) с заметным преобладанием первой из них. Реакция Фолина—Лоури в элюате дает отрицательный результат, указывая на отсутствие в составе первой группы отрицательно заряженных белков и пептидов. Соединения, входящие в первую группу, по-видимому, представляют собой в основном кислые полисахариды.

Необходимо подчеркнуть, что применение сефадексов-ионообменников с последующей элюацией растворами хлористого натрия не позволяет получить обессоленные фракции и для дальнейших исследований необходимо обессоливать их другими методами. В частности, для этого может быть использована гель-фильтрация на нейтральных сефадексах.

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЛЬТРАЦИЯ В ИССЛЕДОВАНИИ РАСТВОРЕННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ПРИРОДНОЙ МОРСКОЙ ВОДЫ

Описанная последовательность приемов, включающая: а) концентрирование раствора органических веществ с помощью сухого сефадекса, б) разделение концентрированного раствора на отдельные фракции путем фильтрации через нейтральный сефадекс и в) разделение каждой молекулярной группы на фракции фильтрацией через сефадексы-ионообменники,— удобна для исследования относительно концентрированных культуральных сред морских одноклеточных водорослей, но менее подходит для исследования природной морской воды, ввиду низкой концентрации в ней растворенного органического вещества.

При изучении органических веществ природной морской воды более перспективной оказалась другая последовательность приемов: сорбционное концентрирование органических метаболитов на сефадексах-ионообменниках с последующей их элюацией и затем разделение элюированных соединений по молекулярным весам на колонках с нейтральным сефадексом. Очевидно, что при этом из морской воды могут быть выделены только органические ионы и не могут выделяться неионогенные соединения. Ниже мы рассмотрим пример выделения органических анионов (в том числе отрицательно заряженных пептидов) из природной морской воды.

Вода для исследования была взята 12 октября 1965 г. в районе Голубой бухты (г. Севастополь), свободной от городских загрязнений. Проба фильтровалась немедленно через мембранный фильтр «HUFS» с диаметром пор 0,3—0,5 *ммк*. 1 *л* профильтрованной воды был разбавлен дистиллированной водой (для снижения ионной силы) в отношении 1 : 15, после чего раствор медленно фильтровался через колонку сефадекса ДЭАЭ-А-50 в ОН-форме ($h = 15$ *см*, $d = 2{,}8$ *см*). В этих условиях гидрофильные органические анионы сорбировались на сефадексе. По пропускании всего раствора колонка элюировалась растворами хлористого натрия с концентрацией последнего 0,17; 0,38 и 0,50 *N*. На рис. 4 показаны результаты элюации.

Растворы 0,17 и 0,50 *N* NaCl элюировали очень небольшие количества материала (пики I и III), в то время как раствором 0,38 *N* NaCl удалялась основная часть сорбированного на колонке вещества (пик II). В дальнейшем представлялось возможным разделить смесь веществ, образующих группу II, на колонке нейтрального сефадекса Г-75 ($h = 80$ *см*, $d = 1{,}8$ *см*) с последующей элюацией дистиллированной водой. Результаты этого разделения показаны на рис. 5.

Прежде всего обращает на себя внимание то, что в составе разделяемой смеси нет соединений с высоким молекулярным весом. Основная часть органических анионов (фракция *1*) движется вместе с солями (показаны пунктирной линией).

После вымывания солей с колонки смываются еще четыре хорошо отделившихся друг от друга фракции вещества. То обстоятельство, что фракции *2—5* движутся медленнее солей, говорит о том, что они в разной степени взаимодействуют с декстрановой основой колонки. Такие случаи характерны в особенности для соединений, содержащих ароматические группировки. Не вдаваясь в подробное обсуждение возможной природы этих фракций, отметим лишь высокую разрешающую способность колонки геля

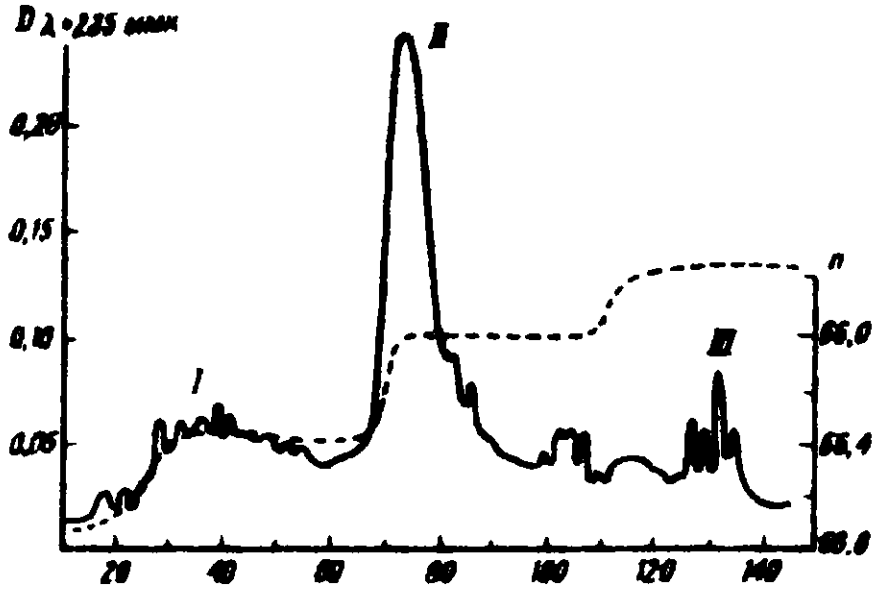


Рис. 4. Разделение органического вещества морской воды на сефадексе ДЭАЭ-А-50

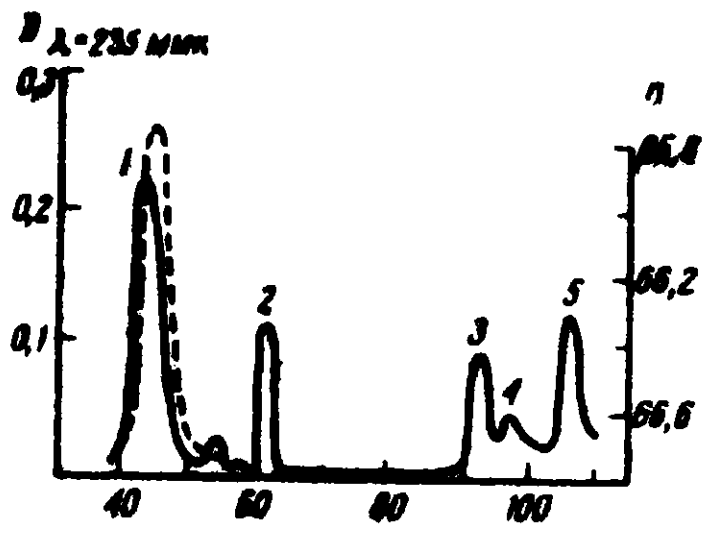


Рис. 5. Разделение группы II органического вещества морской воды на сефадексе Г-75

Г-75 по отношению к органическим анионам, выделенным из природной морской воды. Отметим одновременно, что ни одна из фракций, аналогичных *2—5*, не была найдена в культуральных средах морских одноклеточных водорослей.

Выводы

1. Метод гель-фильтрации обладает достоинствами, позволяющими концентрировать и разделять на отдельные фракции ряд гидрофильных соединений, растворенных в морской воде, в частности — метаболиты морских организмов. Одновременно достигается обессоливание некоторых выделенных фракций органического вещества.

2. При исследовании гидрофильных макромолекул (белков и пептидов), выделяемых одноклеточными водорослями в окружающую среду, целесообразно концентрирование раствора с помощью сухого сефадекса, разделение концентрированного раствора на колонках нейтрального сефадекса и фильтрация каждой из полученных таким образом молекулярных фракций через сефадекс-ионообменник.

3. При исследовании органических веществ, растворенных в природной морской воде, более целесообразны фильтрация сильно разбавленной морской воды через сефадекс-ионообменник с последующей градиентной элюацией сорбированных веществ, и дальнейшее разделение полученных фракций на нейтральном сефадексе.

ЛИТЕРАТУРА

Хайлов К. М., Бурлакова З. П. 1965. О возможностях применения метода гель-фильтрации в химической океанографии.— Океанология, т. 5, вып. 4.

Hellebust J. A. 1965. Excretion of some organic compounds by marine phytoplankton.— Limnol. and Oceanogr., v. 10, No. 2.

Jeffrey L. M., Hood D. W. 1958. Organic matter in the sea. An evaluation of various methods for isolation.— J. Mar. Res., v. 17, No. 2.

Williams P. M., Zirino A. 1964. Scavenging of «dissolved» organic matter from sea water with hydrated metal oxides.— Nature, v 204, No. 4957.

С. В. ЛЮЦАРЕВ, М. В. ФЕДОСОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ РАСТВОРЕННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА МОРСКОЙ ВОДЫ

ВНИРО

В гидрохимии вод суши метод люминесцентного анализа широко используется при геологоразведочных работах на нефть, при анализе загрязнений водоемов промышленными отходами, при исследовании процессов превращения органического вещества в почвах и водоемах. В практике морской гидрохимии этот метод еще не получил распространения. Даже простое наблюдение интенсивности флуоресценции растворенных в морской воде природных органических веществ проводится в крайне редких случаях. Нам представляется, что развитие люминесцентного метода и внедрение его в повседневную гидрохимическую практику позволят исследователям получить дополнительную ценную информацию о химическом составе и распределении водных масс в исследуемом районе.

Пионером в деле применения флуоресценции растворенного органического вещества морской воды для гидрохимических исследований является Калле, опубликовавший ряд работ по методике наблюдения «собственной» флуоресценции морской воды, а также по использованию данных интенсивности голубой флуоресценции для характеристики водных масс и процессов распределения в устьевых районах и высказавший соображения о природе флуоресцирующих веществ морской воды и воды атмосферных осадков (Kalle, 1949, 1951, 1956, 1957, 1962).

На основании его исследований можно сказать, что интенсивность голубой флуоресценции натуральной океанской воды очень мала, что в водах полуоткрытых и внутренних морей она увеличивается в десятки раз и что особенно велика эта характеристика для воды устьевых районов крупных рек, где речные воды приносят в море большое количество органического вещества континентального происхождения. В таких районах не представляет трудностей выполнение визуальных наблюдений голубой флуоресценции, и вполне возможно обнаружить связь между интенсивностью флуоресценции пробы и гидрохимическим режимом района (Duursma, 1961).

В океане для получения достоверных результатов необходимо переходить к исследованиям с помощью приборов (электрофлуорометров). Наша первая попытка в этом направлении показала недостаточную чувствительность флуорометров и необходимость получить более четкое представление о спектральных характеристиках самого флуоресцентного излучения и о физико-химических свойствах флуоресцирующих веществ.

Предлагаемая статья сообщает первые результаты исследования «собственной» флуоресценции морской воды, выполняющегося нами в трех направлениях:

1) изучение оптических характеристик голубого флуоресцентного излучения натуральной морской воды на пробах из различных бассейнов;

2) изучение физико-химических свойств флуоресцирующих веществ морской воды;

3) изучение распределения интенсивности флуоресценции поверхности морской воды Каспийского моря в районе между Северным и Средним Каспием.

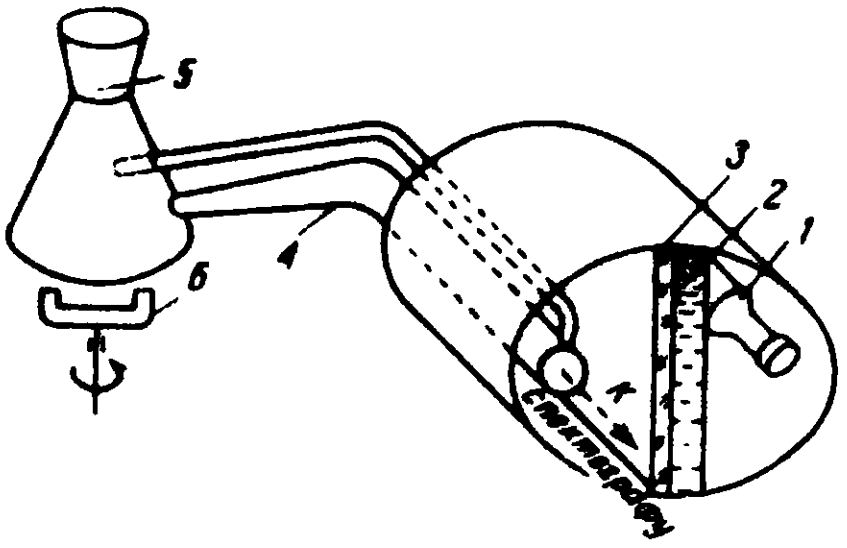


Рис. 1. Проточная кювета для исследования спектра флуоресценции морской воды

Слабая интенсивность флуоресценции морской воды создает трудности при изучении ее спектральных свойств. Поэтому нами были приняты меры для повышения чувствительности приборов и повышения яркости флуоресценции пробы. При исследовании спектра флуоресцентного излучения мы использовали светосильный стеклянный спектрограф ИСП-51 с фотоэлектрической приставкой ФЭП-1 для автоматической регистрации спектра. Фотоумножитель ФЭУ-17 был заменен на ФЭУ-18 А (из-за лучшей чувствительности последнего и небольшой величины темнового тока). Источником ультрафиолетовой радиации служила ртутно-кварцевая лампа сверхвысокого давления СВД-120, установленная в осветителе Вуда (комплектуется к спектрографу ИСП-51).

Для осветителя Вуда нами сконструирована специальная проточная кювета (рис. 1). Она представляет собой цилиндрическую стеклянную трубку диаметром 20 *мм* (4), торец которой закрыт плоским стеклянным окном. Второй конец трубки оттянут на конус и впаян в боковую стенку выносной колбы объемом около 100 *мл* (5). Еще одна стеклянная трубка диаметром 4 *мм* впаяна одним концом в цилиндрическую кювету около оптического окна, другим — в колбу, но так, чтобы он открывался вблизи от центра колбы. Сама колба находится вне осветителя Вуда. Раствор в ней перемешивается магнитной мешалкой (6) и вследствие центробежного эффекта поступает в цилиндрическую кювету, откуда, по тонкой боковой трубке возвращается в колбу. Такая конструкция кюветы обеспечивает хороший обмен раствора в зоне ультрафиолетового облучения (в цилиндрической кювете), этим уменьшается влияние нагрева и фотохимического разложения на интенсивность флуоресценции пробы. Выносная колба допускает введение в исследуемый раствор заданного реактива при одновременной регистрации изменения интенсивности флуоресценции и ее спектра.

Тепловые лучи и лучи видимого спектра в световом потоке ртутной лампы (1) поглощаются водяным проточным фильтром (2) и стеклянным фильтром типа УФС (3). Оставшиеся ультрафиолетовые лучи фиксируются эллиптическими стенками осветителя внутри цилиндрической стеклянной кюветы в виде светового шнура. Флуоресцирующее изображение этого шнура в объеме исследуемого раствора «рассматривается» спектрографом через торцовое оптическое окно кюветы. Постороннее флуоресцентное излучение стеклянных стенок кюветы отсекается диафрагмой диаметром 5 *мм*.

Описанные усовершенствования позволили нам на стандартном оборудовании проводить регистрацию спектра флуоресценции проб морской воды с интегральной интенсивностью флуоресценции, эквивалентной флуоресценции сернокислого раствора хинина с концентрацией вплоть до таких малых значений, как 0,5 *мкг/л*. Ширина входной и выходной щелей спектрографа при этом составляла 0,1 *мм*.

Спектральная чувствительность установки в целом была проверена с помощью эталонной лампы накаливания. Соответствующие поправки вводились при окончательном расчете спектра флуоресценции.

Спектр возбуждения флуоресценции морской воды измерялся в призматических кварцевых кюветах с помощью спектрографа типа СФ-4 и

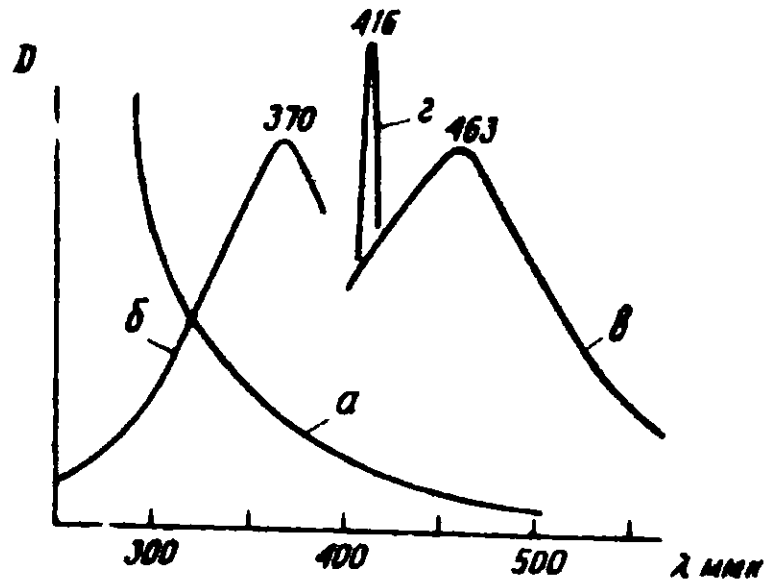


Рис. 2. Спектры поглощения (*а*), возбуждения (*б*) и излучения (*в*) флуоресценции для натуральной морской воды и спектр комбинационного рассеяния водой ртутной линии 366 *ммк* (*г*)

водородной лампы ДВС-25. Флуоресцентное излучение пробы регистрировалось фотоумножителем ФЭУ-19 через усилитель У-1-2. Интенсивность возбуждающего света оказалась слишком низкой для получения спектра возбуждения флуоресценции натуральных проб морской воды. Поэтому производилось предварительное двадцатикратное концентрирование проб осторожным упариванием при 60°

Объектами для измерений служили пробы воды из Черного, Красного, Каспийского морей и из Индийского и Атлантического океанов.

Пробы Каспийского моря были исследованы через три недели после взятия. Остальные пробы хранились в лаборатории в течение нескольких лет. Специальных мер для консервации органического вещества в пробах не принималось.

Во всех случаях мы получили качественно идентичные результаты для спектров флуоресценции и спектров возбуждения. На основании этого мы считаем возможным говорить о спектральных свойствах флуоресценции морской воды вообще (исключая случай загрязнения воды береговым стоком или промышленными отходами).

Спектр возбуждения флуоресценции морской воды (рис. 2, *б*) представляет собой сплошную полосу с максимумом при 370 *ммк*. Сравнение со спектром поглощения той же пробы морской воды в ультрафиолетовой области (рис. 2, *а*) позволяет сделать предположение, что флуоресцирующие вещества, по-видимому, составляют весьма малую долю общего растворенного органического вещества, морской воды. В противном случае на спектре поглощения проявился бы максимум при 370 *ммк*, соответствующий поглощению флуоресцирующих веществ, так как обычно спектр возбуждения флуоресценции подобен спектру поглощения флуоресцирующего вещества.

Следует обратить внимание на то, что максимум спектра возбуждения находится близко к интенсивной линии 366 *ммк* в спектре излучения ртутной лампы. Это позволяет успешно использовать ртутные лампы со светофильтром УФС для возбуждения флуоресценции морской воды.

Спектр флуоресцентного излучения морской воды (рис. 2, *в*) представляет собой полосу с одним максимумом при 463 *ммк* и полушириной около 60 *ммк*. Положение максимума для проб воды различных морей колебалось в пределах ±3 *ммк*, что находится в пределах ошибки опыта. Не обнаружено изменения положения максимума спектра флуоресценции при разбавлении пробы бидистиллированной водой, при изменении активной реакции пробы в пределах pH = 2—9, а также при нагревании пробы до 100°.

При облучении воды наблюдается также интенсивный максимум излучения при 416 *ммк*, соответствующий комбинационному рассеянию водой ртутной линии 366 *ммк*. Этот факт следует учитывать при измерении интенсивности флуоресценции морской воды на электрофлуорометрах. Вторичный светофильтр должен эффективно подавлять световые лучи

Рис. 3. Влияние активности водородных ионов (pH) на интенсивность флуоресценции (Φ) морской воды

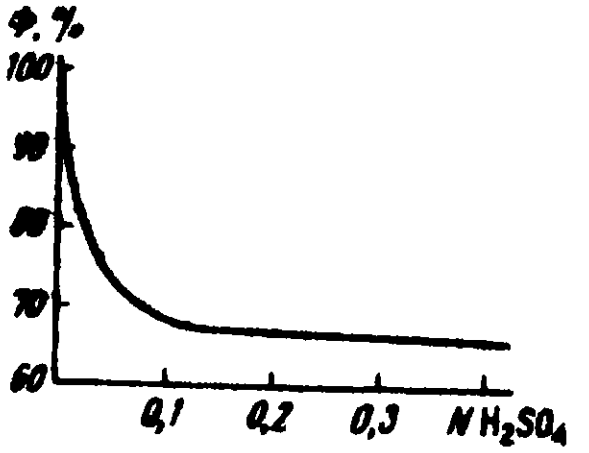


Рис. 4. Влияние концентрации минеральной кислоты на интенсивность флуоресценции морской воды

короче 430—420 *ммк*, пропуская в то же время излучение с длиной волны 463 *ммк*.

Физико-химические свойства флуоресцирующих веществ морской воды изучались с точки зрения возможного тушения флуоресценции при разбавлении пробы, при изменении температуры пробы, при изменении активности водородных ионов пробы.

Разбавление пробы морской воды бидистиллированной водой уменьшает интенсивность флуоресценции пропорционально степени разбавления. Это свидетельствует об отсутствии концентрационного тушения. Следовательно, представляется возможным использовать интенсивность флуоресценции для количественной оценки содержания флуоресцирующих веществ в пробе.

Охлаждение пробы до 0° и непродолжительное нагревание до 50° обратимо изменяют интенсивность флуоресценции. Предлагается формула, описывающая изменение интенсивности флуоресценции при изменении температуры,

$$\Phi_{t_2} = \Phi_{t_1}[1 - 0{,}0085\,(t_2 - t_1)],$$

где t — температура пробы; Φ_t — интенсивность флуоресценции при температуре t; она была проверена измерениями 20 проб морской воды, собранных на разных акваториях.

Длительное нагревание пробы при 70° и выше вызывает необратимое увеличение интенсивности флуоренсценции, что связано, по-видимому, с образованием новых количеств флуоресцирующих веществ.

Прибавление к натуральной (pH = 7,7—8,1) пробе морской воды, растворов KOH или NaOH (до pH = 9,0) вызывает обратимое увеличение интенсивности флуоресценции (рис. 3).

Прибавление минеральных кислот уменьшает интенсивность флуоресценции до некоторого стационарного значения, причем это уменьшение также обратимо (рис. 4).

Сходство кривой на рис. 3 с кривой диссоциации двухосновных кислот наводит на мысль о присутствии среди флуоресцирующих веществ морской воды органических кислот.

С помощью экстракции нам удалось подтвердить это предположение. При щелочных pH (порядка 7,5—8,5) флуоресцирующие соединения морской воды не экстрагируются этил-уксусным эфиром. Однако после подкисления пробы серной кислотой до 0,1 *N*, когда, очевидно, диссоциация слабых органических кислот подавляется, этил-уксусный эфир экстрагирует около 35% флуоресцирующих веществ. Этот эксперимент указывает пути возможного концентрирования и изолирования флуоресцирующих соединений, а также указывает на возможность создания в дальнейшем методики для оценки количества органических флуоресцирующих кислот.

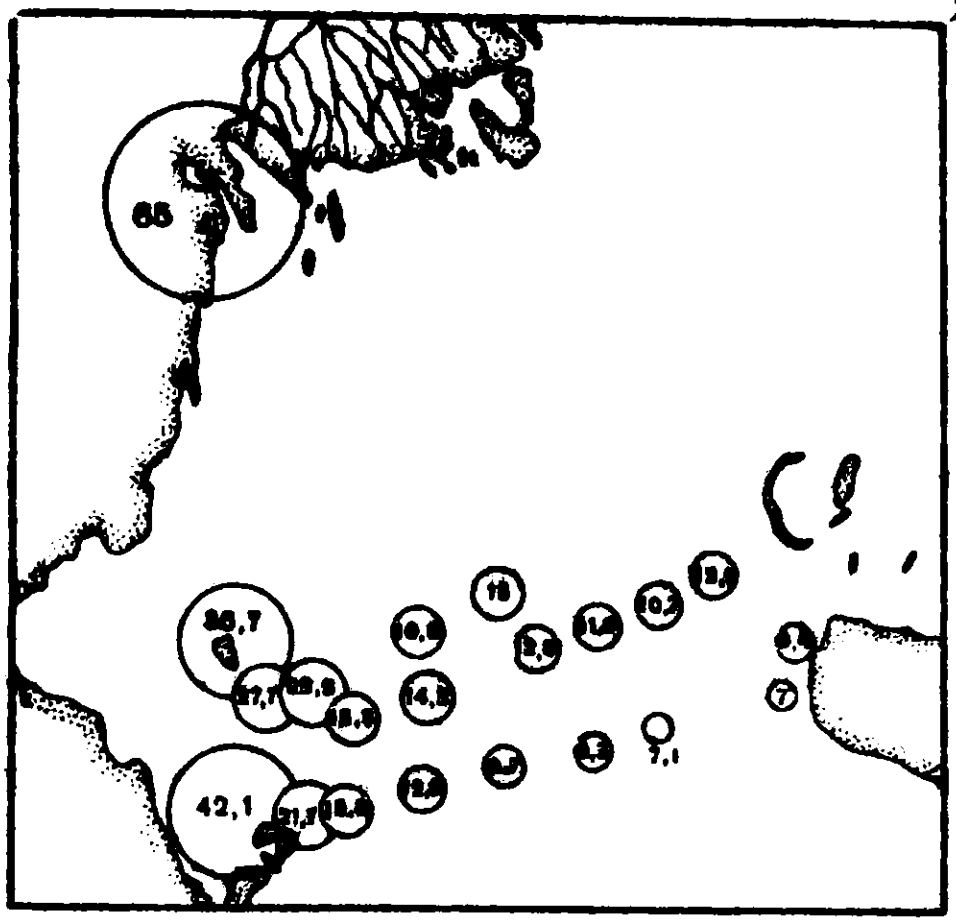


Рис. 5. Интенсивность флуоресценции поверхностной морской воды (в *m.Fl*) в Каспийском море на участке о-в Чечень — п-ов Мангышлак

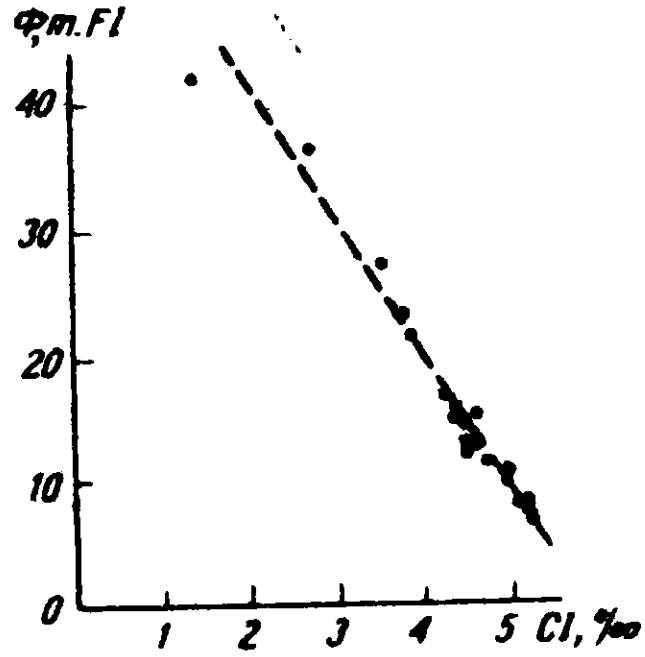


Рис. 6. Зависимость интенсивности флуоресценции и хлорности для поверхностных вод Каспийского моря

Так как активность водородных ионов воды в разных районах моря несколько различна, то для получения сравнительных данных по интенсивности голубой флуоресценции морской воды необходимо все результаты приводить к одной и той же величине pH. Нами предлагается эмпирическая формула, полученная при обработке 20 проб Каспийского, Красного и Черного морей (для интервала pH = 7,0—9,0) (см. рис. 3).

$$\Phi_{pH_2} = \Phi_{pH_1}[1 + 0{,}11(pH_2 - pH_1)],$$

где Φ_{pH_2} и Φ_{pH_1} — интенсивность флуоресценции при соответствующих активностях водородных ионов.

Заканчивая сообщение об исследовании физико-химических свойств флуоресцирующих проб морской воды, следует указать, что флуоресцирующие органические соединения, присутствующие в незагрязненной натуральной морской воде, не экстрагируются хлороформом ни из щелочной, ни из кислой пробы. Напротив, нефтяные загрязнения в морской воде весьма легко экстрагируются хлороформом. Это явление может быть использовано для разделения флуоресцирующих веществ «водного гумуса» и флуорогенов нефтяных загрязнений.

Мы использовали этот метод для контроля чистоты проб, исследованных нами выше.

В октябре 1965 г. на Каспийском море были собраны пробы морской воды и выполнены рекогносцировочные измерения интенсивности флуоресценции морской воды на разрезе о-в Чечень — п-ов Мангышлак. Здесь в течение дневного перехода э/с «Опыт» были встречены водные массы различного типа: от высокосоленых вод около п-ова Мангышлак до распресненных вод Северного Каспия около о-ва Чечень.

Пробы поверхностной воды брались чистым эмалированным ведром в передней части судна обязательно на ходу судна. Пробы воды, предназначенные для методического исследования в береговой лаборатории, наливались в чистые стеклянные бутыли с притертыми стеклянными пробками. Судовые измерения выполнялись на модифицированном электрофлуорометре ЭФ-3. Модификация состояла в замене фотоэлемента Ф-2

на фотоумножитель ФЭУ-25 с соответствующим источником питания. В результате чувствительность прибора увеличилась примерно в 30 раз по сравнению с обычным серийным образцом ЭФ-3. Вторичный светофильтр имел максимум пропускания при $\lambda = 470$ *ммк*. Прибор в целом калибровался по эталонным растворам хинина. Воспроизводимость отдельных измерений составляла $\pm 3\%$.

Результаты измерений представлены на рис. 5. Интенсивность флуоресценции выражена в единицах «*m.Fl*», предложенных Калле (Kalle, 1951, 1956).

Сравнительно небольшая интенсивность флуоресценции поверхностной морской воды около п-ова Мангышлак увеличивается по направлению к о-ву Чечень. Это явление хорошо объясняется влиянием стока р. Волги, которая приносит в Северный Каспий большое количество органических веществ. Распресненные и обладающие повышенной интенсивностью флуоресценции воды Северного Каспия направляются вдоль западного берега на юг, омывая о-в Чечень. Граница этого течения хорошо может быть индикатирована с помощью флуоресцентных наблюдений.

Полученная нами связь между соленостью и интенсивностью флуоресценции каспийской воды (рис. 6) в общих чертах похожа на графики, приводимые Калле. Хлорность воды в данном случае является индикатором степени распреснения морской воды слабо минерализованным стоком Волги.

ЛИТЕРАТУРА

Duursma E. K. 1961. Dissolved organic carbon nitrogen and phosphorus in the sea.— Netherlands Journal of Sea Research, v. 1, Nos. 1—2.

Kalle K. 1949. Fluoreszenz und gelbstaff im Battnischen und Finnischen Meerbusen.— Deutsche Hydrographische Zeitschrift, Bd. 2, H. 4.

Kalle K. 1951. Meerskundlich-chemische Untersuchungen mit Hilfe des Pulfrich-Photometers von Zeiss.— Deutsche Hydrographische Zeitschrift, Bd. 4, H. 3.

Kalle K. 1956. Chemische-Hydrographische Untersuchungen in der inneren Deutschen Bucht.— Deutsche Hydrographische Zeitschrift, Bd. 9, H. 2.

Kalle K. 1957. Chemische Untersuchungen in der Irminger See in juni 1955.— Berichte der deutschen wissenschaftlichen Kommission fur Meerforschung, Bd. 14, H. 4.

Kalle K. 1962. Über die gelösten organischen komponenten im Meerwasser.— Kieler Meeresforschungen, Bd. 18, H. 3.

В. Е. СИНЕЛЬНИКОВ

ПРИМЕНЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО МЕТОДА ПРИ ИЗУЧЕНИИ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ЧИСТЫХ И ЗАГРЯЗНЕННЫХ РЕЧНЫХ ВОД

Институт биологии внутренних вод АН СССР

Одной из основных причин люминесценции вод под влиянием ультрафиолетового излучения с длиной волны 365 *ммк* служит присутствие в них группы гумусовых веществ и близких к ним по строению окрашенных соединений (Hutchinson, 1957; Black, Christman, 1963). Однако окрашенная группа органических соединений представляет собой только часть люминесцирующих веществ, содержащихся в воде. Кроме них, при использовании эффекта люминесценции в сочетании с другими физико-химическими методами, в природных водах были обнаружены многоядерные ароматические углеводороды (Borneff, Fisher, 1962), битуминозные вещества (Флоровская, 1957), летучие органические кислоты, нафтеновые и смоляные кислоты (Быкова, 1961; Дудова, Кочанова, 1965) и хлорофилл (Kalle, 1959).

Однако, несмотря на то, что высокомолекулярные люминесцирующие соединения, содержащиеся в водах, представляют значительный интерес, число определений этих веществ еще не велико. Это объясняется тем, что общая количественная и качественная оценка люминесценции вод по спектру свечения только косвенно характеризует содержащееся в водах органическое вещество. Интенсивность люминесценции вод не всегда представляет собой арифметическую сумму, слагающуюся из яркостей всех флуоресцирующих соединений. Так, при добавлении к водному раствору фульвокислоты, пептона, ароматических аминокислот, метилэтилпиридина суммарная интенсивность флуоресценции этих соединений оказалась меньше, чем для каждого соединения в отдельности (Синельников, 1965). Определенную роль в этом играет способность гумусовых соединений к образованию сложных комплексов.

Основная трудность при определении конкретных органических соединений люминесцентным методом возникает при выделении их из исследуемых вод. В преодолении этого затруднения оказался полезен люминесцентно-капиллярный метод, предложенный В. Н. Флоровской (1957) для определения битумов. В статье сделана попытка, используя люминесцентно-капиллярный метод, охарактеризовать две группы органических веществ: фульвокислоты, служащие одной из причин люминесценции вод суши, и битумы, входящие в состав нефтепродуктов, которые нередко загрязняют открытые водоемы.

ПОДГОТОВКА ПРОБ ВОДЫ И РЕАКТИВОВ

Объектами наших исследований служили образцы вод из рек Москвы, Оки и Волги, отобранные во время экспедиционных рейсов в июне — августе 1965 г.

Люминесцентные свойства природных вод при хранении образцов в течение первых суток при комнатной температуре не изменялись. Незначительное снижение интенсивности флуоресценции и изменение цветового оттенка отмечены в некоторых случаях после выпадения коричневого

осадка гидрата окиси железа, с которым частично адсорбируются гумусовые вещества.

Подкисление проб для консервации не производили, так как при этом изменяется цвет и снижается интенсивность флуоресценции. Гумусовые вещества в растворе изменяют цвет и яркость свечения в зависимости от концентрации водородных ионов (Попов, 1958; Синельников, 1960).

При определении битумов хорошим консервантом является хлороформ. Его прибавляли к только что отобранному образцу воды в количестве 20 *мл* на 0,5 *л* воды. При этом одновременно происходило консервирование пробы и частичное извлечение хлороформорастворимых соединений.

Хлороформенные вытяжки из вод, хранившихся в темноте, не изменяли цвета и интенсивности флуоресценции при комнатной температуре в течение полутора месяцев.

Особое внимание в работе уделено контролю за удалением примесей из всех применяемых в процессе люминесцентного анализа материалов. Были так же приняты меры, предотвращающие попадание в исследуемый образец посторонних люминесцирующих веществ. В частности, избегали смазывать краны делительных воронок вазелином и отказались от применения карандашей по стеклу. Контроль за чистотой бидистиллированной воды, растворов, фильтровальной и хроматографической бумаги производили с помощью люминесцентного осветителя КП-1Н. Люминесцирующие примеси, содержащиеся в фильтровальной и в хроматографической бумаге, удалялись промыванием бидистиллированной водой и экстракцией их хлороформом в аппарате Сокслетта.

ВЫДЕЛЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

Люминесцирующие соединения можно разделить на вещества растворимые в органических растворителях и нерастворимые в них. Для выделения первой группы органических веществ был избран хлороформ. После экстракции хлороформом интенсивность люминесценции воды р. Волги уменьшалась на 17—24%, после экстракции петролейным эфиром — на 13—20% и изоамиловым спиртом — на 7—15%. После экстракции хлороформом образцов воды, собранных на загрязненном участке р. Москвы у с. Коломенское, яркость их люминесценции уменьшилась на 40%. В природных водах, содержащих незначительные количества хлороформорастворимых веществ (~1 *мг/л*), не наблюдалось уменьшения интенсивности свечения после хлороформенной экстракции.

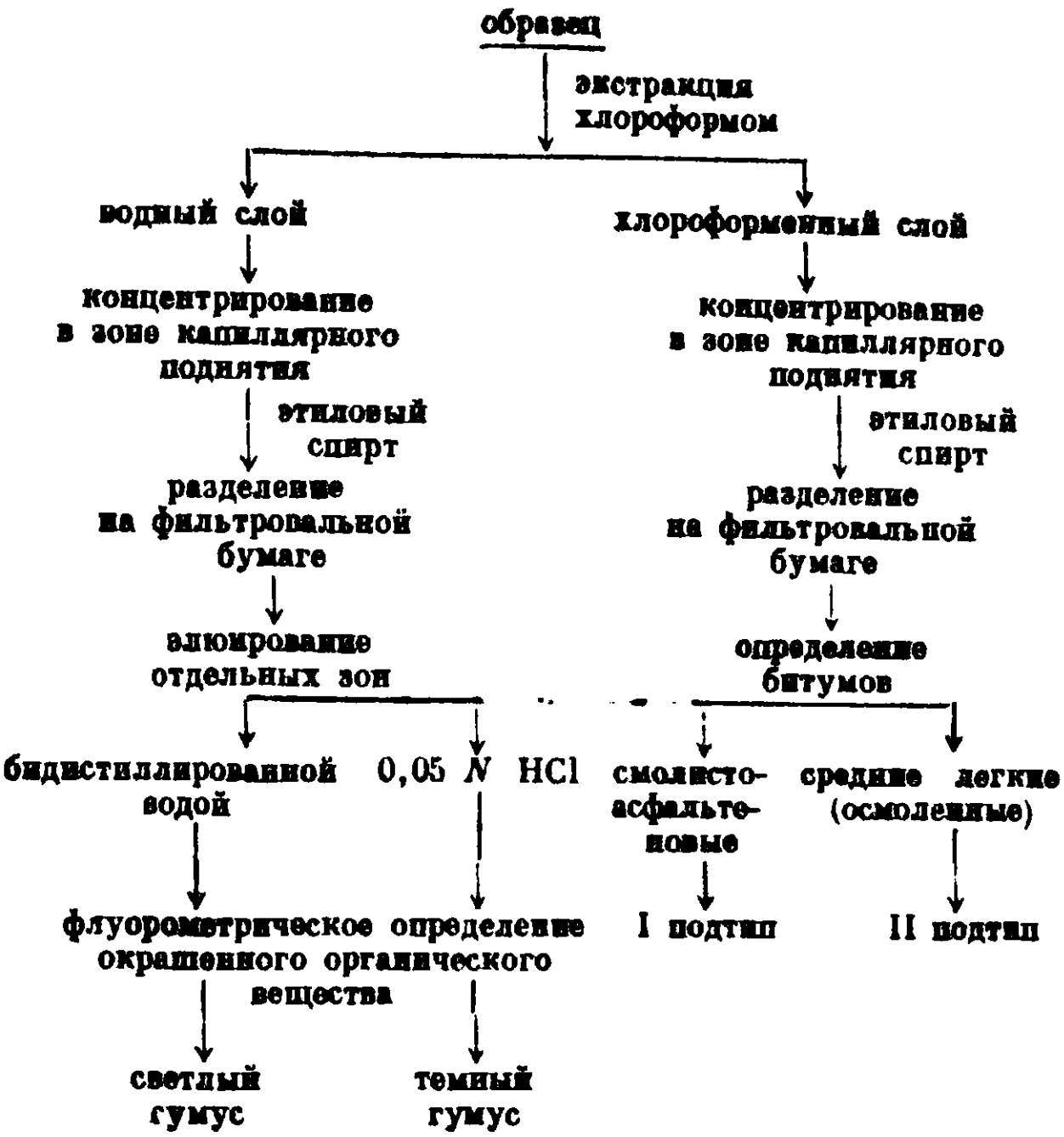
Для выделения второй группы органических соединений использован следующий прием капиллярного анализа (Хайс, Мацек, 1962). На исследование брали по 10 *мл* воды. Пробы в стаканчиках с опущенными в воду полосками фильтровальной бумаги (0,7 × 20 *см*) (рисунок) помещали в термостат при температуре 40° С [1]. Вследствие процессов диффузии, адсорбции и коагуляции при капиллярном подъеме воды на полоске фильтровальной бумаги образуется одна или несколько четко выраженных зон.

Порядок исследования обеих групп веществ представлен на схеме. Сконцентрированные в зоне капиллярного поднятия вещества были разделены на окрашенные и бесцветные фракции. Для этого полоску фильтровальной бумаги подрезали таким образом, чтобы зона капиллярного поднятия оказывалась на расстоянии 3 *см* от места отреза. Затем полоску опускали в стаканчик с 10 *мл* этилового нелюминесцирующего спирта так, чтобы вещества, сконцентрированные на ней, оказались над растворителем.

---

[1] Предварительными опытами было установлено, что при более низких температурах время концентрирования увеличивается с 24 до 48 *час*, а зона капиллярного поднятия образуется на верхнем крае фильтровальной бумаги, что затрудняет последующий разгон фракций.

Схема люминесцентного анализа воды[1]



Спирт поднимался по бумаге и увлекал растворимые в нем вещества, а окрашенные соединения, нерастворимые в спирту, оставались на месте.

Каждую из люминесцирующих зон вырезали и исследовали по схеме. Относительную интенсивность люминесценции органических веществ получали, сравнивая свечение элюата с интенсивностью люминесценции воды.

ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ, НЕРАСТВОРИМЫХ В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

На основании цветовых оттенков при наблюдении люминесценции окрашенные органические вещества были разделены на «светлый» и «темный» гумус. Кроме того, выделена бесцветная фракция, растворимая в этаноле (табл. 1). Для сравнения были взяты растворы фульвокислоты из дерново-подзолистой почвы и гуминовой кислоты, представленные М. М. Кононовой.

Исследования чистых препаратов гуминовой кислоты позволили выяснить, что они в воде нерастворимы, а интенсивность их люминесценции в щелочном растворе в 5—7 раз слабее, чем раствора фульвокислоты аналогичной концентрации. Зоны капиллярного поднятия гуминовой кислоты на бумаге при дневном свете имели черную окраску и не люминесцировали. При исследовании органических веществ вод Горьковского водохранилища и р. Оки у г. Дзержинска фракции окрашенного вещества, подобные гуминовой кислоте, отсутствовали. Интересно, что «темный» гумус по люминесцентным и другим свойствам оказался близок к фульвокислоте

[1] Параллельные опыты с выделением окрашенных соединений после хлороформенной экстракции (при pH = 3,0) показали, что в этих условиях окрашенное органическое вещество резко меняет свои свойства: интенсивность флуоресценции резко снижается, цвет становится тусклым, невыразительным.

Рис. 1. Установка для концентрирования органического вещества вод в зонах капиллярного поднятия на бумаге

(табл. 2). Из числа окрашенных соединений во всех образцах вод Горьковского водохранилища преобладали фракции «светлого» гумуса. Они составляли 91—95% от общего количества окрашенных веществ. Содержание темного гумуса по отношению к светлому несколько возросло в предплотинной части Горьковского водохранилища. Это объясняется влиянием рек болотного питания, в частности обследованных нами рек Унжи и Мочи. Эти и подобные притоки, несущие воды высокой цветности (150—190°), содержат около 18% темного гумуса. Содержание спирторастворимых соединений составляло 12—23%.

Окрашенные фракции органического вещества вод р. Оки у г. Дзержинска представлены только светлым гумусом. Фракция темного гумуса обнаружена в некоторых образцах вод в виде следов. При определении на флуорометре ее интенсивность свечения была близка к люминесценции холостого опыта. Концентрация спирторастворимых веществ в воде р. Оки также значительна (21—23%). Фракция светлого гумуса по своим свойствам отличается от фульвокислоты (табл. 2). Она более ярко люминесцирует, а максимум спектра ее свечения по сравнению с фульвокислотой несколько сдвинут в коротковолновую область.

Яркость люминесценции на единицу веса у высокомолекулярных соединений определенным образом связана со степенью их полимеризации (Гачковский, 1960). Способность люминесцировать у сильно конденсированных систем ниже, чем у веществ более простого строения. Преобладание в исследованных водах слабоокрашенных органических соединений, обладающих интенсивной люминесценцией, является косвенным свидетельством их более простого строения по сравнению с гумусом, извлекаемым из почвы сильными щелочами, отдельные фракции которого обладают весьма небольшой интенсивностью свечения или вовсе не люминесцируют.

Сложность и разнотипность состава окрашенного органического вещества вод связаны с различными источниками (почва, растительность, детрит, планктон), которые служат исходным материалом для образования окрашенных веществ, поступающих в воду (Скопинцев, 1950; Воронков, Соколова, 1953; Shapiro, 1957; Christman, 1964).

Некоторое представление о качественном составе окрашенного органического вещества могут дать значения числа единиц яркости, приходящиеся на градус цветности. Для вод р. Волги эти величины колеблются в пределах от 2,2 до 2,4. Для рек Мочи и Унжи — от 1,2 до 1,5 и для р. Оки — от 2,5 до 3,0. При сопоставлении этих значений с фракционным составом окрашенного вещества (табл. 1) выясняется, что в образцах с более высоким содержанием темного гумуса значения интенсивности люминесценции вод, приходящиеся на градус цветности, ниже, а в обра-

ТАБЛИЦА

Компонентный состав органического вещества вод р. Волги на участке Рыбинск — Горький и р. Оки в районе г. Дзержинска (август 1965 г.)

Место отбора пробы	Глубина, м	Горизонт, м	Цветность, *град.*	Люминесценция		Вещества, нерастворимые в хлороформе, %	Вещества, растворимые в этаноле, %	Гумус	
				яркость, усл. ед.	цвет зоны капиллярного поднятия *			светлый	темный
Р. Волга									
близ устья р. Ить	7,5	3,0	70	155	свж	84	12	95,0	5,0
о-в Сеземский	8,0	3,0	60	130	б; свж; свк	78	16	93,2	6,8
ниже г. Костромы	13,0	5,5	75	165	жк	80	18	90,7	9,3
г. Плес	15,0	6,0	70	165	свк; к	82	14	92,4	7,6
ниже г. Кинешмы	13,0	5,0	65	155	жк	80	16	91,7	8,3
Верхний бьеф Горьковской ГЭС	15,0	6,0	80	180	жк; к	77	20	81,5	18,5
д. Зименки	9,5	4,0	90	155	свк; ж	76	22	87,7	12,3
Р. Унжа	7,0	2,8	150	230	ж; свк; к	87	12	81,7	18,3
Р. Моча	2,5	1,0	190	240	ж; свк; к	89	22	82,0	18,0
Р. Ока									
5 км выше г. Дзержинска	3,0	1,5	55	165	свж; бг	83	21	~ 100	Следы
д. Новинки	3,0	1,5	60	150	свж; г; бг	92	23	~ 100	Следы

* б — белесый; бг — бело-голубоватый; жк — желто-коричневый; свж — светло-желтый свк — светло-коричневый; г — голубой; ж — желтый; к — коричневый.

ТАБЛИЦА

Свойства окрашенных веществ, выделенных из речных вод, и фульвокислоты из дерново-подзолистой почвы

Показатель	Фракция окрашенного вещества		Фульвокислота
	светлый гумус	темный гумус	
Цвет зоны капиллярного поднятия при дневном освещении	Желтый, светло-оранжевый	Коричневый	Темно-коричневый
Люминесценция	Яркая	Тусклая	Тусклая
Цвет люминесценции	Светло-желтый, желтый	Коричневый	Коричнево-бурый
Растворимость в бидистиллированной воде	Хорошая	Плохая	Растворяется после выстаивания в течение 5 час
Растворимость в 0,05 *N* HCl	Хорошая	Хорошая	Хорошая

цах, где фракция темного гумуса практически отсутствует, эти значения наиболее велики.

Ранее было отмечено (Синельников, 1964), что окрашенное вещество, трансформирующееся из растительных остатков, дает более высокие значения интенсивности свечения, чем окрашенное вещество из почвы.

Повышение интенсивности люминесценции за счет окрашенных веществ растительного происхождения было обнаружено при изучении в 1963 г. люминесцентных свойств озер Неро и Плещеево. В период обследования цветность вод эвтрофного оз. Неро составляла 30—35°, а мезотрофного оз. Плещеева в пелагиали 5—15° и в литорали, покрытой растительностью,— 20—40°. На мелководье оз. Неро, покрытом водной растительностью, на градус цветности приходилось 3,3—4,0 ед. интенсивности люминесценции, а на оз. Плещеево 2,2—2,8 (литораль) и 3,3—3,8 (пелагиаль). Люминесцирующее вещество глубинной части оз. Пле-

щево в зоне капиллярного поднятия оказалось очень слабо окрашенным и люминесцировало бело-голубым цветом. На мелководье оно было представлено фракциями светлого гумуса. Люминесцирующее вещество оз. Неро также в значительной мере представлено светлым гумусом. Материалы проведенных наблюдений позволяют считать, что цветность природных вод зависит не только от количества, но и от степени насыщенности (глубины) цветового тона окрашенных веществ.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ, РАСТВОРИМЫХ В ХЛОРОФОРМЕ (СОДЕРЖАНИЕ БИТУМОВ В ВОДЕ р. МОСКВЫ)

С помощью хлороформа из вод открытых водоемов извлекается большое число разнообразных соединений: липоиды, масла, пигменты, нефтепродукты, производственные красители и т. д.

Особое внимание привлекает определение в водах поверхностных водоемов битумов, которые служат составной частью нефти и многих нефтепродуктов.

В. Н. Флоровской (1957) предложены два вида люминесцентного исследования битумов: эталонный и капиллярный. При исследовании вод открытых водоемов использовать эталонный метод не представляется возможным, поскольку определяемая в этом случае с помощью флуорометра интенсивность люминесценции хлороформенного экстракта представляет собой сумму свечения не только битумов, но и многих других люминесцирующих органических веществ, извлекаемых хлороформом. Поэтому для определения и идентификации битумов их необходимо предварительно выделить из общей суммы хлороформорастворимых веществ в виде отдельных фракций, что достигается с помощью капиллярного метода. Так как состав нефтепродуктов, которым загрязняется водоем, и условия загрязнения очень сильно варьируют во времени (Драчев, 1964), то подобрать смесь битумов для суммарного определения их в воде весьма затруднительно. Поэтому оказалось целесообразным определять сначала отдельные фракции битумов, а затем суммировать их общее количество.

В настоящем сообщении приведены данные о содержании различных фракций битумов в р. Москве, изучение которой проводили в июне 1965 г. на э/с «Академик Морозов».

Состав битумов р. Москвы оказался более разнообразен, чем р. Волги. Например, на участке Горьковского водохранилища он состоит преимущественно из легких и средних фракций.

Извлечение битумов из (0,5—1 *л*) воды проводили однократной экстракцией хлороформом (1:10). Общее время экстракции составляло около 5 *час*. После отделения хлороформенного слоя его упаривали до 10 *мл* и затем концентрировали хлороформорастворимые вещества в зоне капиллярного поднятия на полоске фильтровальной бумаги при комнатной температуре. Для защиты от попадания пыли штатив с образцами накрывали кожухом из алюминия с окном из плексигласа. При исследовании содержания битумов в поверхностных водах оказалось, что хлорофилл и другие пигменты растительного происхождения образуют на фильтровальной бумаге зону капиллярного поднятия, частично или полностью накладывающуюся на зону битумов и маскирующую люминесценцию последних. Особенно резко маскирующая роль пигментов проявляется во время массового цветения водорослей. Поэтому выделенные на полоске фильтровальной бумаги зоны капиллярного поднятия битумов дополнительно разделяли с помощью этилового спирта. При этом хлорофилл и другие соединения, мешающие определению битумов, занимали самое верхнее положение. За пигментами следовали фракции легких (маслянистых), затем средних (осмоленных) битумов. Тяжелые

(смолисто-асфальтеновые I и II подтипов) битумы оставались на месте. Качественный состав битумов определяли, сравнивая цвет и положение зоны люминесценции отдельных фракций с известными битумами, полученными из различных нефтепродуктов, которые попадают в водоем вместе со сточными водами. Цвет люминесценции отдельных фракций битумов был следующий: смолисто-асфальтеновые битумы I подтипа — красно-коричневые или темно коричневые; смолисто-асфальтеновые битумы II подтипа — черные или черно-коричневые. Цвет средних (осмоленных) битумов был светло-коричневый, оранжево-коричневый, оранжевый. Легкие (маслянистые) фракции люминесцировали синим, голубым, белым цветом. Люминесценция природных битумоидов по цвету близка к люминесценции маслянистых фракций. Отличительным признаком маслянистой фракции служит ее способность насквозь пропитывать фильтровальную бумагу и образовывать «просветленную» зону. В отличие от других фракций она хорошо растворима в *н*-гексане.

Маслянистые фракции интенсивно фосфоресцировали при температуре жидкого азота (77° К). Они обладали зеленым цветом фосфоресценции, который характерен для ароматических углеводородов. Цвета фосфоресценции при температуре жидкого азота смолистых продуктов (в том числе канцерогенных веществ) описаны А. А. Ильиной (1951). В наших опытах средние битумы фосфоресцировали желтым и оранжевым цветом, а у тяжелых темных фракций фосфоресценция отсутствовала.

Полуколичественные определения битумов были осуществлены путем сравнения интенсивности люминесценции и ширины зоны фракций, выделенных из воды со шкалой различных концентраций битумов, полученных из отдельных нефтепродуктов.

Полученные результаты показали, что количественный и качественный состав битумов р. Москвы испытывает значительные колебания в зависимости от участка реки (табл. 3). Для реки в районе Звенигорода характерны средние и легкие битумы. Во всех отобранных в этом районе образцах отсутствовали смолисто-асфальтеновые битумы. Эта фракция не обнаружена также на участке от Северской плотины до с. Коломны, т. е. на расстоянии 135—145 *км* от основного источника загрязнения реки — г. Москвы. Содержание средних и легких битумов на участке реки у д. Софьино было почти в 10 раз выше, чем смолисто-асфальтеновых. Легкие битумы — наиболее часто встречающаяся фракция, обнаруживаемая во всех образцах, отобранных и выше столицы и ниже, вплоть до впадения р. Москвы в р. Оку. Содержание средних битумов колебалось от 0,25 до 0,012 *мг/л*. Более высокое содержание средних и легких битумов по сравнению со смолисто-асфальтеновыми объясняется тем, что первые входят в состав моторных топлив и смазочных материалов, в которых тяжелые фракции отсутствуют или представлены в виде следов. Миграционная способность смолисто-асфальтеновых битумов гораздо ниже, чем средних и легких.

Содержание эфирорастворимых веществ на участке д. Софьино — с. Коломна составляло 4—12 *мг/л*. Фракция битумов в них — 1—3%. А. А. Былинкиной и С. М. Драчевым (наст. сб.) установлено, что пена представляет собой природный концентрат ряда веществ, которые в воде содержатся в следовых количествах. Этот факт целиком распространяется и на содержание битумов. Пена является довольно мощным концентратором нефтепродуктов (табл. 4). На участках реки, близких к источнику загрязнения (Софьинская плотина), в пене содержится больше тяжелых фракций битумов, чем средних. Вниз по течению это соотношение меняется, и на расстоянии 135 *км* от г. Москвы наряду со снижением общего количества битумов в пенной жидкости почти в 2,5 раза изменяется и их компонентный состав. Наиболее тяжелая фракция битумов в образцах пены у Северской плотины отсутствовала.

ТАБЛИЦА 3

Битумы (мг/л) в воде р. Москвы

Дата, 1965 г.	Место отбора пробы	Глубина реки, м	Горизонт, м	pH	Смолисто-асфальтеновые		Средние	Легкие	Сумма
					I подтип	II подтип			
Июнь									
15	Выше д. Щукино			7,48	< 0,012	< 0,012	0,036	0,012	0,048
15	С. Коломна			6,98	0,280	0,015	0,250	0,300	0,845
	Софьино								
16	верхний бьеф			7,13	0,024	0,012	0,060	0,240	0,336
18	то же			7,17	0,018	0,012	0,180	0,360	0,570
	Фаустово								
18	верхний бьеф	4	2	7,36	0,012	0,012	0,036	0,120	0,180
19	то же			7,26	< 0,012	< 0,012	0,036	0,120	0,156
	Северская								
19	верхний бьеф			7,36	< 0,012	< 0,012	0,012	0,012	0,024
21	то же			7,36	< 0,012	< 0,012	0,036	0,012	0,048
Июль									
1	» »	3	1,5	7,36	< 0,012	< 0,012	0,036	0,012	0,048
1	Фаустово, верхний бьеф	3	1,5	7,36	0,012	0,012	0,060	0,024	0,108
2	Софьино, верхний бьеф	4	2	7,26	0,024	0,024	0,072	0,012	0,132
3	Канал им. Москвы (шлюзы 7, 8)	6	3	7,09	0,012	< 0,012	0,038	0,048	0,098

ТАБЛИЦА 4

Битумы (мг/л) в пенной жидкости р. Москвы

Дата, 1965 г.	Место взятия пробы	Смолисто-асфальтеновые		Средние	Омыленные	Сумма
		I подтип	II подтип			
Июнь						
	Софьино					
18	нижний бьеф	450	1 520	1 230	1 100	4 300
18	то же	360	1 460	1 120	980	3 820
	Фаустово					
18	нижний бьеф	100	1 820	1 260	320	3 500
18	то же	120	1 670	1 300	410	3 500
Июль						
2	Софьино, нижний бьеф	280	1 310	2 100	—	3 690
	Северская					
21	нижний бьеф	0	930	280	400	1 610
21	то же	0	780	520	210	1 510
Август						
1	Фаустово, нижний бьеф	50	1 940	1 550	950	34 900
1	Северская, нижний бьеф	0	650	600	280	1 530

Маслянистые фракции, выделенные из образцов пены с помощью *n*-гексана, имели разнообразные цвета люминесценции: голубой, синий, белый, желтоватый. Это указывает на то, что в пене мы имеем сложную, многокомпонентную смесь легких фракций битумов.

Изучение состава битумов в воде р. Москвы позволяет вынести суждение о миграционной способности отдельных фракций и проследить их судьбу в водоеме.

Выводы

1. Для изучения компонентного состава органического вещества природных и загрязненных вод применен люминесцентно-капиллярный метод.

2. Основываясь на люминесцентно-капиллярных свойствах органических веществ, из воды выделены две фракции окрашенных органических соединений и отдельные фракции битумов.

Фракция светлого гумуса в изученных водах Горьковского водохранилища и р. Оки значительно преобладает. Она составляет 81,5—95% от всей суммы люминесцирующего окрашенного вещества.

3. На чистых и загрязненных участках р. Москвы состав отдельных фракций и количество битумов значительно колеблются. Тяжелые смолисто-асфальтеновые фракции обладают незначительной миграционной способностью. Они обнаруживаются непосредственно вблизи мощных источников загрязнения открытых водоемов нефтепродуктами. На остальных участках водоемов битумы в основном представлены средними и легкими фракциями, миграционная способность которых довольно высока.

ЛИТЕРАТУРА

Быкова Е. Л. 1961. Капиллярно-люминесцентный метод анализа органического вещества подземных вод.— Труды 1-го Украинского гидрогеологического совещания. Киев.

Драчев С. М., Былинкина А. А. Исследования пены как метод обнаружения минеральных и органических веществ, содержащихся в природных водах в малых количествах. Наст. сб.

Воронков П. П., Соколова О. К. 1953. Гидрохимическая характеристика цветности вод.— Труды Гос. гидрогеол. ин-та, вып. 37(91).

Гачковский В. Ф. 1960. Влияние молекулярного веса на люминесценцию высокомолекулярных соединений.— Докл. АН СССР, т. 133, № 6.

Драчев С. М. 1964. Борьба с загрязнением рек, озер и водохранилищ промышленными и бытовыми стоками. М.— Л., «Наука».

Дудова М. Я., Кочанова Е. Е. 1965. Метод тонкослойной хроматографии в исследовании органического вещества природных вод.— Материалы 19-го гидрохимического совещания. Новочеркасск, изд. Гидрохим. ин-та.

Ильина А. А. 1951. Спектрально-флуоресцентные методы определения канцерогенных веществ в смолистых продуктах.— Изв. АН СССР, серия хим., № 6.

Попов И. Г. 1958. Некоторые особенности фотолюминесцентного анализа воды.— Гигиена и санитария, № 5.

Синельников В. Е. 1960. Люминесцентные свойства вод, как показатель загрязнения их органическими веществами. Автореферат диссертации. Алма-Ата.

Синельников В. Е. 1964. Характеристика органических веществ природных вод по их люминесценции.— Материалы 18-го гидрохимического совещания. Новочеркасск, изд. Гидрохим. ин-та.

Синельников В. Е. 1965. О возможностях применения люминесцентного метода при исследовании загрязненных рек.— Сб. «Научные доклады по вопросам самоочищения водоемов и смешения сточных вод». Таллин, изд. Таллинского политехн. ин-та.

Скопинцев Б. А. 1950. Органическое вещество в природных водах.— Труды ГОИН, вып. 17 (29).

Флоровская В. Н. 1957. Люминесцентно-битумнологический метод в нефтяной геологии. Изд-во МГУ.

Хайс И. М., Мацек К 1962. Хроматография на бумаге. М., ИЛ.

Black A. P., Christman R. F 1963. Characteristics of coloured surface waters.— J Amer Water. Wks. Assoc., v. 55.

Borneff J., Fischer R. 1962. Carcinogenic substances in water and soil.— Arch. Hyg., v. 146, No. 6

Christman R. F. 1964. The chemistry of colour in water.— The trend in engineering at the University of Washington, v. 16, No. 4.

Hutchinson G. E. 1957. A treatise on limnology. New York.

Kalle K. 1950. Chlorophyll, organised and free fluorescence. Three counteractors in the biochemical cycle of the Sea — Intern. Oceanogr. Congress, Reprints. Washington, D.C.

Shapiro J. 1957. Chemical and biological studies on the yellow organic acids of lake water — Limnol. and Oceanogr., v. 2, No. 3.

С. М. ДРАЧЕВ, А. А. БЫЛИНКИНА

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕНЫ КАК МЕТОД ОБНАРУЖЕНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ И ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ, СОДЕРЖАЩИХСЯ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ В МАЛЫХ КОЛИЧЕСТВАХ

Институт биологии внутренних вод АН СССР

Образующаяся на поверхности природных водоемов и около гидротехнических сооружений пена почти не привлекала внимания исследователей до сравнительно недавнего времени. Интерес к процессу пенообразования значительно усилился после широкого внедрения в промышленность и быт синтетических моющих веществ, не дающих осадка со щелочно-земельными металлами.

Обильное образование пены на очистных сооружениях, загрязненных реках, гидротехнических сооружениях и в некоторых случаях на морских побережьях и даже в водопроводной воде вызвало ряд исследований по вопросам механизма возникновения, состава, свойства пены, возможности подавления процесса пенообразования (Klein, 1957; Grieves et al., 1964).

Для образования устойчивой пены на водоеме необходимо присутствие поверхностно-активных веществ, понижающих поверхностное натяжение, и определенные гидродинамические условия (скорость течения, ветровое волнение, перепад воды и т. п.).

Нами проводились исследования пены на внутренних водоемах — реках, озерах, водохранилищах, каналах и водопроводных сооружениях. На незагрязненных водоемах — водохранилищах и реках — наиболее обильное пенообразование отмечается в конце лета и осенью, по-видимому, в связи с повышением содержания в этот период продуктов распада водной растительности. Значительное количество пены образуется в период весеннего половодья, когда воды обогащены органическим веществом, извлеченным из остатков наземной растительности. Около гидротехнических сооружений пенообразование отмечается во все времена года.

Сбор пены производился нами при помощи перфорированной чашки или сачка из планктонного газа. Анализу подвергалась пенная жидкость, образующаяся после разрушения пены. В большинстве случаев анализировалась пенная жидкость, профильтрованная через планктонный газ № 76 для удаления грубой взвеси и крупных планктонных организмов.

Непременной составной частью пены, образующейся на водоеме, являются твердые частицы различной дисперсности. Фильтрация пенной жидкости через мембранный фильтр и другие фильтры осуществляется крайне медленно, что указывает на высокое содержание коллоидных и близких к ним по размерам частиц. Содержание взвешенных веществ, установленное по разности весов сухого остатка нефильтрованной и профильтрованной через мембранный фильтр пенной жидкости, составляет 66—91% от сухого остатка.

Исследования пены, собранной на водоемах различного типа, показывают, что характерным для нее является высокое содержание органических и минеральных веществ. Состав и концентрация содержащихся в пене отдельных веществ весьма варьируют.

Вес сухих остатков пенной жидкости колебался в пределах двух порядков (от 280 *мг/л* в пене, собранной на Клязьминском водохранилище, до 27,34 *г/л* в пене на р. Москве у Фаустова). Преобладающим компонентом сухого остатка пены обычно является органическое вещество, содержание которого часто составляет более 50%. О пределах изменения содержания органических веществ в изученных образцах пены дают представление следующие величины:

сухой остаток, *мг/л*	382—20 700
потери при прокаливании сухого остатка, %	42,5—78,8
органический углерод, *мг/л*	492,0—13 900
окисляемость перманганатная, $мгO_2/л$	51,6—1248,0

Данные о некоторых свойствах органического вещества пены приведены в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

Содержание органического вещества в образцах пены

Место взятия пробы	Дата	Сухой остаток, *мг/л*	Потеря при прокаливании, % от сухого вещества	Окисляемость перманганатная, $мгO_2/л$	$БПК_5$, $мгO_2/л$	Органический азот, *мг/л*
Можайское водохранилище	22.VI 1960	11 090	55,8	508	1 695	194,6
Р. Москва у Софьина	9.X 1964	3 755	70,2	1 232	640	55,0
Р. Ока у Белоомута	14.X 1964	2 300	66,1	544	224	41,9

В состав органического вещества пены входит значительное количество веществ, растворимых в эфире. Используя методику, принятую для определения нефти, было установлено, что в пробах, собранных на Можайском водохранилище, содержание эфирорастворимых веществ составило 37—46% от органического вещества, определяемого по потере при прокаливании сухого остатка пенной жидкости.

Характерным для минерального состава пены является высокое содержание железа, марганца, фосфатов (табл. 2); несколько менее возрастает

ТАБЛИЦА 2

Содержание минеральных веществ в пенной жидкости и воде Можайского водохранилища (*мг/л*)

Дата, 1960 г.	Жесткость, *мг-экв/л*		Fe		Mn		$P - PO_4^{3-}$	
	пена	вода	пена	вода	пена	вода	пена	вода
21.VI	3,90	1,40	14,7	0,10	1,50	0,06	3,30	—
27.VII	2,95	1,67	3,1	0,05	9,91	0,12	0,42	0,011

по сравнению с водой содержание щелочноземельных металлов, аммония, калия.

Пределы колебания минерального состава в исследованных образцах пены, собранных на незагрязненных водоемах, были весьма значительными. Так, содержание фосфора колебалось от 0,1 до 10,0 *мг/л*, марганца — от нескольких миллиграммов до 10 *мг/л*. Обычным было присутствие в пене больших количеств железа. При обработке сухих остатков пены 10% соляной кислотой извлекалось несколько десятков или сотен *мг/л*

(максимально до 1,5 *г/л*). Относительное содержание железа составляло от 10 до 30% от веса прокаленного остатка пены.

Наглядным примером концентрирования в пене редких и рассеянных элементов является повышенная по сравнению с водой радиоактивность. Радиометрические измерения большого количества (более 100) образцов пены, отобранных в различные сезоны года на реках, водохранилищах и небольших временных водоемах, показали превышения суммарной β-активности пенной жидкости по сравнению с водой в 10—100, а иногда и 1000 раз (табл. 3). В большинстве случаев пробы отбирались на водоемах,

ТАБЛИЦА 3

Радиоактивность пены и воды *

Место взятия пробы	Дата	Суммарная β-активность			
		пкюри/л		*пкюри на 1 г сухого остатка*	
		пена	вода	пена	вода
Р. Москва у г. Звенигорода	16.IV 1958	209 800	23	5 245	143
Р. Волга у г. Калинина	16.IV 1959	47 500	32	6 400	300
Можайское водохранилище	27.VII 1960	1 315	5	120	49

* В таблице представлены максимальные значения радиоактивности для проб, собранных в 1958 — 1960 гг.

не загрязненных сточными водами, источником радиоактивного загрязнения их были только радиоактивные выпадения из атмосферы.

Исследованиями образцов пены, собранных на чистых водоемах в 1957 г., было показано, что распад радиоактивных веществ подчиняется закономерности, установленной Беем и Вигнером для снижения радиоактивности суммы осколков уранового ядра (Драчев, Былинкина, 1960). Возможность концентрирования в пене элементов, присутствующих в воде в ультрамикроколичествах как в виде коллоидов, так и в ионной форме, подтверждается экспериментальными исследованиями и практикой очистки радиоактивных сточных вод.

Накопление в пене металлов, растворенных в воде, возможно при условии образования устойчивых комплексов их с поверхностно-активным веществом. Так, в США разработан прием очистки сточной воды от радиоактивного стронция методом пенной флотации с применением додецилбензил-диэтилентриаминтетрауксусной кислоты в качестве поверхностно-активного вещества, способного образовать прочные комплексы со стронцием (Foams separate..., 1960).

Многочисленные наблюдения показывают, что основная часть радиоактивных веществ, содержащихся в пене, связана со взвешенными веществами.

Отмечена прямая зависимость между уровнем радиоактивности пены и содержанием в ней железа. Согласно литературным данным, гидроокись железа обладает высокой сорбционной способностью по отношению к ряду долгоживущих продуктов деления (Пушкарев, 1956). Имеются указания, что гидрат окиси железа, образуя устойчивые соединения с поверхностно-активными нефтяными бензосульфокислотами, хорошо флотируется (Вознесенский и др., 1960). Как указывалось, характерной особенностью химического состава пены является высокое содержание железа, которое по-видимому, можно отнести к важным факторам накопления радиоактивных веществ в пене.

Изменение состава органического вещества пены более подробно изучалось на шлюзованном участке нижнего течения р. Москвы и на р. Оке

ниже впадения р. Москвы. Пять невысоких плотин, поддерживающих судоходный уровень на этих участках, обусловливают разность уровней между верхним и нижним бьефами в два-три метра. Перепад воды через плотины создает условия для образования пены. Плотины Софьинская, Фаустовская и Северская расположены ниже впадения сточных вод г. Москвы. Ока ниже впадения р. Москвы также имеет две плотины у Белоомута и Кузьминского. Благодаря наличию плотин скорость течения замедляется и общий путь на обследованном участке протяженностью около 240 *км* вода проходит приблизительно за 12 суток.

В период проведения работы осенью 1964 г. наблюдалось обильное пенообразование ниже указанных плотин, при этом у берегов отмечались скопления пены высотой до метра. Вниз по течению р. Москвы величина сухого остатка пены и потеря при прокаливании (табл. 4) снижаются, что

ТАБЛИЦА 4

Сухой остаток и потеря при прокаливании в пробах пены рек Москвы и Оки (осень 1964 г.)

Место взятия пробы	Остаток, *г/л*		Потеря при прокаливании	
	сухой	прокаленный	*г/л*	% от сухого остатка
Р. Москва				
Софьино	4,01	0,83	3,18	79,5
Фаустово	2,72	0,66	2,06	75,7
Северский	1,55	0,56	0,99	63,9
Р. Ока				
Белоомут	2,52	0,68	1,84	73,0
Кузьминский	1,88	0,77	1,11	59,0

указывает на уменьшение органического вещества в пене по мере удаления от источника загрязнения. В Оке в пене вновь происходит повышение содержания минеральных и органических веществ с последующим падением к Кузьминскому шлюзу.

Содержание органического углерода[1] в пенной жидкости на р. Москве в общем снижалось еще более резко, чем потеря при прокаливании. Наибольшая концентрация растворенного в воде органического углерода отмечена в пене в верхней части реки, более близкой к месту сброса сточных вод. Пенная жидкость содержала здесь примерно в сто раз больше углерода, чем вода (табл. 5).

На р. Москве в пене концентрируются вещества, сравнительно медленно поддающиеся биохимическому воздействию, как это видно из сопоставления содержания углерода и величины биохимического потребления кислорода за 5 суток $БПК_5$ (табл. 5).

$БПК_5$ составляло не более 50% от величины окисляемости. На стойкость к биохимическому окислению влияло, по-видимому, высокое содержание углеводородов, обнаруженных в пене люминесцентным методом (Синельников, наст. сб.).

Путем отгона с последующим разделением с помощью хроматографии на бумаге из образцов пены были выделены некоторые летучие жирные кислоты. В пробах пены у Фаустова найдены муравьиная, уксусная, валериановая и капроновая кислоты. Капроновая кислота обнаружена в образцах пены, собранных у Кузьминского и Белоомута.

[1] Определения выполнены А. Г Бакулиной.

ТАБЛИЦА 5

Содержание органического углерода в пене и воде рек Москвы и Оки (осенний сезон)

Место взятия пробы	Дата, октябрь, 1964 г.	$C_{орг}$, *мг/л*		$\frac{C_{орг}\ пены}{C_{орг}\ воды}$	БПК$_5$, *мг О/л* пены	Окисляемость перманганатная, *мг О/л* пены
		вода	пена			
Р. Москва						
Софьино	9	18,4	1839	100	640	1232
Фаустово	9	18,4	1224	66	352	952
Северский	10	13,6	450	33	—	—
Р. Ока						
Белоомут	10	8,0	—	—	224	544
Кузьминский	11	8,4	492	58	100	560
Кузьминский	13	8,6	648	75	—	—

ТАБЛИЦА 6

Содержание органического углерода в пене и воде (летний сезон)

Место взятия пробы	Дата, июнь, 1965 г.	$C_{орг}$, *мг/л*		$\frac{C_{орг}\ пены}{C_{орг}\ воды}$
		вода	пена	
Р. Москва				
Софьино	16	14,8	9 720	657
Фаустово	19	16,2	13 900	858
Северский	20	12,0	3 000	250
Р. Ока				
Белоомут	22	12,6	2 880	229
Кузьминский	22	12,4	5 100	411

Определение органического азота показало снижение его содержания в пене вниз по течению р. Москвы от 53,1 *мг/л* у Софьина до 22,8 *мг/л* у Северского.

Отношение углерода к азоту в пенной жидкости было весьма высоким (34:1) в верхней части обследованного участка р. Москвы, что скорее всего объясняется присутствием больших количеств углеводородов. К шлюзу Северскому отношение углерода к азоту заметно снизилось (20:1), в Оке это отношение приближалось к тем, которые обычно существуют в воде (10:1).

В летний период 1965 г. концентрация углерода в пене была в несколько сот раз выше, чем в воде (табл. 6). Пробы пены, отобранные в этот период на р. Москве, представляли собой густую темно-коричневую (у Софьина) и темно-зеленую (у Северского) жидкости, очень медленно фильтровавшиеся через планктонный газ, при обильном накоплении осадка на фильтре. Как показал микроскопический анализ, осадок состоял в основном из мицелия водного гриба *Nematosparangium*, очень большого количества коловраток разных видов, обрывков нитчатых водорослей, веточек *Stigeoclonium* и мельчайших протококковых водорослей. Основная масса фитопланктона придававшая пенной жидкости зеленую окраску, поступала в фильтрат. Интересно отметить, что на чистых водоемах, в частности, на Можайском водохранилище, также было обнаружено накопление в пене

планктонных организмов, однако в этих пробах имело место резкое преобладание зоопланктона над водорослями при значительном развитии *Aphanizomenon flos aquae* в водохранилище.

Радиоактивность проб пены, отобранных на загрязненном участке р. Москвы летом 1965 г., значительно превышала суммарную β-активность осенних проб. Однако β-активность 1 *г* сухого остатка нефильтрованной пенной жидкости выражалась величинами одного порядка как для летних, так и для осенних проб. Таким образом, более высокая удельная активность пенной жидкости летних проб связана с повышением содержания взвешенных веществ в этих пробах и свидетельствует о том, что основная часть радиоактивных продуктов накапливается в пене вместе со взвесью органического и минерального происхождения. Пробы пены с повышенной удельной активностью сухого остатка характеризовались более высоким процентным содержанием железа.

Наряду с изучением химического состава и свойств пены представляет интерес изучение величин, характеризующих количественный переход различных соединений из воды в пену. Для получения таких данных, основанных на непосредственных замерах и расчетах, нижний шлюзованный участок р. Москвы является благоприятным объектом. Обычно на участках ниже плотин, у места падения струи воды, образуется сплошной слой пены. В период наблюдений ниже Софьинской плотины высота такого слоя достигала 10 *см*. Таким образом, создается возможность определить объем пены, образующийся *в* единицу времени, и сопоставить его с расходом воды в данном сечении реки. Определив количество жидкости, получившееся из единицы объема пены и установив тем самым водность пены, можно рассчитать объем пенной жидкости, образовавшийся из 1 $м^3$ воды. На основании данных анализа воды и пенной жидкости можно приближенно подойти к расчету количества того или иного соединения, перешедшего в пену из определенного объема воды. Расчет проводили по формуле

$$a = \frac{c_1 v}{10 c_2},$$

где a — количество вещества, перешедшего из 1 *л* воды в пену (в %); c_1 — содержание вещества в 1 *л* пенной жидкости; c_2 — содержание вещества в 1 *л* воды; v — объем пенной жидкости, образовавшийся из 1 *л* воды.

В результате расчета установлено, что в летний период ниже Софьинской плотины из 1 *л* воды в пену перешло всего лишь около 0,9% радиоактивных веществ.

Выводы

1. Спорадически возникающая на поверхности открытых водоемов пена представляет собой концентрат органических и минеральных соединений, содержащихся в воде. На природных водоемах в пене в первую очередь концентрируются органические продукты жизнедеятельности гидробионтов, на загрязненных водоемах — поверхностно-активные вещества, вносимые с бытовыми и промышленными стоками.

2. Судя по содержанию органического углерода и азота, в пене происходит концентрирование органических (растворенных и взвешенных в воде) веществ в десятки и сотни раз.

3. Из минеральных соединений в наибольшей степени концентрируются в пене соединения железа, марганца, фосфора.

4. Повышение уровня радиоактивности пенной жидкости в десятки раз по сравнению с водой указывает на значительное концентрирование в пене рассеянных β-излучателей.

ЛИТЕРАТУРА

Драчев С. М., Былинкина А. А. 1960. Загрязнение радиоактивными веществами поверхности водоемов.— Медицинская радиология, т. 5, № 6.

Вознесенский С. В., Середа Г. А., Басков Л. И., Ткаченко Е. В., Бавряцов В. Ф. 1960. К вопросу о применении флотации радиоактивных сточных вод.— Атомная энергия, т. 9, вып. 3.

Пушкарев В. В. 1956. Сорбция радиоактивных изотопов гидроокисью железа.— Ж. неорг. хим., т. I, № 1.

Синельников В. Е. 1970. Применение люминесцентного метода при изучении органического вещества чистых и загрязненных речных вод. Наст. сб.

Foams separate nuclear wastes. 1960.— Chemical and Engineering News, v. 38, № 39.

Grieves R. B., Crandall C. J., Wood R. K. 1964. Foam separation of ABS and other surfactants.— Air and Water Pollution, v. 8, Nos. 8/9.

Klein L. 1957. Aspects of river pollution. London.

Б. А. СКОПИНЦЕВ, Е. А. НИКОЛАЕВА

НОВЫЙ ВАРИАНТ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЕРМАНГАНАТНОЙ ОКИСЛЯЕМОСТИ МОРСКИХ ВОД В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

МГИ

Центральная контрольная лаборатория 6-го Главного управления Минздрава СССР

Ввиду того, что нам не удалось найти способа полного окисления органического вещества природных вод по методу перманганатной окисляемости в щелочной среде, были проведены исследования, имевшие целью выработать условия определения перманганатной окисляемости в щелочной среде, позволяющие получать результаты, близкие к результатам, получаемым по методу Кубеля (Николаева, Скопинцев, 1965). При этом исходили из эмпирически установленного для речных вод положения о том, что величина отношения [1] кислорода перманганатной окисляемости в кислой среде (по Кубелю) — в *мг*O_2/*л* к органическому углероду — в *мг*C/*л* близка к единице (Крылова, Скопинцев, 1959). Такое соответствие позволяет по величине перманганатной окисляемости находить примерное содержание органического углерода в этих водах.

В цветных водах, где преобладает органическое вещество почвенно-болотного происхождения, это отношение, согласно проведенным наблюдениям, достигало величин 1,2—1,3. В водах озер, где значительно содержание органического вещества планктонного происхождения, величина этого отношения была меньше единицы (наименьшее значение равнялось 0,65).

Путем изменения порядка добавки реактивов, увеличения количества щелочи и соблюдения оптимальной концентрации органического вещества в исследуемой пробе нами установлены новые условия определения перманганатной окисляемости в щелочной среде, которые позволяют получать результаты, отвечающие поставленной задаче (Николаева, Скопинцев, 1965).

В новом варианте к 100 *мл* исследуемой воды добавляли не по 0,5 *мл* 33%-ного раствора NaOH, как это было предложено Шульцем и применялось одним из нас с 1948 г. (Скопинцев, 1948*а*), а по 3 *мл* такого же раствора щелочи (или около 1,3 *г* NaOH) на определение. При такой дозе 33%-ного раствора NaOH концентрация щелочи в пробе воды была близка к принятой нами в 1934 г., когда рекомендовалось добавлять 5 *мл* 20%-ного раствора NaOH на 100 *мл* воды (Скопинцев, 1934). Применение 3 *мл* 33%-ного раствора NaOH обеспечивает более высокую степень окисления органического вещества как морских, так и пресных [2] вод, что было показано М. П. Максимовой (1964) и нами (Николаева, Скопинцев, 1965).

Таким образом, результаты определения окисляемости в морских водах с применением 0,5 *мл* 33%-ного раствора NaOH надо считать заниженными.

По новой прописи был также изменен порядок внесения иодистого калия и серной кислоты перед оттитровыванием остатка перманганата. Теперь серная кислота (1 : 3) вносится в два приема. Полностью ход определения перманганатной окисляемости в новом варианте представляется следующим образом.

---

[1] В дальнейшем: $O^{пок}/C_{орг}$.

[2] Содержание Cl-иона в этих водах было меньше 300 *мг/л*.

Ход определения

Реактивы:

1. Перманганат калия, 0,01 *N* раствор.
2. Серная кислота 1 : 3 (уд. вес 1,27, нормальность около 9,4 — проверяется приближенно для каждого вновь приготовленного раствора).
3. Едкий натр, 33%-ный раствор (нормальность около 11,2 — проверяется приближенно для каждого вновь приготовленного раствора). 50 *г* химически чистой и несодержащей органических веществ и нитритов щелочи растворяют в 100 *мл* дистиллированной воды. Предварительную очистку щелочи от органических веществ и нитритов производят путем прокаливания ее в серебряной или никелевой чашке при температуре 600—700°. Для каждого вновь приготовленного раствора щелочи устанавливают соотношение с серной кислотой (1 : 3). Для нейтрализации 3 *мл* 33%-ного раствора NaOH (11,2 *N*) требуется 3,6 *мл* серной кислоты 1 : 3 (9,4 *N*).
4. Тиосульфат натрия, 0,01 *N* раствор.
5. Иодистый калий, химически чистый.
6. Раствор крахмала, 1%-ный.

В коническую колбу емкостью 250 *мл* вносят пипеткой 100 *мл* исследуемой воды, 3 *мл* 33%-ного раствора едкого натра и 10 *мл* 0,01 *N* раствора перманганата калия. Колбу с надетой на нее воронкой помещают на электрическую плитку, нагревают до кипения и затем, уменьшив нагрев, поддерживают равномерное кипение ровно 10 *мин*. Окраска раствора до конца кипения должна сохранить фиолетовый оттенок. При появлении зеленой окраски раствора определение необходимо повторить с разбавленной пробой, для чего применяют дистиллированную воду (в расчетах вводится поправка на окисляемость дистиллированной воды).

По окончании кипячения содержимое колбы охлаждают в течение 20—30 *мин* до комнатной температуры. В колбу осторожно вносят такое количество серной кислоты (1 : 3), которое необходимо для нейтрализации щелочности воды и внесенного количества 33%-ного раствора едкого натра. Момент нейтрализации примерно совпадает с полным растворением осадка гидроокиси магния, который образуется при добавке щелочи.

В этих условиях должно произойти окисление той части органического вещества, которая не может окисляться перманганатом калия в щелочной среде.

После перемешивания к содержимому колбы добавляют 0,5 *г* кристаллического иодистого калия и еще 3 *мл* серной кислоты (1 : 3). Выделившийся йод оттитровывают 0,01 *N* раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала. Желательно проведение двух параллельных определений окисляемости каждой отдельной пробы воды. Следует обратить особое внимание на чистоту используемых конических колб.

Как показали проведенные нами исследования, в речных водах величина отношения[1] кислорода перманганатной окисляемости в щелочной среде в *мг*О/*л* к кислороду перманганатной окисляемости в кислой (по Кубелю), также в *мг*О/*л*, в среднем составляет 93%; для озерных вод величина этого отношения в среднем равна 95% (Николаева, Скопинцев, 1965).

Таким образом, новый вариант метода определения перманганатной окисляемости в щелочной среде позволяет получать данные по окисляемости пресных вод, содержащих органическое вещество различного происхождения, практически совпадающие с данными перманганатной окисляемости по Кубелю (в кислой среде).

Следовательно, и величины отношений кислорода перманганатной окисляемости в щелочной среде в *мг*О/*л* в новом варианте к органическому углероду[2] в *мг*С/*л* в водах с различной природой органического вещества должны быть того же порядка, что и указанные выше величины отношений $O_{и}^{ок}/C_{орг}$. Это относится и к озерным водам, богатым органическим веществом планктонного происхождения. Очевидно, что данное положение может быть применено и к морским водам, в которых преобладающая часть органического вещества той же природы.

Так как непосредственное сопоставление величин этих отношений для морских вод (и вообще для вод с содержанием хлоридов в количестве более 300 *мг* Cl/*л*) невозможно, приходится ограничиться сопоставлением результатов определения перманганатной окисляемости в щелочной среде и органического углерода. Такие данные были получены в 12-м и 14-м

[1] В дальнейшем: $O_{щ}^{ок}/O_{к}^{ок}$.

[2] В дальнейшем: $O_{щ}^{ок}/C_{орг}$.

рейсах нис «Михаил Ломоносов» в Атлантическом океане. На борту судна О. А. Вершининой проводилось определение перманганатной окисляемости в щелочной среде и подготавливались пробы для определения органического углерода. Непосредственное определение углерода было выполнено С. Н. Тимофеевой в стационарной лаборатории по методу сухого сожжения (Скопинцев, Тимофеева, 1961). Средние величины отношения $O^{ок}_{щ}/C_{орг}$ (по результатам исследований 71 пробы, взятой по вертикали на отдельных станциях различных районов океана) составляют от 0,43 до 0,62 (в среднем близко к 0,5).

Необходимо заметить, что в длительно хранившейся воде Атлантического океана величина отношения $O^{ок}_{щ}/C_{орг}$ близка к единице. То же наблюдалось и при добавке болотной воды. Наименьшее значение этого отношения (0,84) было получено для проб воды, содержащих планктон (Николаева, Скопинцев, 1965).

Исходя из величины отношения $O^{ок}_{щ}/C_{орг}$ в свежевзятых пробах равной $\sim 0{,}5$, можно по величине перманганатной окисляемости (щелочной) произвести хотя бы приближенное вычисление содержания органического углерода в океанической воде умножением величины окисляемости на 2. Такие расчеты были сделаны. Из сопоставления расчетных данных с величинами органического углерода, фактически найденными, следует, что для 61 пробы воды (86% от числа проанализированных) вычисленное содержание органического углерода от найденного отклонялось на $\pm 25\%$ и только для 10 проб это отклонение было более значительно.

Полученные данные вносят существенное изменение в прежние представления одного из нас (Скопинцев, 1950) об отношении $O^{ок}_{щ}/C_{орг}$ в водах океана, согласно которым величина последнего близка к единице. Более низкое значение, найденное теперь, согласуется с результатами соответствующих определений перманганатной окисляемости в кислой среде и расчетов для вод исследованных озер с большой продукцией фитопланктона, для которых, как было сказано выше, это отношение достигает 0,65.

Из изложенного следует, что водный гумус планктонного происхождения морских вод и вод суши имеет некоторые общие свойства.

Необходимо заметить, что в настоящее время за рубежом также используются результаты определения перманганатной окисляемости в щелочной среде для вычисления содержания органического углерода в органическом веществе морских вод. Так, Гильбрихт (Gillbricht, 1957), применяя пересчетный коэффициент 1,17, вычисленный им по перманганатной окисляемости в щелочной среде для водных растворов сахарозы и крахмала, произвел вычисление органического углерода по данным перманганатной окисляемости (щелочной) морской воды и получил низкие величины. Это, по-видимому, объясняется тем, что степень окисления перманганатом калия органического вещества морской воды в щелочной среде значительно ниже, чем таковая для растворов сахарозы и крахмала, для которых она по Гильбрихту составляет 86%.

Полученная нами для океанической воды величина отношения кислорода перманганатной окисляемости в щелочной среде к органическому углероду, равная 0,5, может быть использована для вычисления средней степени окисления органических веществ.

Действительно, если органическое вещество морских вод по содержанию кислорода и водорода близко к углеводам, то кислород перманганатной окисляемости расходуется только на окисление углерода и, следовательно, степень окисления органического вещества (при величине указанного выше отношения, равной 0,5) составляет $\sim 20\%$.

При анализе морской воды до сего времени часто применяют метод определения перманганатной окисляемости в нейтральной среде, который характеризуется хорошей воспроизводимостью.

Располагая данными перманганатной окисляемости в нейтральной среде, полученными нами на шести станциях Атлантического океана[1], мы провели сравнение этих данных (для верхнего слоя 0—50 *м*) с опубликованными результатами определения нейтральной окисляемости, полученными в открытой части некоторых морей.

Средние величины нейтральной окисляемости океанической воды по каждой станции колебались в слое 0—50 *м* от 0,13 до 0,46 *мгО/л* и в нижележащей толще от 0,11 до 0,27 *мгО/л*, а по всей вертикали — от 0,20 до 0,26 *мгО/л*. Литературные данные о средних величинах нейтральной окисляемости в слое 0—50 *м* приведены в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

Величины нейтральной окисляемости вод различных морей в слое 0—50 *м*

Море	Окисляемость, *мгО/л*	Литература	Море	Окисляемость, *мгО/л*	Литература
Средиземное (восточная часть)	0,17—0,70	Добржанская (1964)	Каспийское	1,2—1,8	Скопинцев (1938)
			Белое	1,4—2,8	Дацко, Максимова (1960)
Баренцево	0,23—0,63	Скопинцев (1948 *б*)	Балтийское	1,4—4,9	Черновская (1965)
Черное	0,53—1,7	Скопинцев (1966)	Рижский залив	1,4—5,2	Скопинцев, Цурикова (1957)
Азовское	1,9—2,7	Дацко, Максимова (1960)			

Средние величины отношений кислорода перманганатной окисляемости (нейтральной) к органическому углероду[2] в водах Атлантического океана колебались от 0,11 до 0,16 с тенденцией к уменьшению с глубиной, и в среднем составляли 0,13.

Для длительно хранившейся океанической воды (поверхностной) величина этого отношения была равна 0,24 и почти не изменялись от добавки к воде вытяжки из планктона. Наибольшее значение этого отношения (0,70) было получено для проб, содержащих болотную воду (Николаева, Скопинцев, 1965).

При величине отношения $O_{н}^{ок}/C_{орг}$, равной в свежевзятых пробах 0,13, можно считать, что степень окисления органического вещества ис-

ТАБЛИЦА 2

Отношения различных показателей органического вещества в воде Атлантического океана и некоторых морей (средние величины)

Акватория *	$O_{н}^{ок}/O_{щ}^{ок}$	$O_{н}^{ок}/C_{орг}$	Литература
Атлантический океан	0,25	0,13	Скопинцев (1966)
Баренцево море (Кольский залив)	0,36	—	Скопинцев (1948*б*)
Черное море	~ 0,50	—	Скопинцев (1966)
Азовское море	—	0,35	Дацко, Максимова (1960)
Каспийское море	0,57	—	Скопинцев (1938)
Белое море	0,67	0,50	Дацко, Максимова (1960) Максимова (1964)

* Степень участия органического вещества почвенно-болотного происхождения возрастает от океана к Белому морю.

[1] В этих пробах были также определены органический углерод и перманганатная окисляемость в щелочной среде.

[2] В дальнейшем: $O_{н}^{ок}/C_{орг}$.

следованных вод Атлантического океана перманганатом калия в нейтральной среде, рассчитанная, как было сказано выше, составляет около 5%.

В табл. 2 приведены величины отношения окисляемости, нейтральной и окисляемости щелочной (только для тех случаев, когда количество щелочи, взятое на определение, было > 1 *г* NaOH) и отношения $O^{он}_{н}/C_{орг}$ для вод океана и некоторых морей (средние из многочисленных определений).

Из табл. 2 очевидно, что рассмотренные величины отношений непостоянны для различных морских объектов. Это несомненно обусловлено неодинаковой природой органического вещества в этих водах и, в частности, различным участием окрашенных гуминовых соединений вод суши, что подтверждается опытами на океанической воде с добавкой болотной воды — величина рассмотренных здесь отношений в такой воде повышалась.

И для пресных вод различной природы величина отношения $O^{ок}_{н}/O^{ок}_{к}$ непостоянна: наибольшее значение этого отношения (0,4—0,5) наблюдалось в водах равнинных рек; для вод озер и водохранилищ оно близко к 0,3 (Николаева, Скопинцев, 1961).

Изложенное выше согласуется с представлениями (Дацко, Максимова, 1960, стр. 118) о том, что «нельзя применять постоянные коэффициенты для расчета по кислороду окисляемости величин содержания органического углерода в морских водах».

Выводы

1. Описан новый вариант метода определения перманганатной окисляемости в щелочной среде, позволяющий получать результаты, близкие к данным перманганатной окисляемости в кислой среде (по Кубелю).

2. Средние величина отношений кислорода перманганатной окисляемости в щелочной среде (новый вариант) в *мгО/л* к органическому углероду в *мгС/л* (по результатам исследований 71 пробы свежеотобранной воды, взятой по вертикали на отдельных станциях различных районов Атлантического океана) составляют от 0,43 до 0,62 (в среднем близко к 0,5).

3. Величина отношения кислорода перманганатной окисляемости в нейтральной среде в *мгО/л* к кислороду перманганатной окисляемости в щелочной среде (новый вариант) в *мгО/л* в исследованных водах Атлантического океана в среднем составляет 0,25. В водах ряда изученных морей величина этого отношения выше.

ЛИТЕРАТУРА

Дацко В. Г., Максимова М. П. 1960. О содержании растворенного органического вещества в водах Белого моря.— Гидрохим. материалы, т. 30.

Добржанская М. А. 1964. Распределение органического вещества в водах Средиземного моря.— Труды Севастопольской биол. станции АН УССР, т. 15.

Крылова Л. П., Скопинцев Б. А. 1959. Содержание органического углерода в водах рек и озер Подмосковья и крупных рек Советского Союза.— Гидрохим. материалы, т. 28.

Максимова М. П. 1964. К вопросу о соотношении нейтральной и щелочной перманганатной окисляемости в морской воде.— Гидрохим. материалы, т. 38.

Николаева Е. А., Скопинцев Б. А. 1961. Бихроматная окисляемость в водах рек и озер Подмосковья и крупных рек Советского Союза.— Гидрохим. материалы, т. 31.

Николаева Е. А., Скопинцев Б. А. 1965. Определение перманганатной окисляемости природных вод в щелочной среде — Гидрохим. материалы, т. 40.

Скопинцев Б. А. 1934. Определение «окисляемости» в водах, богатых хлоридами — Ж. прикл. хим., т. 7, № 7.

Скопинцев Б. А. 1938. Органическое вещество в морской воде и пене юго-восточной части Каспийского моря — Докл. АН СССР, т. 18, № 7.

Скопинцев Б. А. 1948а. Перманганатный метод определения органического вещества в морской воде.— Труды ГОИН, вып. 10 (22).
Скопинцев Б. А. 1948б. Результаты применения некоторых методов определения органического вещества в морской воде.— Труды ГОИН, вып. 4 (16).
Скопинцев Б. А. 1950. Органическое вещество в природных водах (водный гумус).— Труды ГОИН, вып. 17 (29).
Скопинцев Б. А. 1966. Определение перманганатной окисляемости в морской воде.— Методические указания, № 30. Л., Гидрометеоиздат.
Скопинцев Б. А., Тимофеева С. Н. 1961. Применение метода сухого сожжения по Л. П. Крыловой к определению органического углерода в морских водах.— Гидрохим. материалы, т. 32.
Скопинцев Б. А., Цурикова А. П. 1957. Органическое вещество в водах Рижского залива.— Гидрохим. материалы, т. 26.
Черновская Е. Н. 1965. Окисляемость вод Балтийского моря.— В кн. «Гидрохимический режим Балтийского моря». Л., Гидрометеоиздат.
Gillbricht M. 1957. Ein verfahren zum oxydativen Nachweis von organischer substanzum Seewasser.— Helg. wiss. Meeresunt, Bd. 6.

А. А. АЛИ-ЗАДЕ, В. В. ВЕБЕР, П. А. ШОЙХЕТ

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА СОВРЕМЕННЫХ ОСАДКОВ ЗАПАДНОГО И ВОСТОЧНОГО СКЛОНОВ ЮЖНО-КАСПИЙСКОЙ ВПАДИНЫ

АзНИИДН
ВНИГНИ

Южно-Каспийская впадина — область устойчивого погружения и интенсивной седиментации в течение позднетретичного и четвертичного времени. На протяжении этого отрезка геологического времени создавались благоприятные условия для накопления и последующего превращения органического вещества в восстановительной среде осадков, что способствовало региональному развитию процессов нефтеобразования в плиоценовых отложениях на обоих склонах Южно-Каспийской впадины. Изучение геохимии органического вещества современных осадков впадины во многом содействует познанию этих процессов.

По условиям осадконакопления и, соответственно, образования и превращения органического вещества осадков в пределах акватории Южного Каспия выделяются три различные фациальные зоны: западный склон, восточный склон и центральная часть впадины.

Известно, что для западного склона характерно преимущественное развитие терригенных отложений, основным источником которых являются выносы рек горных областей (главным образом Куры) (Кленова, 1948; Страхов, 1950; Кленова и др., 1956 и 1962). На восточном склоне, особенно в условиях спокойного равнинного рельефа мелководной материковой отмели, которая не снабжается речным терригенным материалом с восточного берега и к тому же находится за пределами основного круговорота морских течений, преобладает карбонатное осадкообразование в результате выпадения карбонатов из пересыщенной ими каспийской воды (Бруевич, 1946, 1948; Кленова и др., 1962).

До последнего времени изучение органического вещества современных отложений Южного Каспия проводилось на материале терригенных осадков относительно мелководных фаций западного шельфа (Накопление и преобразование.., 1956; Али-Заде и др., 1964). Значительно меньше исследовались карбонатные осадки восточного шельфа и совсем не изучены более глубоководные фации отложений обоих склонов и центральной части впадины.

В связи с этим начиная с 1964 г. АзНИИДН совместно с ВНИГНИ произвели подробное исследование органического вещества осадков различных фаций восточного склона Южного Каспия, а также начали исследования отложений наиболее глубоководных фации бассейна (нижней части материкового склона и котловины Южного Каспия).

В предлагаемом сообщении основное внимание уделено полученным за последний год результатам исследования нового материала, отобранного на двадцать одной станции и трех профилях. Для сравнения по мере необходимости привлекаются данные, опубликованные в наших предшествующих работах (Накопление и преобразование.... 1956; Али-Заде и др., 1964).

Среди изучаемых осадков обоих склонов могут быть выделены различные фации материковой отмели: фации полузамкнутых заливов, фации литорали и сублиторали внутренней части шельфа, фации внешней части шельфа, фация авандельты р. Куры (для западного склона), а также фация верхней части материкового склона.

По литологическим характеристикам бо́льшая часть образцов мелководных фаций восточного шельфа (включая фацию сублиторали) относится к карбонатным кластическим осадкам, гранулометрический состав которых варьирует от грубого ракушечно-оолитового песка до карбонатного ила с преобладанием мелкоалевритовой фракции. Для зоны внешнего шельфа того же склона более характерны тонкие пелитоморфные карбонатные осадки, содержащие 59—85% пелита. Терригенные осадки фации сублиторали западного шельфа представлены главным образом илами[1].

Геохимические характеристики органического вещества современных осадков основываются на количественном содержании органического углерода, битума и гуминовых веществ, на показателях элементарного и компонентного состава битума, на содержании в нем углеводородов и на других данных, взаимно связанных с показателями окислительно-восстановительного состояния осадков (величинами Eh и pH, соотношением восстановленных и окисленных форм железа и форм серы и т. д.).

Определения окислительно-восстановительного потенциала и pH на борту судна показали, что осадки обоих склонов характеризуются восстановительной обстановкой, более резко выраженной на восточном склоне. Реакция среды щелочная.

Влияние фациальной обстановки на создание восстановительной среды осадка проявляется довольно отчетливо. В полном соответствии с опубликованными ранее данными (Накопление и преобразование..., 1956; Али-Заде и др., 1964) наиболее благоприятной оказывается обстановка полузамкнутых мелководных заливов. Окислительно-восстановительный потенциал в карбонатных осадках Красноводского залива, независимо от их гранулометрического состава, измеряется одинаково низкими величинами, равными —225 *мв* (пелитоморфный ил), —221 и —227 *мв* (песчанистый ил).

В открытой части моря окислительно-восстановительный потенциал выше, чем в заливе, но по направлению от мелководных к глубоководным фациям он понижается. В зоне сублиторали восточного склона медианное значение Eh измеряется величиной —149 *мв*, в области внешнего шельфа —167 *мв*. На западном склоне сохраняется та же закономерность: средние значения Eh составляют, соответственно, —94 *мв* (сублитораль) и —106 *мв* внешний шельф). Понижение окислительно-восстановительного потенциала в сторону открытого моря распространяется и на верхнюю часть материкового склона, где Eh составляет в среднем —167 *мв*.

Вывод о восстановительной среде осадков Южного Каспия подтверждается соотношением между закисными и окисными соединениями железа, причем и эти показатели свидетельствуют о более глубокой восстановленности осадков восточного склона (табл. 1).

Характерно, что во всех случаях восстановительные условия создаются не только в тонкодисперсных осадках типа глинистого ила или пелитоморфного карбонатного ила, но и в осадках песчано-алевритового типа, в том числе в классических карбонатных осадках.

Устойчиво восстановительная среда способствует сохранению органического вещества, причем содержание его может достигать высоких зна-

[1] При характеристиках современных морских осадков (как терригенных, так и карбонатных) мы пользуемся классификацией, предложенной М. В. Кленовой (1948). При содержании в осадке пелитовых частиц менее 5% осадки именуются песками, от 5 до 10% — илистыми песками, от 10 до 30% — песчанистыми илами, от 30 до 50% — глинистыми (пелитоморфными) илами.

ТАБЛИЦА 8

Средние (медианные) значения физико-химических и геохимических параметров осадков Южного Каспия

Склон	Осадки	Количество образцов	Eh, *мв*	pH	Содержание в сухом осадке, %					
					Fe^{2+}	Fe^{3+}	сера			$C_{орг}$
							H_2S	пиритная	сульфатная	
Фации заливов										
	Карбонатные									
Восточный	Ил пелитоморфный	1	—225	10,03	0,69	Нет	0,01	0,59	0,72	3,34
»	Ил песчанистый	1	—211	9,97	0,88	0,02	0,02	0,56	0,88	3,00
	Терригенные									
Западный	Илы и песчанистые илы	9	—156	8,1	1,65	0,07	0,04	0,59	0,70	2,48
Прибрежные мелководные фации										
	Карбонатные									
Восточный	Ил песчанистый	2	—200	9,82	0,66	Нет	0,06	0,34	0,35	0,85
Сублитораль открытой части шельфа										
	Карбонатные									
Восточный	Ил	6	—132	9,19	0,49	0,05	0,01	0,19	0,33	0,60
»	Ил песчанистый	7	—153	8,94	0,50	0,06	0,01	0,22	0,26	0,63
»	Песок илистый	2	—140	9,20	0,52	Нет	0,03	0,21	0,29	0,58
»	Песок ракушечно-оолитовый	2	—	—	0,23	0,12	—	—	—	0,32
	Терригенные									
Западный	Ил глинистый	24	—98	9,08	2,37	0,72	0,04	0,22	0,20	0,67
»	Ил	45	—86	8,95	2,47	0,57	0,05	0,34	0,18	0,80
»	Ил песчанистый	4	—117	9,60	2,65	0,50	0,03	0,12	0,16	0,58
Внешний шельф										
	Карбонатные									
Восточный	Ил пелитоморфный	11	—167	9,46	0,65	0,09	0,03	0,27	0,62	0,94
»	Ил	1	—115	8,76	0,55	0,06	0,01	0,25	0,44	0,58
	Терригенные									
Западный	Ил глинистый	3	—106	8,89	1,95	0,37	0,02	0,43	0,25	0,97
Авандельта Куры										
Западный	Терригенные (Три интервала одной колонки разного литологического состава)	3	+53	8,67	1,63	0,83	0,03	0,16	0,10	0,50
Верхняя часть материкового склона										
	Терригенные									
Западный	Ил глинистый	13	—174	8,90	3,02	0,29	0,24	0,42	0,41	1,75
»	Ил	4	—144	9,25	2,09	0,49	0,03	0,46	0,21	1,49

чений в разнообразных типах осадков: в глинистых и песчано-алевритовых, в терригенных и карбонатных. Для одних и тех же условий верхнего горизонта осадков шельфа распределение органического углерода по литологическим разностям представляется следующим образом (табл. 2).

ТАБЛИЦА 2

Содержание органического углерода в осадках

Тип осадка	Количество образцов	$C_{орг}$ на сухой осадок, %	
		пределы колебаний	медиана
Карбонатные осадки			
Ил пелитоморфный	4	1,02—3,34	1,12
Ил песчанистый	5	0,25—1,33	0,91
Песок илистый	1	—	0,69
Песок ракушечно-оолитовый	2	0,31—0,32	0,32
Терригенные осадки			
Ил глинистый и ил	29	0,44—1,20	0,91
Ил песчанистый	4	0,50—0,78	0,60

Как видно из приведенных данных, медианное содержание органического углерода в карбонатных осадках выше, чем в аналогичных по гранулометрии терригенных осадках. И в том, и в другом случае подтверждается известная статистическая закономерность, выраженная в понижении среднего содержания органического углерода по мере увеличения размеров зерен осадка. Еще большее значение имеют фациальные условия. Наиболее благоприятными в этом отношении являются условия полузамкнутых заливов.

Содержание органического углерода в карбонатных осадках Красноводского залива (3% $C_{орг}$ и более) независимо от их гранулометрического состава в 3—4 раза превышает концентрации органического углерода в осадках открытой части восточного шельфа. В терригенных илах и песчанистых илах мелководных заливов и лагун западного побережья Южного Каспия органического углерода содержится от 1,6 до 6,6%, в среднем 2,5%.

В осадках зоны сублиторали среднее содержание органического углерода равно 0,62%. В сторону открытого моря оно возрастает примерно в 1,5 раза, составляя в осадках внешнего шельфа 0,91%. В осадках материкового склона западной части Южного Каспия наблюдается дальнейшее повышение содержания органического углерода до 1,5—2,2%, что в 2—3 раза превышает концентрацию органического углерода в осадках шельфа.

В итоге можно сказать, что южная часть Каспийского моря, во всяком случае в области склонов, представляет благоприятную среду для накопления органического материала в осадках. Исключение составляют лишь отдельные абразионные участки, подвергающиеся размыву и окислению, а также зона активного влияния дельты р. Куры, где преобладает, очевидно, органический материал аллохтонного происхождения, к тому же претерпевающий вторичное окисление вследствие взмучивания верхних горизонтов осадка.

Среда осадков на таких участках (в районах Гюргяны-море, островов Песчаного и Свиного, авандельты р. Куры и др.) окислительная, в соответствии с чем содержание органического углерода понижено по сравнению с соседними участками аккумуляции осадков.

Качественно органическое вещество осадков в целом характеризуется содержанием отдельных групп компонентов, среди которых преобладают легко гидролизуемые вещества и нерастворимый в органических растворителях остаток. В сумме они составляют до 70—90% от общего содержания органического вещества. Остальная часть последнего состоит из гуминовых веществ и битуминозных компонентов, изучение которых представляет особый интерес для понимания условий накопления и преобразования органического вещества современных морских осадков.

Битуминозные компоненты (битум) извлекались бензолом из предварительно выделенного спирто-бензольного экстракта. Соответственно битум разделялся на две части: бензольную и растворимую только в спирто-бензоле. Извлечение битума велось с декальцированием осадка (извлечение битума А + С). В случае карбонатных осадков битумы А и С экстрагировались последовательно и данные для суммарного битума А + С в этих случаях получены пересчетом.

Общее содержание бензольной и спирто-бензольной частей битума А+С в изученных осадках обоих склонов Южно-Каспийской впадины изменяется в пределах от 0,023 до 0,85%. В зависимости от фаций отложений битум распределяется следующим образом.

Максимальное количество битума найдено в осадках фации заливов. В Красноводском заливе его содержание составляет 0,544% в пелитоморфном иле и 0,421% — в нижележащем слое пылеватого песчанистого ила. В обогащенных органическим веществом терригенных илах заливов западного побережья Южного Каспия содержание битума колеблется от 0,26 до 0,85%. Довольно высоким содержанием битума (0,132 и 0,082%) характеризуются также образцы грубого песчанистого ила, развитого на мелководье у входа в Туркменский залив.

В осадках зоны сублиторали открытой части шельфа содержание битума снижается. На восточном склоне оно составляло в среднем для 16 образцов карбонатных осадков 0,047% при крайних значениях 0,023 и 0,139%. Для 8 образцов терригенных осадков сублиторали западного склона медианное содержание битума несколько выше — 0,059%, при более узких пределах изменений — от 0,028 до 0,080%. Однако по данным, полученным нами ранее (Али-Заде и др., 1964), медианное содержание битумов в осадках сублиторали западного шельфа, вычисленное для большего количества образцов, составляет 0,049; следовательно, практически оно не отличается от величины, приведенной выше для карбонатных осадков.

Далее, по направлению в открытое море наблюдается такая же закономерность, как для органического углерода, — с увеличением глубины бассейна медианное содержание битумов в осадках снова возрастает: в зоне внешнего шельфа (восточное побережье) — до 0,058%, а в области материкового склона — до 0,185%. Наглядное представление об этой закономерности дает ее графическое выражение на фоне соответствующих изменений окислительно-восстановительных условий среды (рис. 1).

Более постоянно содержание битума в пересчете на органическое вещество осадка. В величинах битумного коэффициента[1] оно изменяется в осадках различных фаций от 3 до 8%. По значениям гуминового коэффициента, которые колеблются от 7 до 20%, между осадками обоих склонов также нет существенных различий. Основной отличительной чертой группового состава органического вещества осадков восточного склона является резко повышенное содержание в них легко гидролизуемых компонентов (33—60%), связанных, по-видимому, с карбонатным материалом, и, соответственно, пониженное содержание нерастворимого органического остатка (25—40%).

[1] Битумным коэффициентом принято называть отношение углерода битума к общему органическому углероду, выраженное в процентах. То же отношение, но для углерода гуминовых веществ, называют гуминовым коэффициентом.

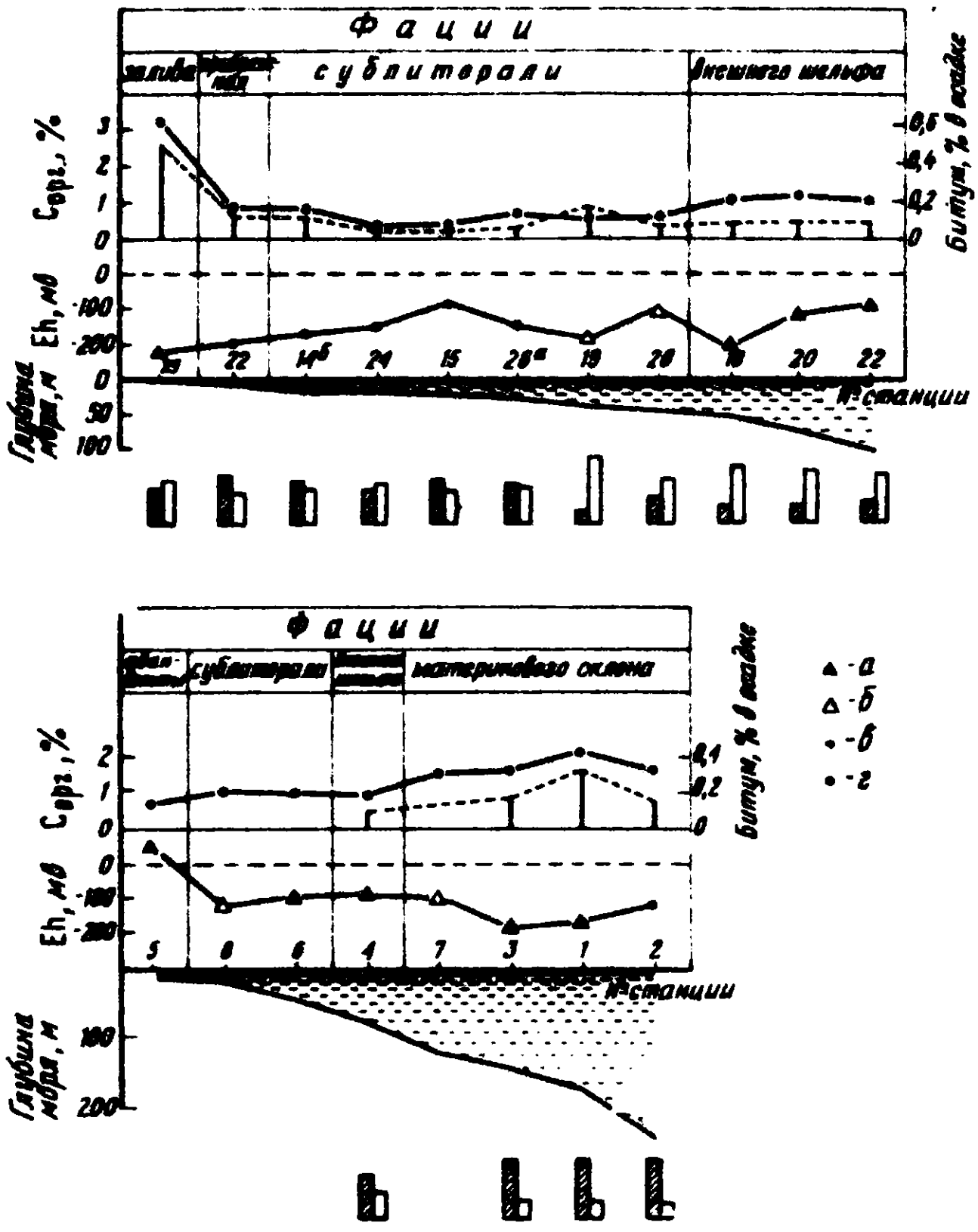


Рис. 1. Изменение Eh, содержания органического углерода (—) и битума (----) в зависимости от глубины моря и фаций отложений

Тип осадка: *а* — ил глинистый; *б* — ил; *в* — ил песчанистый; *г* — песок илистый.
Столбиками показано соотношение между терригенным (слева заштрихован) и карбонатным (справа) материалом в осадке

Битумы осадков обоих склонов характеризуются значительной степенью восстановленности. В составе почти всех выделенных битумов бензольная часть, в которой сконцентрированы более восстановленные компоненты, преобладает над более кислой или спирто-бензольной. Среднее содержание бензольной фракции суммы битумов А + С в карбонатных осадках сублиторали составляет 73,4%, причем в отдельных образцах, в частности в битумах Красноводского залива, оно возрастает до 80—82%. Еще более высоких степеней восстановления с этой точки зрения достигают битумы пелитоморфных карбонатных осадков внешнего шельфа и битумы терригенных осадков материкового склона, содержащие 80—90% бензольной части. По мере захоронения осадков доля восстановленной бензольной фракции обычно возрастает.

Для характеристики преобразования битума еще более показательно изменение элементарного состава его бензольной части.

В табл. 3 и на рис. 2 приведены примеры изменения элементарного состава битумов карбонатных осадков восточного склона по разрезу колонок. На основании этих данных можно говорить об увеличении содержания углерода и водорода битума А с глубиной, т. е. об явных при-

ТАБЛИЦА 3

Изменение элементарного состава битумов карбонатных осадков по разрезу колонок

Станция	Интервал колонки, *см*	Тип осадка	Нерастворимый остаток, %	Eh, *мв*	Элементарный состав, %				С/Н
					С	Н	S	О+N	
Битум А									
25	0—25	Ил пелитоморфный	44,7	−225	63,97	9,25	7,42	19,36	6,9
	25—45	Ил песчанистый	43,6	−211	69,92	10,13	2,89	17,06	6,9
27	0—10	Ил песчанистый	62,5	−200	69,71	9,86	7,10	13,44	7,1
	10—20	Песок илистый	43,8	−199	76,82	11,32	2,40	9,46	6,8
28	5—10	Ил	38,8	−89	74,13	10,63	2,42	12,82	6,9
	25—43	То же	46,6	−29	77,68	11,44	1,36	9,52	6,9
20	0—20	Ил пелитоморфный	25,1	−97	72,32	10,27	2,56	14,85	7,0
	20—65	Ил пелитоморфный, переходящий в ил	35,9	−62, −115	75,59	11,05	1,07	12,32	6,8
Битум С									
25	0—25	Ил пелитоморфный	44,7	−225	65,49	9,16	2,65	22,70	7,1
	25—45	Ил песчанистый	43,6	−211	68,92	10,02	2,01	19,15	6,9
18	0—20		21,4	−190	71,37	10,47	1,11	17,05	6,8
	20—40	Ил пелитоморфный	20,8	−39	69,39	10,39	2,06	18,16	6,7
	40—60		17,3	−185	70,59	10,66	2,27	16,48	6,6
	60—86		17,6	−189	72,34	11,17	1,45	14,04	6,5

знаках восстановления битума по мере превращения органического вещества осадков.

Признаки восстановления битумов наблюдаются здесь в осадках разных фаций шельфа: в заливе и на прибрежном мелководье, в зонах сублиторали и внешнего шельфа,— причем они не связаны с изменениями литологического состава осадков, поскольку в одних случаях дисперсность осадков возрастает к низу колонки, в других — уменьшается.

Путем пересчета результатов элементарного анализа битума А и битума С получены данные, характеризующие элементарный состав суммарного битума А + С. Эти данные были сопоставлены с элементарным составом битумов А + С осадков западного склона. Обнаружилось, что битумы отдельных образцов фации сублиторали западного шельфа содержат больше углерода, чем битумы осадков восточного шельфа. Вместе с тем они отличаются меньшим содержанием водорода. Аналогичные данные недавно получены нами при анализе битумов, выделенных из осадков района Булла-Море (профиль IV). По-видимому, можно говорить не о повышенной восстановленности битумов этих осадков по сравнению с битумами осадков восточного склона, а о различном составе присутствующих в них соединений, в том числе углеводородов, что подтверждается, как видно будет из дальнейшего, исследованием компонентного состава битумов и анализов их масляной фракции.

Мы располагаем данными определения компонентного состава битумов трех колонок пелитоморфного ила, взятых на разных глубинах в области внешнего шельфа и отдельных образцов осадков других фаций восточного и западного склонов: сублиторали, заливов и материкового склона (табл. 4).

Среди карбонатных осадков самым высоким содержанием восстановленных фракций битума — масел и бензольных смол — отличается пелитоморфный карбонатный ил Красноводского залива (интервал 0—25 *см*).

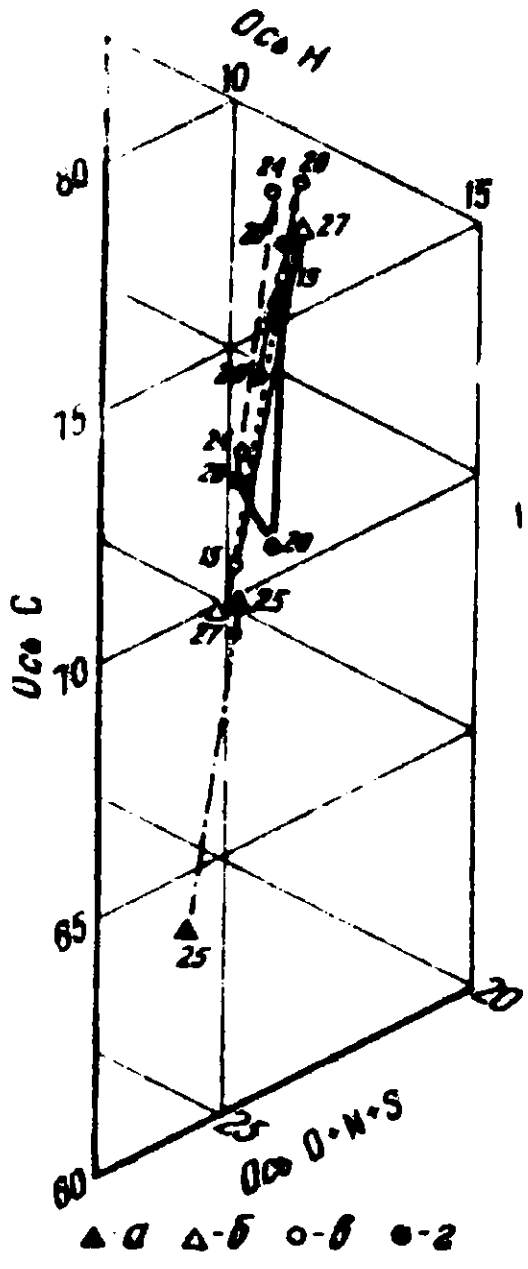


Рис. 2. Изменение элементарного состава бензольной части битума А по вертикали колонок (начало стрелок совмещено с верхним горизонтом, острие — с более глубоким; цифрами отмечены номера станций)
Трехкомпонентная диаграмма: верхний угол треугольника отвечает 100%-ному содержанию углерода, правый — 100%-ному содержанию водорода, нижний — 100%-ному содержанию суммы кислорода, азота и серы.
а — фации залива; *б* — прибрежного мелководья; *в* — сублиторали; *г* — внешнего шельфа

Сумма масел и бензольных смол составляет в данном случае 31,6%. В нижнем горизонте, представленном песчанистым илом (интервал 25—45 *см*), содержание этих фракций снижается до 21,7%.

Аналогичная картина наблюдается в двух колонках пелитоморфного ила (ст. 18, 22), однако в этих колонках, длина которых больше, вслед за понижением содержания масел или суммы масел и бензольных смол от самого верхнего к смежному горизонту, находящемуся непосредственно под предыдущим, отмечается увеличение содержания этих фракций по направлению к низу колонки. В результате этого нижние интервалы колонок оказываются даже более восстановленными, чем верхний горизонт.

Во всех этих случаях повышенное содержание восстановленных компонентов битума в верхнем (придонном) слое осадка связано с диатомовой природой исходного органического материала. На примере ст. 22 можно было видеть, как ниже по разрезу роль диатомовых в образовании исходного органического материала уменьшается, соответственно и битумы частично лишаются своих более восстановленных компонентов. Однако при достаточной глубине отбора осадков в нижних горизонтах таких колонок снова появляются отчетливые признаки восстановленных битумов в результате явлений их преобразования и новообразования.

Устойчивое восстановление битума по всему разрезу наблюдалось в колонке на ст. 20, несмотря на то, что от верхней к нижней части разреза пелитоморфный ил переходит в более грубозернистый ил.

Битумы терригенных осадков небольшого участка западного шельфа, расположенного между о-вом Булла и районом Булла-Море (профиль IV), представляются по компонентному составу более восстановленными, чем битумы карбонатных осадков восточного шельфа. Аналогичные данные для единичных образцов осадков сублиторали западного шельфа сообщались и раньше (Накопление и преобразование..., 1956). Однако по внешнему виду фракции битумов карбонатных и терригенных осадков явно отличаются друг от друга. Масла и бензольные смолы карбонатных осадков более подвижны, причем смолы по цвету и консистенции напоминают масла. И эти наблюдения снова подтверждают высказанное выше предположение о разном составе фракций битумов карбонатных и терригенных осадков.

Но при переходе в область материкового склона той же западной части бассейна (ст. 3, интервал 30—60 *см*) эти различия сглаживаются: несмотря на резко восстановительные условия и повышенное общее содержание битума, содержание масел и бензольных смол здесь не выше, чем в осадках восточного склона.

ТАБЛИЦА 4

Компонентный состав (%) бензольной части битумов А + С

Станция	Интервал колонки, см	Бензольная часть битума в осадке, %	Масла	Бензольные смолы	Спирто-бензольные смолы	Асфальтены	Асфальтогеновые кислоты
			Восточный склон				
25	0—25	0,388	20,6	10,3	27,3	15,8	26,0
	25—45	0,312	15,1	6,6	39,6	16,3	22,4
26а	0—15	0,040	11,7	10,6	48,3	17,9	11,5
146	0—10	0,064	13,2	4,9	53,2	16,5	12,2
	10—40	0,029	12,1	5,2	53,3	6,0	23,4
15	0—10	0,033	13,8	1,6	50,0	1,8	32,8
	10—22	0,023	11,8	6,2	54,7	0,5	26,8
18	0—20	0,068	11,7	1,3	51,0	10,0	26,0
	20—40	0,048	10,1	1,5	50,4	9,0	29,0
	40—60	0,043	10,7	4,5	47,8	7,4	29,6
	60—86	0,041	11,3	3,5	49,9	7,6	27,7
20	0—20	0,069	12,8	4,3	43,3	13,5	26,1
	20—40	0,038	15,4	3,7	46,3	14,6	20,0
	40—65	0,036	17,0	3,9	47,3	21,1	29,7
22	0—20	0,066	5,9	7,2	41,3	45,6	
	20—40	0,086	4,6	8,9	29,7	56,8	
	60—80	0,064	6,7	19,5	22,3	51,5	
	80—110	0,058	8,0	25,1	17,5	49,4	
			Западный склон				
3	30—60	0,153	15,3	7,0	42,2	9,2	26,4
			Профиль IV				
Точки на профиле							
1 + 2		0,027	29,4	16,0	35,8	2,4	16,4
3		0,063	31,9	2,7	41,7	2,3	21,4
6	0—30	0,033	39,3	8,3	35,6	3,3	13,5
8		0,062	25,7	12,9	32,5	7,6	21,3
10		0,039	30,7	16,4	24,1	2,3	26,5
13		0,077	33,4	9,3	34,0	8,3	15,0
16		0,062	36,0	1,5	32,2	21,4	8,9

Для выделения углеводородов масляные фракции битумов трех колонок осадков (ст. 25, 146, 20) были подвергнуты омылению с последующим хроматографированием неомыляемых продуктов на колонке, заполненной силикагелем.

Как видно из данных, приведенных в табл. 5, масла битумов карбонатных осадков на 40—60% состоят из углеводородов (лишь в двух образцах это содержание снижено до 34—28%). В связи с этим, несмотря на относительно пониженное содержание масляной фракции в битумах, содержание углеводородов в них, а также в органическом веществе и в осадке оценивается величинами такого же порядка, как в терригенных отложениях. При этом в колонках илов со ст. 20 и 22 намечается явная тенденция к накоплению углеводородов в битуме и органическом веществе по мере их преобразования в устойчиво восстановительных условиях.

Привлекает также внимание высокое содержание углеводородов в осадках Красноводского залива, тем более что оно связано не только с большим количеством органического материала в этих осадках, что

ТАБЛИЦА 5

Состав различных органических компонентов осадков Южного Каспия, %

Станция	Глубина моря, м	Интервал колонки, см	Тип осадка	Состав масел			Содержание углеводородов				
				нейтральные продукты	кислоты	низшие спирты	нейтральные продукты	масла	битумы	органическое вещество	осадок
Карбонатные осадки восточного склона											
25	6	0,25	Ил пелитоморфный	74,7	11,7	13,6	67,6	50,5	10,6	0,78	0,0388
		25—45	Ил песчанистый	92,9	3,3	3,8	65,7	61,0	9,1	0,67	0,0285
146	14	0—10	То же	90,6	6,4	3,0	59,4	53,6	7,1	—	0,0045
		10—30	Ил	72,9	7,5	19,6	38,5	27,8	3,4	—	0,0010
20	65	0—20	Ил пелитоморфный	74,4	12,4	13,2	53,3	39,8	5,2	0,23	0,0036
		20—40	То же	70,6	15,7	14,3	48,2	33,7	5,2	0,23	0,0020
		40—65	Ил	72,9	17,5	9,6	58,0	42,4	5,2	0,34	0,0026
22	93	0—20	Ил пелитоморфный	—	—	—	—	46,2 *	2,9	0,11	0,0019
		80—110	То же	—	—	—	—	46,2 *	4,0	0,15	0,0023
Терригенные осадки одной из лагун западного побережья **											
Образец 18	0,3	10—20	Ил глинистый	51,6	38,6	9,8	75,2	38,8	7,2	0,35	0,0110
19			Ил песчанистый	53,1	37,4	9,5	69,7	37,0	6,7	0,21	0,0100

* Анализ углеводородов ст. 22 производился в Битумной лаборатории ВНИГНИ без омыления масел.

** По аналитическим данным А. И. Горской (Накопление и преобразование..., 1956), приведено для сравнения.

вполне естественно, но и с повышенной концентрацией углеводородов в самих битумах, следовательно, с высокой степенью восстановленности последних.

Таким образом, карбонатные осадки восточного склона Южного Каспия представляются достаточно благоприятной средой для накопления и восстановления битумов вплоть до образования углеводородов. Судя по содержанию последних, а также по данным элементарного и компонентного состава, битумы карбонатных осадков восточного шельфа в сравнении с битумами терригенных отложений достигают, при прочих равных условиях, тех же, если даже не более высоких, ступеней восстановления.

Наши представления о восстановлении битумов современных осадков расширяются в связи с обнаружением низкомолекулярных углеводородов в газовой фазе, присутствие которых в каспийских осадках доказывается рядом исследований, проведенных институтами ВНИГНИ и АзНИИДН (Малышек и др., 1962; Вебер, Туркельтауб, 1965). Как показали специальные опыты, образование газообразных гомологов метана (этана, пропана, бутана) на стадии седиментации связано с биогенными процессами, протекающими при активном участии всего микробиоценоза осадков (Бокова, 1959; Малышек и др., 1962).

Процессы образования углеводородов твердой и газовой фаз осадков взаимно связаны и зависят от фациальных и физико-химических условий накопления и диагенеза осадков. Бассейн седиментации Южного Каспия является в этом отношении весьма благоприятной областью. Осадки не только терригенные, но и карбонатные, отложения различных фаций

(от лагунных до глубоководных) и различного гранулометрического состава в подавляющем большинстве случаев характеризуются восстановительной средой, способствующей процессу генерации углеводородов. Различия фаций отложения проявляются здесь скорее лишь с количественной стороны вопроса. По имеющимся данным, из числа изученных фаций повышенное содержание углеводородов более свойственно фациям лагун и полузамкнутых заливов и мелководным фациям шельфа. Лишь условия литорали, а также осадков, выведенных выше уровня моря и подвергающихся субаэральному выветриванию, явно противопоказаны образованию углеводородов.

Изучение кернов морских скважин, пробуренных в области мелководных фаций шельфа Южно-Каспийской впадины, свидетельствует о сохранении восстановительной среды осадка на определенных интервалах разреза более глубоких горизонтов отложений современного и древнего Каспия и, соответственно, о продолжающемся процессе восстановления органического вещества осадков и на последующих стадиях их диагенеза. Процесс этот носит циклический характер.

Задачей дальнейших исследований является более широкое изучение современных осадков разных фаций Южного и Среднего Каспия, включая фации глубоководной части бассейна, осадки которых оказались резко восстановленными. Помимо этого предусматривается изучение процессов преобразования органического вещества на стадиях позднего диагенеза, причем особое внимание должно быть уделено четвертичным карбонатным отложениям восточного склона Каспийского моря.

ЛИТЕРАТУРА

Али-Заде А. А., Ахмедов Г. А., Шойхет П. А. 1964. Геохимия органического вещества современных отложений Южного Каспия.— Межд. геол. конгресс, XXII сессия, доклады советских геологов. М., «Наука».

Бруевич С. В. 1946. Карбонаты в осадках Каспийского моря.— Докл. АН СССР, т 54, № 2.

Бруевич С. В. 1948. Изменение климата и уровня Каспийского моря за последние тысячелетия по химическим данным.— Труды ГОИН, вып. 4 (16).

Бокова Е. Н. 1959. Образование тяжелых газообразных углеводородов при анаэробном разложении органических веществ.— Геология нефти и газа, № 8

Вебер В. В., Турнельтауб Н. М. 1965. Образование газообразных углеводородов в зависимости от фаций отложений.— Геология нефти и газа, № 8.

Кленова М. В. 1948. Геология моря. М., Учпедгиз.

Кленова М. В., Соловьев В. Ф., Арутюнова Н. М., Попов П. Г., Ястребова Л. А., Багурин В. П., Копылова Е. К. 1956. Современные осадки Каспийского моря. М., Изд-во АН СССР.

Кленова М. В., Соловьев В. Ф., Алексина П. А., Вихренко Н. М., Кулакова Л. С., Маев Е. Г., Рихтер В. Г., Скорнякова Н. С. 1962. Геологическое строение подводного склона Каспийского моря. М., Изд-во АН СССР.

Малышев В. Т., Шойхет П. А., Гасанов М. В., Шальмиев Ш. Х. 1962. О биогенном образовании высших газообразных углеводородов в донных осадках.— Изв. АН Азерб.ССР, серия геол.-геогр., № 1.

Накопление и преобразование органического вещества в современных морских осадках. 1956.— Сб статей под ред. проф. М. Ф Мирчинк. М., Гостоптехиздат.

Страхов Н. М. 1950. К познанию закономерностей и механизма морской седиментации. II Каспийское море Изв. АН СССР, серия геол., № 1.

В. Н. ФЛОРОВСКАЯ, Ю. Н. ГУРСКИЙ

ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ГЛУБОКОВОДНЫХ ОСАДКОВ ЧЕРНОГО МОРЯ

МГУ

Повышенное содержание органического вещества в некоторых глубоководных черноморских илах привлекало внимание еще первых исследователей Черного моря (Андрусов, 1890; Архангельский, 1926; Архангельский, Страхов, 1938). Особенно интересным оказался так называемый черный ил древнечерноморских отложений, содержащий значительные количества органического углерода (от 8,65 до 20,32%), по данным Н. М. Страхова (1954). Эта особенность глубоководных черноморских осадков, а также ряд текстурных и литологических признаков делают их похожими на некоторые осадочные породы, образовавшиеся в геосинклинальных областях, которые отличаются повышенным содержанием органического вещества и в ряде случаев переходят в горючие сланцы. Такое подобие доказывалось академиком А. Д. Архангельским для миоценовых и олигоценовых отложений Северного Кавказа, а Помпецким, Лангом, Шнейдерхеном для пермских отложений Германии (Архангельский, 1927). Ту же мысль высказывает Н. М. Страхов (1962), утверждающий, что черный ил является „не чем иным, как субфоссильным горючесланцевым горизонтом". Однако эти аналогии основывались главным образом на общей литологической характеристике осадков и определениях в них органического углерода.

В связи с проблемой происхождения нефти изучение органического вещества в морских осадках привлекло внимание широкого круга исследователей. Так, К. Ф. Родионова (1951) на основе закономерностей химического превращения основных составных частей отмирающих организмов (жиров, белков, углеводов) выяснила значение фациальных условий для нефтеобразования на примере осадков Черного моря. Группа ученых ВНИГНИ и ВНИГРИ во главе с В. В. Вебером и А. И. Горской (К познанию современных аналогов..., 1950; Накопление и преобразование..., 1956) исследовала процессы накопления и преобразования органического вещества в осадках Каспийского и Черного морей.

Однако эти работы проводились в основном в прибрежной и шельфовой зоне Черного моря и лишь изредка выходили в область континентального склона и центральной котловины. Данные, характеризующие геологические особенности района отложения осадков, при этом учитывались мало. Для глубоководных черноморских отложений на основе ранее проведенных исследований достаточно подробно выяснено лишь количественное распределение органического углерода (Архангельский, Страхов, 1938; Страхов, 1962; Коченов и др., 1965).

Нами проведено изучение состава и распределения органического вещества в глубоководных осадках Черного моря, собранных в экспедициях на судах «Академик С. Вавилов» и «Московский университет» в 1963 и 1964 гг. Изучено 25 колонок донных отложений из центральной и северной частей Черного моря, взятых в пределах континентального склона и собственно Черноморской впадины (рис. 1, *а*). Группа колонок была отобрана на участках, где сейсмическими и магнитометрическими

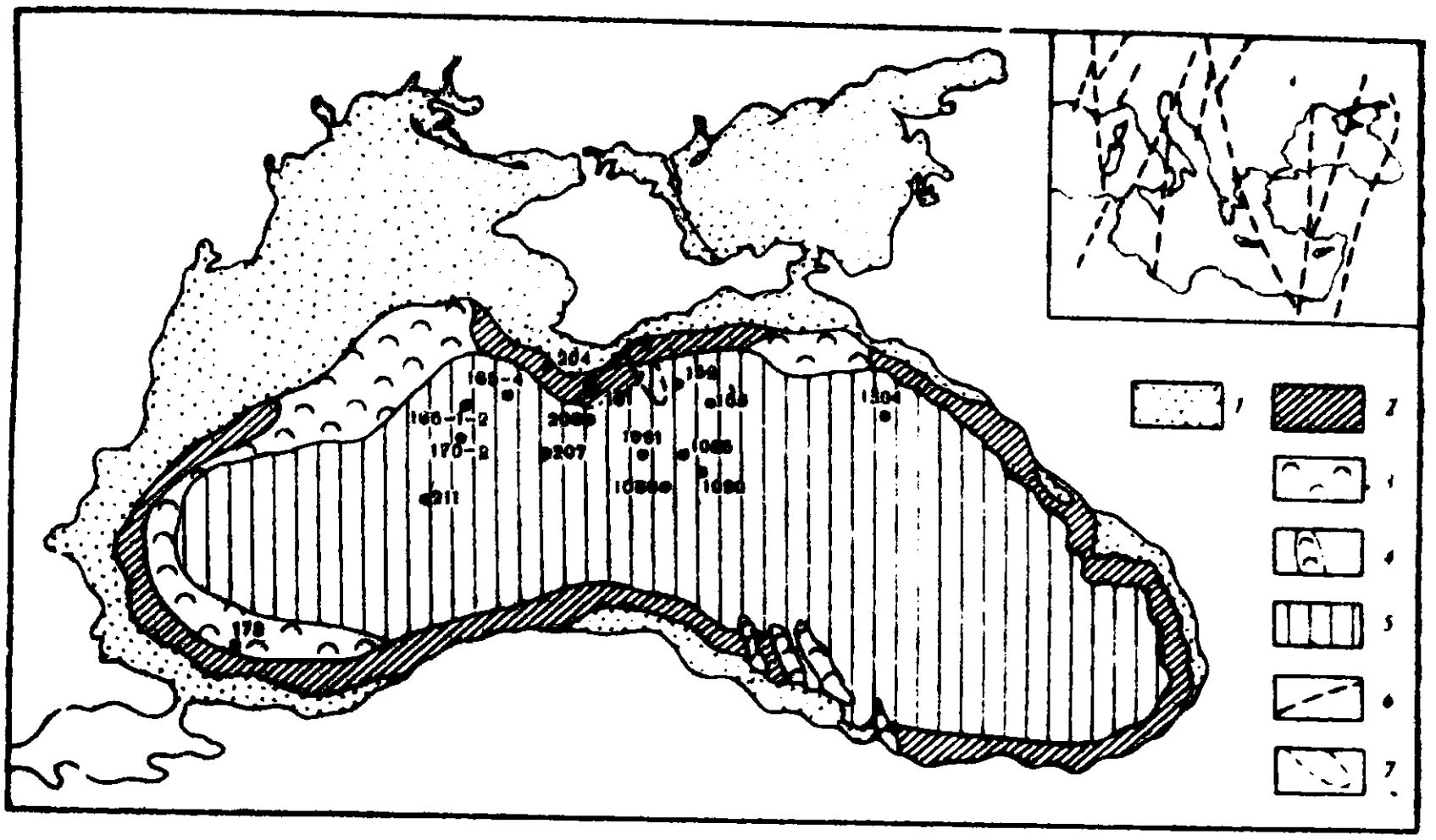


Рис. 1. Расположение станций, элементы морфологии дна Черного моря (по О. К. Леонтьеву) и зоны предполагаемых глубинных нарушений

1 — материковая отмель; *2* — крутые уступы материкового склона; *3* — наклонная равнина материкового склона; *4* — подводные хребты; *5* — глубоководная равнина центральной впадины; *6* — разломы; *7* — зоны предполагаемого развития глубинных нарушений и разломов. На врезке — меридиональные разломы в районе Средиземного и Черного морей (по В. Е. Хаину)

исследованиями, проводившимися на тех же судах сотрудниками ИОАН, МГУ и ААНИИ, в экспедициях последних лет выявлено наличие зон повышенной тектонической активности, зон предполагаемого развития глубинных нарушений и разломов (Миндели и др., 1965), одна из которых протягивается к юго-юго-востоку от горы Аю-Даг. В море она прослежена на несколько десятков миль и имеет продолжение на суше (Лебедев, Болюбах, 1964). Теоретически здесь предполагается разлом (рис. 1), пересекающий все Черное море в субмеридиональном направлении (Хаин, 1964).

Исследованные осадки представлены тремя стратиграфическими горизонтами: 1) собственно черноморским; 2) древнечерноморским; 3) новоэвксинским с фауной каспийского типа. Первый сложен слабоизвестковым глинистым илом, однородным и микрослоистым с рядом переходных разностей к известково-глинистому илу; второй — помимо слабоизвесткового глинистого ила включает тонкослоистые осадки с чередующимися глинистыми и сапропелевыми слоями, именуемые микрослоистой глиной и черным илом; последний представлен довольно однородной, светло-серой, сильно известковистой глиной с обычной примесью гидротроилита и пирита (Страхов, 1954).

При помощи ЛЮМ-1 все отобранные образцы были просмотрены под ультрафиолетовыми лучами и подвергнуты капельно-люминесцентному анализу (Флоровская, 1957). На основе такой предварительной характеристики состава и распределения органического вещества были выбраны 14 наиболее представительных колонок донных отложений. Во время дальнейших исследований были выполнены эталонно-люминесцентные и капиллярно-люминесцентные анализы, определено содержание гуминовых веществ в большинстве колонок и найдены величины органического углерода (по Кнопу) для наиболее характерных горизонтов. Кроме того, было проведено выборочное изучение органического вещества, включавшее весовые определения битумов, с предварительной экстракцией их

хлороформом и спирто-бензолом в аппаратах Сокслета; элементарный и компонентный анализы; инфракрасную и люминесцентную спектроскопию; изучение под микроскопом в шлифах; определение урана, связанного с битуминозным веществом.

Для сравнения черноморских осадков с осадками других морей была изучена одна колонка[1] из Средиземного моря, взятая на ст. 360 (33° с. ш. и 16°5, в. д.). Глубоководные глинистые и алевритово-глинистые средиземноморские илы, в противоположность осадкам Черного моря, обычно окислены и окрашены в светлые желтовато-коричневые тона. Они отличаются большей плотностью, повышенной вязкостью и пластичностью. Средиземноморские илы более известковисты (до 60—70% $CaCO_3$), но обеднены по сравнению с черноморским органическим углеродом (обычно 0,4 — 0,8% $C_{орг}$) (Коченов и др., 1965).

Изучение органического вещества в глубоководных осадках Черного моря показало, что оно изменяется как по составу входящих в него групп соединений, так и по характеру их распределения в толще донных отложений (табл. 1).

Наибольшее количество органического вещества встречается в обогащенных сапропелем прослоях черного ила и микрослоистой глины древнечерноморских отложений. В них, как правило, наблюдаются максимальные содержания битумоидов (до 6,5%), гуминовых веществ (до 11%) и органического углерода (до 22,5%). Наименьшие содержания тех же компонентов отмечаются в новоэвксинских глинах и однородном глинистом иле современных и древнечерноморских отложений (Флоровская, Гурский, 1966). Отчетливо выделяются две группы колонок: а) колонки с резкими колебаниями в содержании органического вещества и б) колонки с более плавным его распределением, как правило, те, в которых отсутствуют древнечерноморские отложения (табл. 1).

Последовательное использование двух растворителей при эталонно-люминесцентном анализе позволило выделить две части битумоида — хлороформенную и спирто-бензольную, более кислую. В колонках первой группы на фоне обычного преобладания спирто-бензольного битумоида в пределах максимальных концентраций наблюдается относительное обогащение хлороформенным битумоидом. В отдельных случаях он начинает преобладать и по абсолютной величине. Это свидетельствует о возрастающей роли в осадке, обогащенном органическим веществом, восстановительных процессов. В колонках второй группы в областях максимальных концентраций (если таковые выявляются) соотношения между хлороформенным и спирто-бензольным битумоидом почти не меняются и окисленная часть превышает восстановленную в 10—20 раз. По качественному составу максимумы концентраций в пределах колонок первой группы отвечают смолисто-асфальтеновому типу битумоида, а максимумы колонок второй группы, если таковые в них выражены, представлены осмоленным и средним типами. По характеру веера битумоиды всех перечисленных типов обнаруживают сходство с нефтью.

Обобщая результаты капиллярно-люминесцентного анализа, можно выявить связь люминесцентно-капиллярных характеристик, отвечающих определенным типам битумов, с литологическими разностями осадков. Сапропелевый материал характеризуется темно-коричневыми, красно-коричневыми и черно-коричневыми цветами люминесценции, что соответствует смолисто-асфальтеновому типу битума. Карбонатный материал обладает зеленовато-коричневыми, черно-коричневыми, черно-зелеными цветами люминесценции и тоже относится к смолисто-асфальтеновому битуму. На краях зон капиллярных вытяжек сапропелевых и карбонатных образцов иногда видны красные оторочки за счет свечения

[1] Пробы из колонки представлены К. М. Шимкусом.

Состав органического вещества глубоководных осадков Черного моря (в % к исходной породе)

Интервал колонки, см	Тип осадка	$C_{орг}$	Фракция битуминозного вещества		Гуминовые вещества
			хлороформенная	спирто-бензольная	
Колонки первой группы					
Станция 170-2					
0—14,5	Глинисто-известковый ил	2,41	0,156	0,626	3,13
14,5—15,5	Однородный глинистый ил	—	0,005	0,08	—
15,5—26	Глинисто-известковый ил	—	0,02	0,235	—
26—28	Однородный глинистый ил	—	0,156	0,626	—
28—41	Микрослоистая глина	5,83	0,156	0,25	—
41—57	Черный ил	9,53	1,56	0,60	—
57—61	Микрослоистая глина	—	0,08	0,47	—
61—90	Новоэвксинская серая глина	2,25	0,05	0,02	—
90—128	Новоэвксинская серая глина с гидротроилитом и примесью алеврита	2,29	0,002	0,015	—
128—162	То же	—	0,002	0,02	0,14
162—205	» »	1,98	0,002	0,02	0,22
Станция 208					
0—15	Однородный глинистый ил	1,36	0,005	0,469	0,98
19—30	Глинисто-известковый ил	—	0,01	0,626	1,68
30—37	Однородный глинистый ил	—	0,004	0,118	1,63
40—50	Микрослоистая глина	—	0,01	0,469	2,10
50—86 *	Однородный глинистый ил	1,01	0,005	0,156	0,39
55—76	Микрослоистая глина	2,26	0,015	0,626	2,40
86—105	Микрослоистая глина с ракушечным детритусом	—	0,02	0,938	1,50
105—109	Микрослоистая глина	3,21	0,04	1,87	2,07
109—113	То же, с ракушечным детритусом	3,91	0,08	1,25	1,68
115—127	То же, с линзами глинистого ила	—	0,01	0,938	1,42
129—132	Однородный глинистый ил	—	0,007	0,156	0,41
132—143	Микрослоистая глина	—	0,118	1,25	3,15
143—157	Однородный глинистый ил	—	0,015	0,313	—
157—160	Микрослоистая глина	—	0,626	1,25	2,68
163—177	То же	5,28	0,313	1,25	0,30
Станция 1090					
3—20	Глинисто-известковый ил	1,06	0,01	0,156	Следы
27—32	Микрослоистая глина с примесью алеврита	—	0,234	0,313	0,37
32—47	Микрослоистая глина	2,75	0,313	0,626	1,32
49—85	Однородный глинистый ил	—	0,01	0,313	Следы
85—86	Черный ил	—	0,235	1,25	—
86—140	Однородный глинистый ил	—	0,005	0,08	0,0
140—150	Глина зеленоватая, мягкая	—	0,02	0,313	Следы
150—165	Черный ил	10,08	0,938	1,25	5,67
170—210	Серая глина	—	0,004	0,04	Следы
210—225	Алеврит темно-серый	—	0,001	0,01	—
225—245	Глина темная, питистая	—	0,004	0,156	—
245—273	Глина зеленовато-серая	—	0,004	0,08	—
282—293	Глина темно-серая	—	0,005	0,08	Следы

ТАБЛИЦА 1 (продолжение)

Интервал колонки, см	Тип осадка	$C_{орг}$	Фракции битуминозного вещества		Гуминовые вещества
			хлороформенная	спирто-бензольная	
Станция 159					
0—10	Однородный глинистый ил	0,90	0,01	0,156	0,48
16—46	Переслаивание однородного и микрослоистого ила	—	0,01	0,156	—
26—61 •	Однородный глинистый ил	1,05	0,01	0,313	0,60
34—64 •	Известково-глинистый микрослоистый ил	—	0,01	0,626	1,60
65—75	То же	—	0,02	0,313	—
75—124	Однородный глинистый ил	—	0,01	0,313	Следы
125—135	Глинисто-известковый ил	—	0,007	0,156	0,22
141—160	То же	—	0,01	0,156	—
160—173	» »	—	0,01	0,234	Следы
Колонки второй группы					
Станция 165-4					
0—5	Однородный глинистый ил	—	0,005	0,2	—
5—9	Глинисто-известковый ил	—	0,01	0,313	—
9—14	То же	2,45	0,02	0,313	—
14—27	» »	—	0,02	0,313	—
27—43	Новозависшая серая глина с примесью алеврита	0,52	0,002	0,08	—
43—71	То же	—	0,002	0,04	—
71—110	» »	0,44	0,005	0,04	—
110—161	» »	—	0,001	0,04	—
165—203	» »	—	0,001	0,06	—
Станция 173					
0—10	Глинистый ил, полужидкий, с гидротроилитом	3,38	0,01	0,08	0,41
10—30	То же	—	0,007	0,118	0,69
30—65	Глинистый ил с гидротроилитом	0,77	0,002	0,118	0,38
65—113	Глинистый ил с гидротроилитом	—	0,002	0,113	0,48
113—165	То же	0,86	0,002	0,118	0,74
165—182	» »	—	0,002	0,118	0,80
182—196	» »	0,27	0,001	0,01	0,19
Станция 204					
0—12	Глинисто-известковый ил	1,19	0,005	0,156	0,40
12—20	Микрослоистая глина	—	0,005	0,156	0,82
20—35	То же	1,08	0,005	0,156	0,77
35—90	» »	—	0,005	0,234	0,80
90—120	» »	1,15	0,005	0,234	0,84
120—146	» »	—	0,005	0,156	0,55
146—157	» »	1,26	0,005	0,234	1,14
Станция 156					
0—2	Глинисто-известковый ил с ракушечником	1,57	0,02	0,47	0,36
2—10	Глина серая с гидротроилитом	—	0,002	0,04	0,0
13—22	Глина серая с гидротроилитом, с линзами алеврита	—	0,001	0,005	—
24—47	То же	—	0,002	0,02	0,0
47—55	» »	—	0,002	0,01	—

ТАБЛИЦА 1 (окончание)

Интервал колонки, см	Тип осадка	$C_{орг}$	Фракция битуминозного вещества		Гуминовые вещества
			хлороформенная	спиртобензольная	
65—73	Глинистый ил с гидротроилитом	—	0,002	0,02	—
73—79	Алеврит темно-серый с гидротроилитом и пиритом	—	0,002	0,02	—
79—103	Однородный глинистый ил	—	0,001	0,01	Следы
103—113	То же, с линзами алеврита	—	0,001	0,02	—
113—131	Однородный глинистый ил	0,44	0,006	0,01	Следы
	Станция 161				
0—20	Глинисто-известковый ил	1,36	0,02	0,47	0,40
20—39	Однородный и микрослоистый глинистый ил	—	0,03	0,626	0,48
39—47	Глинистый ил с гидротроилитом	—	0,005	0,80	—
47—80	Глинистый ил с гидротроилитом, с прослоями пирита	0,53	0,007	0,04	0,24
80—133	То же	—	0,005	0,08	—
133—156	» »	—	0,002	0,02	Следы
156—183	» »	—	0,002	0,02	0,0
	Станция 1304				
0—7	Глинистый ил	3,96	0,02	0,08	—
7—15	Глинисто-известковый ил	—	0,04	0,156	—
15—100	Общая проба — однородный и микрослоистый глинистый ил	—	0,02	0,06	—
15—100	Прослои известково-глинистого ила	5,54	0,08	0,313	—
15—100	Прослои однородного глинистого ила	3,39	0,007	0,06	—
100—340	Общая проба ила	—	0,02	0,06	—
100—340	Микрослоистая глина	6,60	0,02	0,235	—
100—340	Однородный глинистый ил	—	0,02	0,08	—
	Станция 360 (Средиземное море)				
0—7	Карбонатный глинистый ил, окислительная зона	0,2	0,001	0,004	0,0
12—14	То же	—	0,000	0,005	—
14—18	» »	—	0,000	0,002	0,0
18—23	Карбонатный ил, восстановительная зона	1,9	0,002	0,04	1,85
23—29	То же	0,5	0,05	0,02	0,0
29—35	» »	0,5	0,002	0,01	—
99—105	» »	—	0,000	0,005	—
161—167	» »	0,3	0,002	0,002	0,0
186—192	» »	—	0,000	0,005	—
203—208	» »	1,6	0,007	0,08	2,05
208—214	» »	2,4	0,005	0,12	1,50
214—219	» »	1,7	0,004	0,234	Следы
219—222	» »	0,3	0,000	0,005	0,0
222—230	» »	0,3	0,000	0,002	0,0

* Объединенная проба из нескольких одинаковых прослоев.

хлорофилла. Однородный слабоизвестковый глинистый ил имеет желтые, светло-желтые цвета люминесценции и соответствует маслянистому битуму. Глинисто-известковый микрослоистый ил и известково-глинистый ил дают желто-оранжевые, оранжево-коричневые и светло-коричневые цвета люминесценции, т. е. содержат осмоленный и средний типы битума. Новоэвксинская глина имеет обычно голубые и беловато-желтые цвета, которые отвечают маслянистому битуму. В тех случаях, когда эта глина бывает сильно карбонатной, примесь известкового материала обусловливает наложение на голубые зоны полос оранжевого и светло-коричневого цвета, что соответствует осмоленному и среднему типам битума.

Сопоставление отдельных колонок по степени битуминозности и соотношению хлороформенного и спирто-бензольного битумоидов показывает (табл. 2), что повышенные концентрации приурочены к центральной

ТАБЛИЦА 2

Состав битуминозного вещества (% фракции к исходной породе) верхних слоев осадков

Станция	Интервал колонки, см	Фракция		$A+Б$	$\frac{A}{Б}$
		хлороформенная (A)	спирто-бензольная ($Б$)		
156	0—2	0,02	0,47	0,49	23,5
159	0—10	0,01	0,156	0,166	15,6
161	0—20	0,02	0,47	0,49	23,5
165-1	4—20	0,008	0,313	0,321	41,7
165-4	0—5	0,005	0,2	0,205	40,0
170-2	0—14,5	0,156	0,626	0,782	4,0
173	0—10	0,01	0,08	0,09	8,0
204	0—12	0,005	0,156	0,161	31,2
208	0—15	0,005	0,47	0,475	94,0
211	0—3	0,938	0,938	1,876	1,0
1088	0—3	0,313	0,626	0,939	2,0
1090	3—20	0,01	0,156	0,166	15,6
1091	0—5	0,005	0,156	0,161	31,2
1304	0—7	0,02	0,08	0,1	4,0

части западной халистазы (ст. 211) и тектонически активным районам, расположенным в области континентального склона Крымского полуострова (ст. 1088, 170-2).

Все изученные нами колонки из Черного моря оказались более обогащенными битуминозным веществом, нежели колонка из Средиземного моря, в которой содержание его не превышает сотых долей процента.

Изучение гуминовых веществ в осадках показало, что максимальные их содержания приурочены к определенным литологическим типам — черному илу и, реже, глинисто-известковому (табл. 1).

Максимумы накопления всегда резко выражены по отношению к окружающим глинистым и глинисто-известковым слоям. Однородный глинистый ил содержит незначительные количества гуминовых веществ, минимальные же их концентрации наблюдаются в новоэвксинских глинах.

Наряду с массовыми люминесцентно-битуминологическими анализами были проведены выборочные химические (весовые) определения битумоидов, которые обнаружили соответствие с первыми. Представляют интерес результаты элементарного анализа битуминозного вещества, экстрагированного в аппарате Сокслета из черного ила и новоэвксиновой глины (табл. 3). По ряду классификационных признаков (твердость, хрупкость, низкое содержание маслянистых компонентов, растворимость в хлорофор-

ТАБЛИЦА

Элементарный состав (%) битуминозного вещества из глубоководных осадков Черного моря

Тип осадка	Битумоид		C	H	O + N + S
	характеристика	содержание в осадке, %			
Черный ил	Хлороформенный экстракт, асфальтенов — 29,2%, следы масел	1,110	72,85	9,12	18,03
То же	То же, без асфальтенов	—	78,39	10,71	10,90
Новоэвксинская серая глина	Хлороформенный экстракт *	0,013	75,50	10,47	14,03
Черный ил	Спирто-бензольный экстракт, асфальтенов — 98,1%, следы масел	2,440	62,62	7,84	29,54
То же	То же, без асфальтенов	—	76,52	10,48	13,00
Новоэвксинская серая глина	Спирто-бензольный экстракт *	0,027	72,98	9,72	17,30

* Компонентный состав не изучался.

ТАБЛИЦА 4

Элементарный состав (%) некоторых асфальтитов

Генетический тип	Битум		C	H	O + N + S
	условия залегания и свойства	содержание в породе, %			
Асфальтиты пластовых залежей	Извлеченный из песчаника битум, твердый, хрупкий	7,95	79,25	10,66	10,09
То же	Битум в песчанике, твердый, хрупкий	2,49	76,76	8,05	15,19
Асфальтиты закирований у естественных выходов нефти	Битум вязкий	—	76,35	9,96	13,69
Асфальтиты	Жилки и примазки твердого битума в доломитах	—	79,08	9,66	11,26
То же	Асфальтит в гальках	6,43	79,19	10,86	9,95
» »	Битум в полостях мергелей, облекающих риф	—	74,74	6,00	19,26
» »	Битум в полостях колониальных кораллов	—	74,96	6,39	18,65

ме) изученное битуминозное вещество близко к асфальтитам. Об этом свидетельствует и его элементарный состав, сходный с элементарным составом некоторых асфальтитов (табл. 4), описанных В. А. Успенским с соавторами (1964).

С целью выявления специфических функциональных групп углеводородных соединений, присутствующих в битуминозном веществе черноморских осадков, были сняты и расшифрованы инфракрасные спектры хлороформенного и спирто-бензольного битумоидов[1], экстрагированных

[1] Данные получены И. Е. Лейфманом.

последовательно из образцов черного ила и новоэвксинской глины. Так как вещество, выделенное из черного ила, оказалось довольно вязким, то пришлось из него предварительно отделить асфальтены, и спектры снимались для образцов, лишенных асфальтенов. Спектры, снятые с хлороформенного и спирто-бензольного экстрактов, оказались довольно близкими. В них наблюдаются интенсивные полосы поглощения карбонильных соединений (1718 $см^{-1}$). В сочетании с двойной полосой 720 — 730 $см^{-1}$ это может характеризовать присутствие высокомолекулярных, длинноцепочечных кислородных соединений, по-видимому, типа кислот. Хроматография хлороформенного экстракта показала почти полное отсутствие углеводородных компонентов в составе экстракта, т. е. присутствие твердых парафинов является сомнительным, хотя на их наличие может указывать двойная полоса 720—730 $см^{-1}$.

На наличие кислородных соединений, в частности, гидроксильной группы, в составе экстракта указывает повышенный фон поглощения в области 1000—1300 $см^{-1}$. Ароматические структуры отчетливо в спектре не проявляются.

Спектры, снятые с хлороформенного и спирто-бензольного экстрактов, полученных из глинистого ила, оказались очень сходны между собой. В то же время они близки к спектрам, снятым с экстрактов из образцов черного ила. Некоторое отличие заключается в присутствии полосы поглощения в спектре хлороформенного экстракта в области 1736 $см^{-1}$, что может свидетельствовать о соединениях типа восков. Поскольку инфракрасная спектроскопия не обнаружила ароматических углеводородов, была осуществлена попытка выявить их с помощью метода люминесцентной спектроскопии (эффект Шпольского), при помощи которого оказывается возможным определять самые ничтожные содержания углеводородов (до 10^{-10}%). Для этой цели были использованы хлороформенные экстракты из пяти наиболее представительных образцов колонок [1].

Изучение спектров, полученных для этих образцов, показало присутствие высококонденсированных ароматических углеводородов — перилена и 1,12-бензперилена. Кроме того, во всех образцах устанавливаются пигментные структуры, очевидно, хлорофиллоподобного или порфириноподобного типа.

Результаты приведенных выше исследований хорошо согласуются с наблюдениями, полученными при микроскопическом изучении шлифов, приготовленных из древнечерноморских осадков. Изучение шлифов показало, что скопление углеродистого вещества в толще древнечерноморских осадков представляет собой керит и асфальтит [2]. Формы распределения керита и асфальтита хорошо видны на фотографии (рис. 2), где они представлены в виде черных включений, имеющих или округлую (более крупные), или линзовидную (более мелкие) форму. Отсутствие признаков фильтрации углеводородов на стенках, вмещающих округлые включения керита и асфальтита, а также следов усадки углеродистого вещества в пределах включений, свидетельствует о том, что керит и асфальтит не проходили стадию нефти.

При помощи перлового анализа в составе углеродистого вещества были установлены тысячные доли процента урана по отношению к битуминозному веществу.

В связи с приведенными фактами представляет большой интерес обнаружение в глубоководных современных осадках Черного моря такой высококонденсированной ароматики, как перилен и 1,12-бензперилен. Самыми молодыми горными породами, в которых был обнаружен перилен,

---

[1] Спектры сняты и интерпретированы Т. А. Теплицкой.

[2] В связи с тем, что под микроскопом почти невозможно отличить керит от асфальтита то здесь и ниже одновременно указывается на наличие этих двух минералов.

являются отложения третичного возраста (Ильина, 1959). В четвертичных и прибрежных черноморских осадках перилен обнаружен не был (Ильина, 1959; Ильина, Персонов, 1960, 1962).

В то же время перилен был обнаружен А. И. Горской в современных осадках пресноводных и морских водоемов, где он оказался приуроченным к отложениям гумусового характера. Опираясь на эти факты, а также основываясь на результатах изучения перилена в осадочных горных породах, выполненного рядом исследователей, В. А. Успенским и др. (1964) высказано предположение о том, что перилен в современных осадках имеет унаследованную природу. Вполне возможно, что применительно ко всем примерам нахождения перилена, которые рассмотрены в перечисленных выше работах, эта точка зрения может быть принята. Однако с унаследованной природой перилена, обнаруженного в глубоководных осадках Черного моря, согласиться трудно.

Против этого свидетельствует отсутствие в изучавшихся осадках отложений гумусового характера и остатков тканей животных и растений, в которых мог бы содержаться перилен.

Объяснить появление перилена и 1,12-бензперилена в осадках Черного моря можно было бы сингенетичным образованием этих соединений вследствие каталитических воздействий осадков на рассеянное органическое вещество планктона, захороненного в осадках. Однако и этот путь маловероятен, так как трудно представить, чтобы такие сложные соединения могли образовываться на ранних стадиях диагенеза.

Можно было бы допустить привнос перилена с суши вместе с обломочным материалом. Но характер осадконакопления в течение древнечерноморского, собственно черноморского и новоэвксинского времени резко менялся, перилен же обнаружен в равной мере на всех трех стратиграфических горизонтах.

Однотипность состава ароматических углеводородов и тектоническая обстановка позволяют высказать предположение об образовании перилена и 1,12-бензперилена другим путем — под влиянием эндогенных факторов. Можно предположить, например, что постмагматические (метасоматические) растворы, содержащие необходимые для абиогенного синтеза простые соединения углерода и водорода в таких тектонически активных областях, как глубоководная часть Черного моря, могли циркулировать в течение длительного времени в толщах горных пород и осадках и тем самым определять возможность течения самых разнообразных реакций. Приведенные выше факты позволяют полагать, что с метасоматическими растворами, циркулирующими в толще горных пород и покрывающих их осадков, в пределах глубоководной части Черного моря можно связывать образование керита, асфальтита, нефти, перилена и 1,12-бензперилена. Возможно, что с этими же процессами связано и образование сероводорода. Резко повышенное содержание органического углерода (некарбонатно-

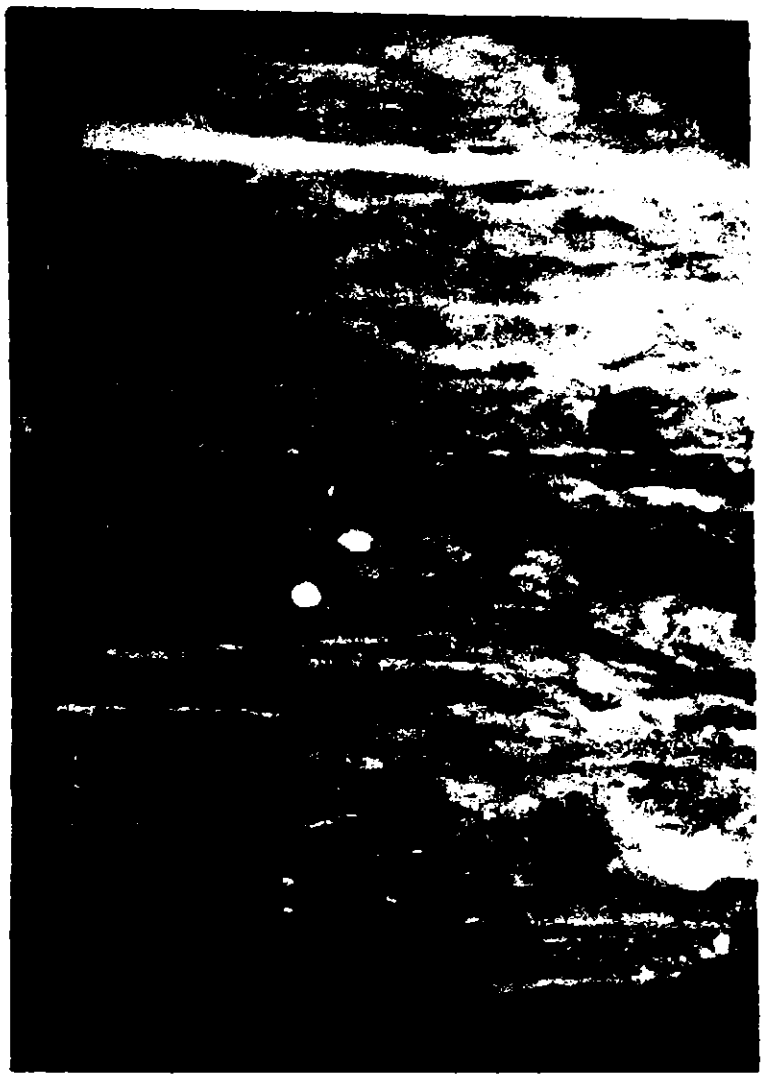


Рис. 2. Включения керита и асфальта в микрослоистой глине древнечерноморских отложений

Увеличение в 13 раз с одним николем

го), наличие керита и асфальтита в составе углеродистого вещества, характер капиллярных вытяжек, отвечающий нафтидам, а также связь углеродистого вещества с ураном отличают органическое вещество, развитое в глубоководной части Черного моря, от органического вещества, развитого в современных осадках Средиземного моря, и от органического вещества, изучавшегося исследователями в пределах Тихого и Атлантического океанов и в Каспийском море (Романкевич, 1958; Вихренко, 1963).

Такое своеобразие органического вещества глубоководной части Черного моря, а также пространственная связь наиболее обогащенного в количественном отношении и наиболее восстановленного органического вещества с зонами повышенной тектонической активности в земной коре позволяет высказать предположение о том, что помимо образования битуминозных веществ, сингенетичных осадкам, могли иметь место и эпигенетичные образования.

ЛИТЕРАТУРА

Андрусов Н. И. 1890. Предварительный отчет об участии в Черноморской глубоководной экспедиции.— Изв. Русск. геогр. об-ва, т. 26, вып. 2.

Архангельский А. Д. 1926. О древности явлений сероводородного заражения морских бассейнов Крымско-Кавказской геосинклинали и о связи их с процессами нефтеобразования.— Нефт. х-во.

Архангельский А. Д. 1927. Об осадках Черного моря и их значении в познании осадочных горных пород.— Бюлл. об-ва испыт. природы. Отд. геол., т. 5, № 3—4.

Архангельский А. Д., Страхов Н. М. 1938. Геологическое строение и история развития Черного моря. М.— Л., Изд-во АН СССР.

Вихренко Н. М. 1963. Люминесцентно-битуминологические исследования осадков (по материалам из Атлантического океана и Каспийского моря). Диссертация, Ин-т океанологии АН СССР.

Ильина А. А. 1959. Обнаружение полициклического ароматического углеводорода перилена в третичных отложениях.— Геохимический сборник, 2. Л., «Недра».

Ильина А. А., Персонов Р. И. 1960. Определение перилена в нефтях и битумах. Л., «Недра».

Ильина А. А., Персонов Р. И. 1960. Линейчатые и эмиссионные спектры 1,12-бензперилена и обнаружение его в некоторых естественных продуктах.— Геохимия, № 11.

Коченов А. В., Батурин Г. Н., Ковалева С. А., Емельянов Е. М., Шимкус К. М. 1965. Уран и органическое вещество в осадках Черного и Средиземного морей.— Геохимия, № 3.

К познанию современных аналогов нефтеносных фаций (опыт комплексного исследования). 1950.— Сб. статей под ред. проф. В. М. Сенюкова. М.— Л., Гостоптехиздат.

Лебедев Т. С., Болюбах К. А. 1964. Глубинное строение земной коры Крыма и Черноморско-Азовского бассейна по данным геофизических исследований.— Геофизический сборник. Киев, «Наукова думка».

Миндели П. Ш., Непрочнов Ю. П., Патарая Е. И. 1965. Определение области отсутствия гранитного слоя в Черноморской впадине по данным ГСЗ и сейсмологии.— Изв. АН СССР, серия геол., № 2.

Накопление и преобразование органического вещества в современных морских осадках. 1956.— Сб. статей под ред. проф. М. Ф. Мирчинк. М., Гостоптехиздат.

Родионова К. Ф. 1951. О превращении органического вещества под влиянием микробов морских илов и нефти в связи с вопросом о нефтеобразовании.— Сб. «Памяти академика И. М. Губкина». М., Изд-во АН СССР.

Романкевич Е. А. 1958. Органическое вещество в донных отложениях северо-западной части Тихого океана к востоку от Камчатки. Диссертация. Ин-т океанологии АН СССР.

Страхов Н. М. 1954. Образование осадков в современных водоемах. М., Изд-во АН СССР.

Страхов Н. М. 1962. Основы теории литогенеза, изд. 2-е, т. 1—2. М., Изд-во АН СССР

Успенский В. А., Радченко О. А., Горская А. И., Шишкова А. П. 1964. Основы генетической классификации битумов.— Труды Всес. н.-и. геолого-развед. ин-та, вып. 230.

Флоровская В. Н. 1957. Люминесцентно-битуминологический метод и его применение в нефтяной геологии. Изд-во МГУ.

Флоровская В. Н., Гурский Ю. Н. 1966. Органическое вещество в глубоководных осадках Черного моря.— Геохимия, № 1.

Хаин В. Е. 1964. Общая геотектоника. М., «Недра».

В. Н. ФЛОРОВСКАЯ, Н. М. ВИХРЕНКО,
Т. А. ТЕПЛИЦКАЯ

НОВЫЕ ДАННЫЕ О СОСТАВЕ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ОСАДКОВ ГВИНЕЙСКОЙ КОТЛОВИНЫ

МГУ
ИОАН

Изучение органического вещества донных отложений Атлантического океана показало, что максимальное содержание его и своеобразный качественный состав наблюдаются в Гвинейской котловине (Лавров, 1965; Вихренко, 1966), расположенной между материковым склоном Северо-Гвинейского побережья Африки, Гвинейским порогом и Срединно-Атлантическим хребтом. Имеются основания считать, что Гвинейский хребет связан с серией разломов вулкана Камерун и возникновением вулканов на островах Сан-Томе, Принсипи, Фернандо-По (сомалийская линия). «Эту серию разломов можно продлить до озера Чад и далее до нагорья Тибести. Вероятно, ее следует рассматривать как одну из основных черт геологического строения Африки» (Буркар, 1953, стр. 256). Многочисленные эстуарии, образуемые реками Габуна, Рио-Муни, Камеруна и др., и связанные с ними бухты (Дуала, Либревиль, Луанда и Бенгуэла) свидетельствуют о недавнем опускании Гвинейского побережья. По данным Буркара (1953), воды Гвинейской котловины непосредственно вблизи поверхности океана и в интервале глубин примерно от 1500 до 3800 *м* характеризуются высокой соленостью (более 34,9‰) и температурой у поверхности в среднем более 5°, а на глубинах порядка 4800 *м* — 23°. Рельеф дна Гвинейской котловины (с максимальной глубиной более 5000 *м*) имеет неодинаковый характер — равнины перемежаются возвышенностями и горами вулканического происхождения, сопровождаемыми зонами дробления (Хапп, 1964).

Гвинейская котловина выполнена осадками четвертичного возраста, представленными преимущественно темно-серым и черным глинистым илом, в котором встречаются прослои песка и песчанистого ила серого цвета.

Характер рельефа и другие отмеченные выше особенности отражают геологическое строение этой части Атлантического океана (рис. 1). По В. Е. Хаину (1964), Гвинейская котловина в структуре дна этой части Атлантического океана занимает совершенно определенное положение. Подобно другим впадинам, она расположена между валами, имеющими широтное направление. Валы пересекают основной Срединно-Атлантический хребет (срединно-океанический подвижный пояс), имеющий почти меридиональное простирание, и создают вместе с ним «решетку поднятий, в ячейках между которыми находятся котловины» (Хаин, 1964, стр. 371). Вдоль крыльев валов расположены зоны, характеризующиеся интенсивной нарушенностью, в пределах которых мощность коры резко сокращена, а верхняя часть мантии приобретает повышенную скорость сейсмических волн. Широтное колено Срединно-Атлантического хребта (рис. 1), наиболее близко расположенное к Гвинейской котловине, связано с крупнейшим глубинным разломом, протянувшимся вдоль экватора, пересекающим Южную Америку и продолжающимся в Тихом океане. Валы с котловинами, составляющие в целом океанические платформы.

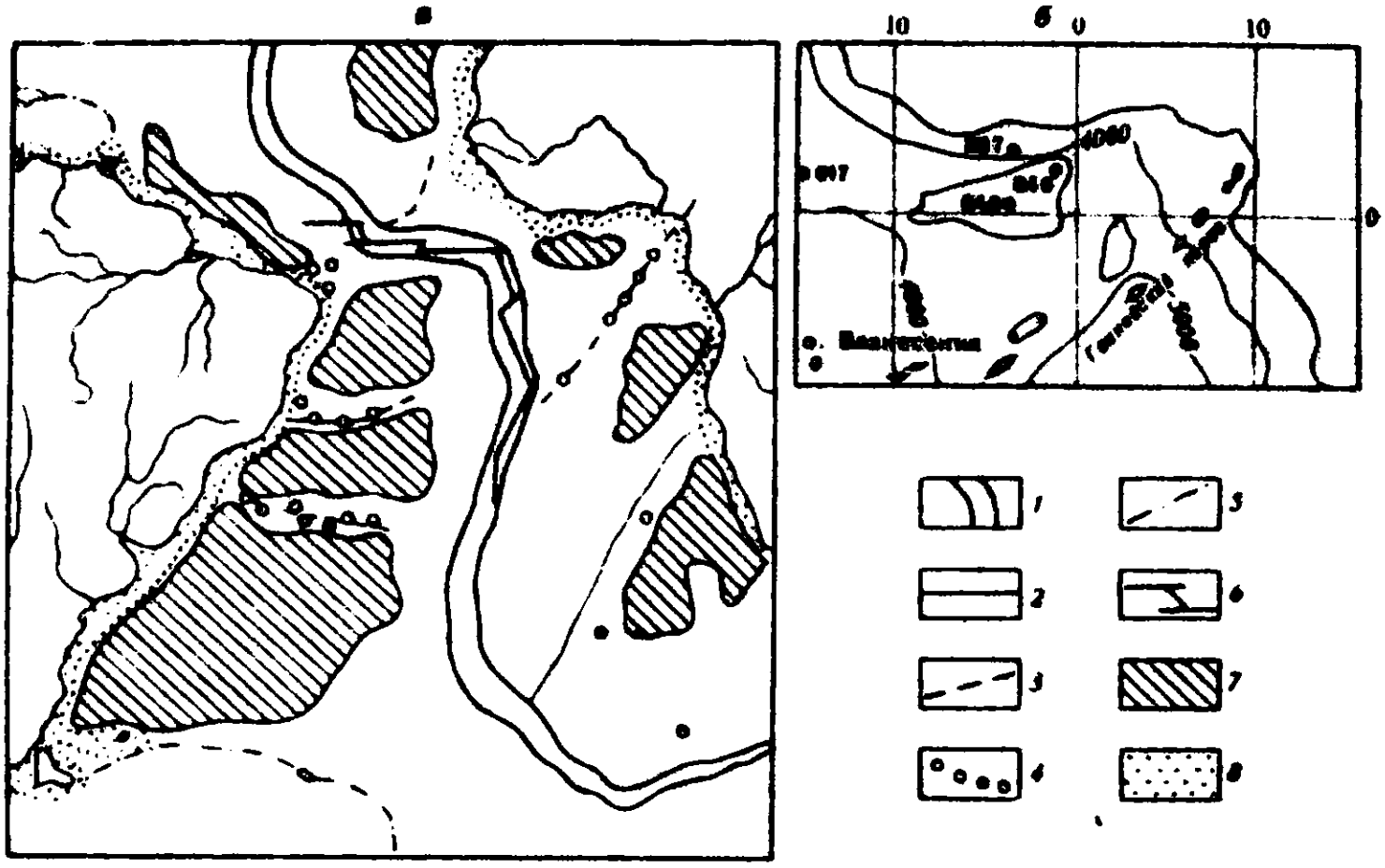


Рис. 1. Структурная карта дна Южной Атлантики (по В. Е. Хаину) (*а*) и батиметрия в районе Гвинейской котловины (*б*)

1 — срединный подводный хребет; *2* — подводные хребты; *3* — линии подводных возвышенностей (хребты второго порядка); *4* — отдельные подводные вершины и острова; *5* — островные дуги; *6* — тектонические разломы; *7* — глубоководные котловины; *8* — шельф

характеризуются типичной океанической корой (мощность 5—6 *км*) и незначительной мощностью неуплотненных осадков (сотни метров).

Объектом исследования явились колонки современных осадков, отобранные на четырех станциях: 837 (глубина 2270 *м*) — на материковом склоне Африки, 846 (5040 *м*) — на склоне Гвинейской котловины, 848 (5380 *м*) — в центральной части Гвинейской котловины, 817 (5380 *м*) — за пределами Гвинейской котловины, в предгорной депрессии Срединно-Атлантического хребта.

Помимо общепринятых параметров, характеризующих органическое вещество современных осадков ($C_{орг}$ и групповой состав), впервые для органического вещества осадков Гвинейской котловины был изучен индивидуальный углеводородный состав (ароматическая часть).

Качественный состав и количественное содержание индивидуальных многоядерных ароматических углеводородов изучались методами, основанными на применении квазилинейчатых спектров флуоресценции (эффект Шпольского).

Э. В. Шпольским с сотрудниками (1952, 1959, 1960, 1962) было показано, что при использовании в качестве растворителей нейтральных, легко кристаллизующихся нормальных парафинов и охлаждении раствора до температуры кипения азота (77° К) у целого ряда соединений, в том числе и у ароматических углеводородов, в спектрах люминесценции вместо обычных размытых полос наблюдается большое число узких линий. Узость, большая интенсивность линий и высокая специфичность спектров позволяют, с одной стороны, производить определения индивидуальных соединений в очень сложных органических смесях, с другой — значительно увеличить чувствительность определений (до 10^{-10} *г/мл*) по сравнению со спектрально-люминесцентным анализом при комнатной температуре.

Пробы для анализа готовились следующим образом.

Вещество узкой зоны, полученной в результате люминесцентно-капиллярного анализа (Флоровская, 1957) на полоске фильтровальной предварительно проэкстраги-

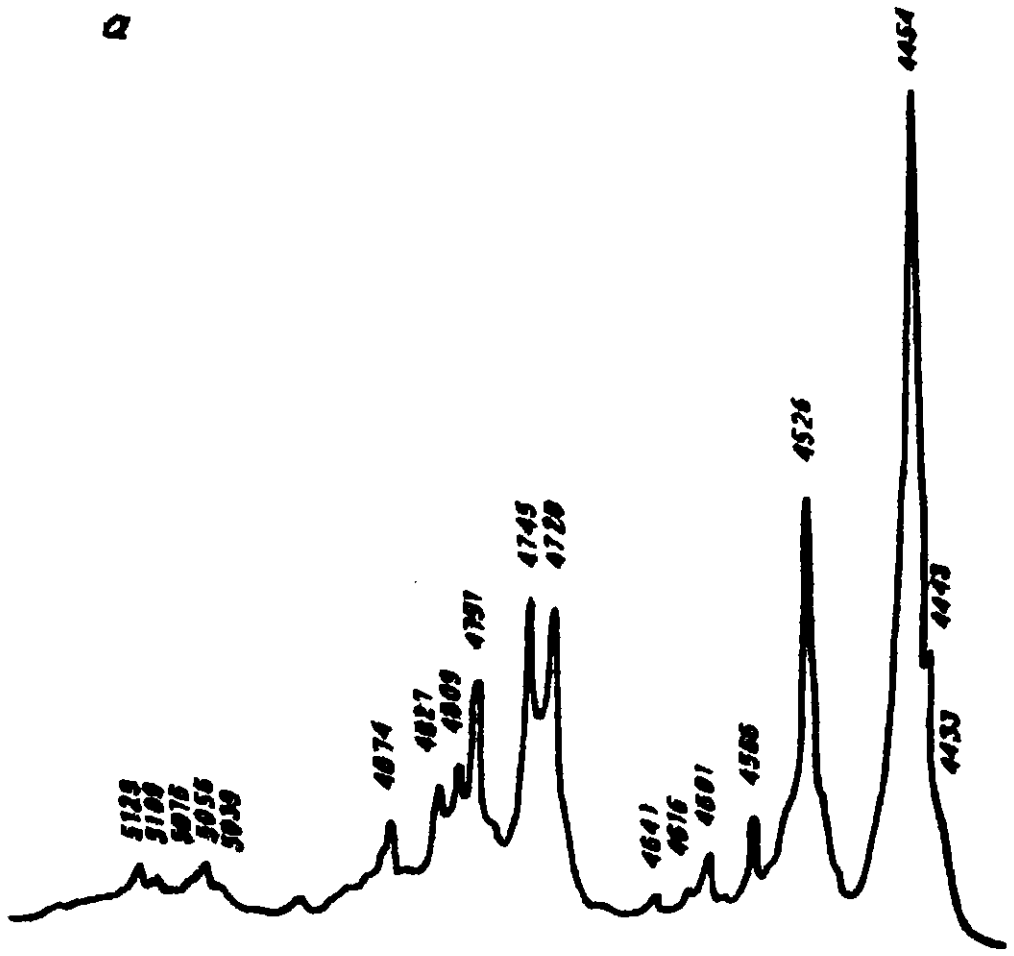


Рис. 2. Квазилинейчатые спектры флуоресценции органического вещества донных осадков (ст. 846, интервал 137—138 *см*)

а —фотоэлектрическая запись спектра чистого перилена; *б* — фотоэлектрическая запись спектра осадка. Спектры снимались в *н*-гексане при 77° К; длина волны дана в *ангстремах*

рованной бумаги, растворялось в 2 *мл н*-гексана. Раствор в пробирке помещался в прозрачный сосуд Дюара с жидким азотом (77° К). Флуоресценция его возбуждалась светом ртутной лампы ДРШ-250 в области 3650 А. Спектр фиксировался фотографически на двухпризменном светосильном стеклянном спектрографе ИСП-73 и записывался фотоэлектрически с помощью спектрографа ИСП-51 с фотоэлектрической приставкой ФЭП-1.

На рис. 2 приведены фотоэлектрическая запись характерного для осадков Гвинейской котловины квазилинейчатого спектра флуоресценции органического вещества одной из проб (ст. 846, 137—138 *см*). Там же приведен полученный в аналогичных условиях квазилинейчатый спектр чистого пятиядерного ароматического углеводорода — перилена. Совпадение спектров исследуемого образца и эталонного соединения позволяет с абсолютной достоверностью идентифицировать в анализируемом образце перилен. Количественное определение перилена проводилось по самой интенсивной линии его спектра ($\lambda = 4454$ А) (Персонов, Теплицкая, 1965).

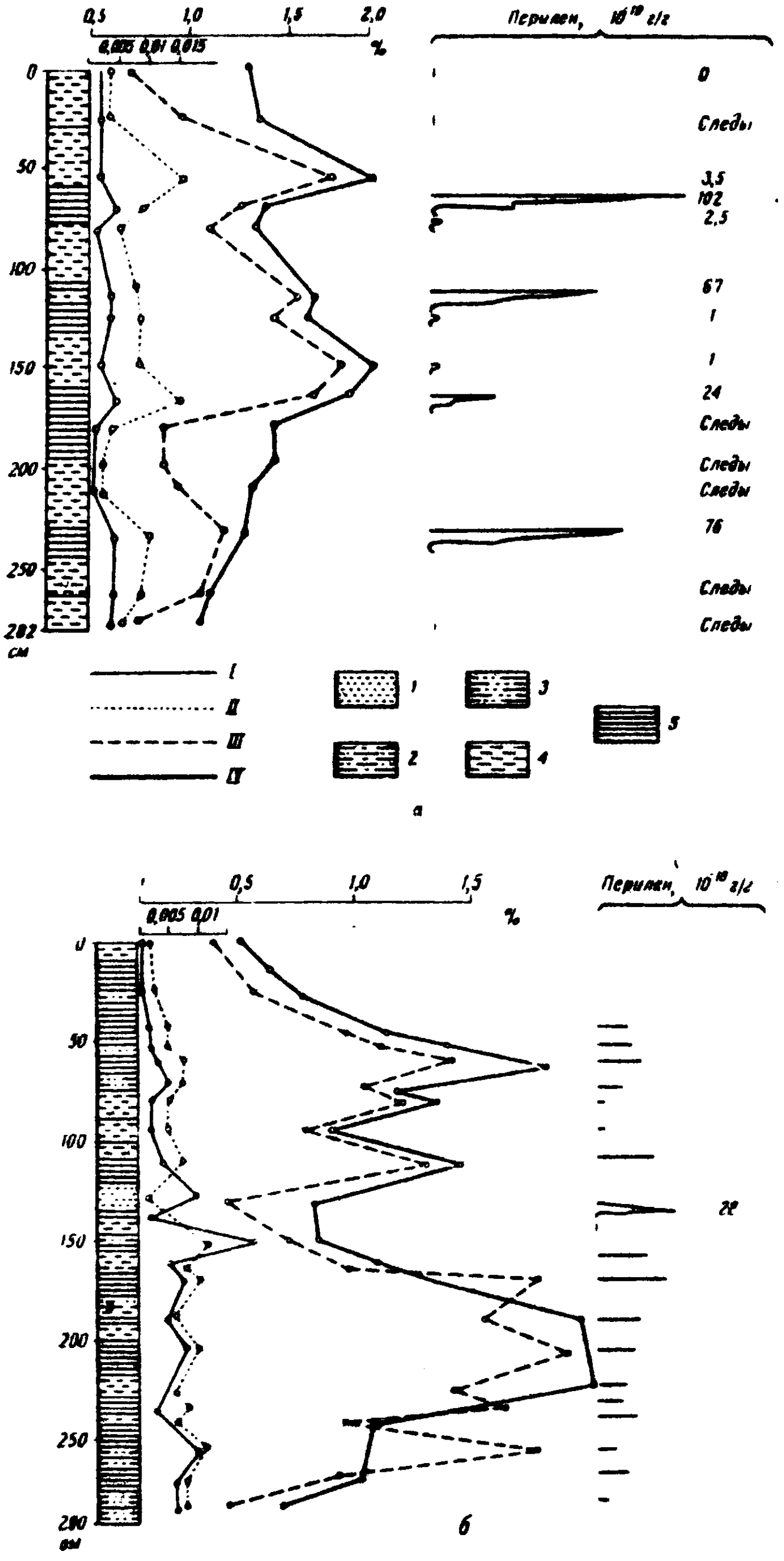


Рис. 3. Распределение органического вещества (в том числе перилена) в колонках осадков Гвинейской котловины на различных станциях

а — 848; *б* — 846; *в* — 817; *г* — 837.

Количество органического вещества (% от веса осадка): I — хлороформенный битум и II — спирто-бензольный битум (нижняя шкала); III — гумины и IV — $C_{орг}$ (верхняя шкала).

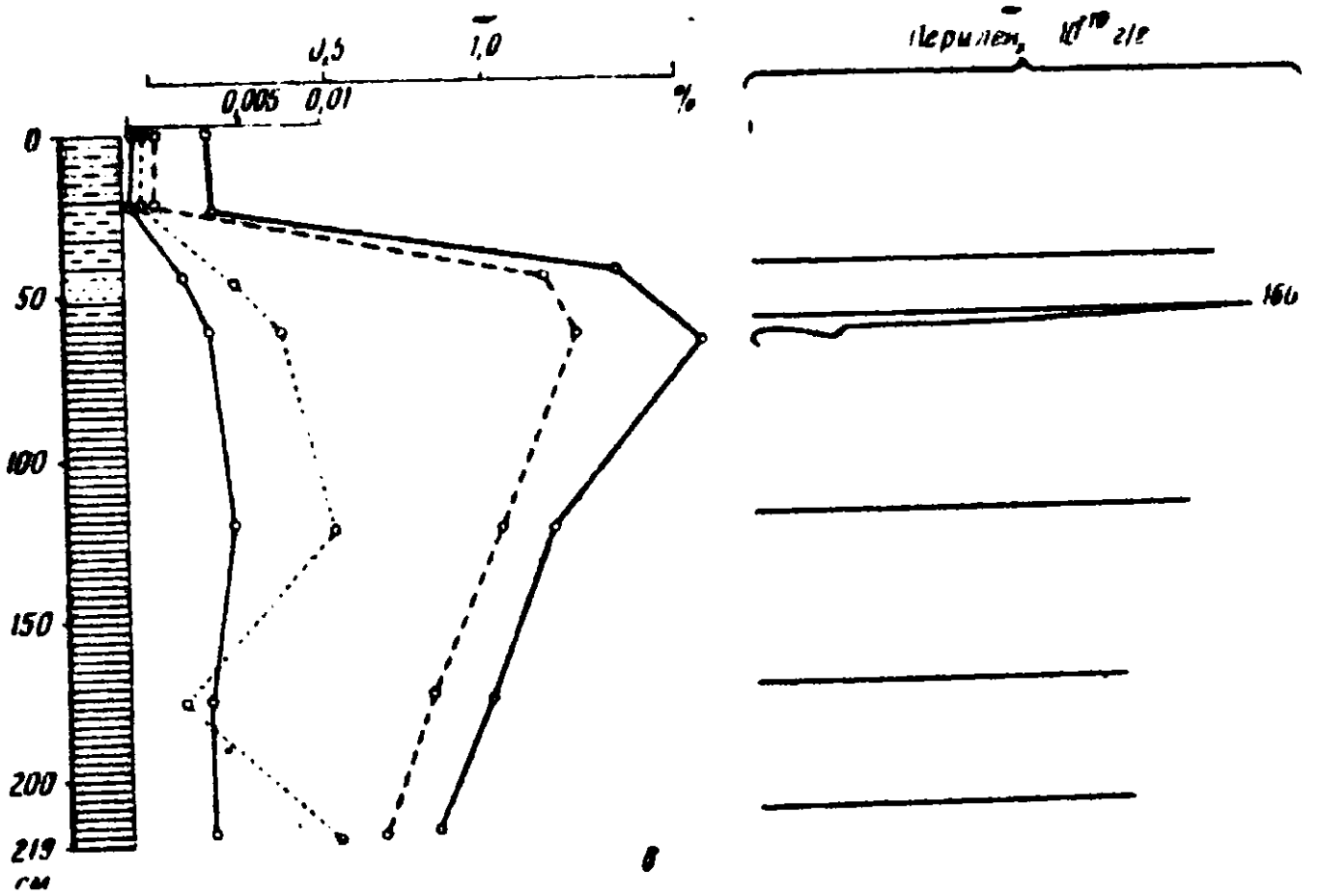
Тип осадка: *1* — песок; *2* — песчанистый ил; *3* — илистый песок; *4* — ил; *5* — глинистый ил.

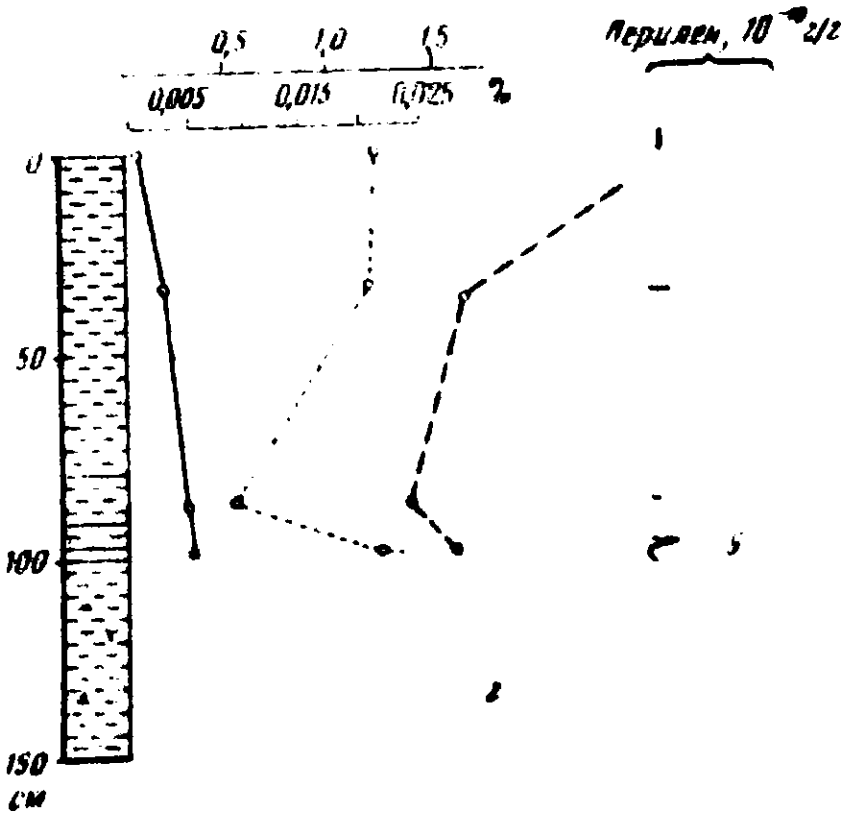
В колонке № 831-1 $C_{орг}$ не определялся

При помощи перечисленных выше методов были исследованы 44 пробы донных осадков Гвинейской котловины, в результате чего обнаружено, что в органическом веществе современных осадков Гвинейской котловины из многоядерных ароматических углеводородов наиболее распространенным и количественно ярко выраженным является пятиядерный ароматический углеводород — перилен. Последний и был выбран нами в качестве основного коррелята.

На рис. 3 представлены колонки ст. 848, 846, 817 и 837-1 с данными по содержанию $C_{орг}$ гуминовых веществ, хлороформенной, спирто-бензольной части битума и перилена. Если обратиться ко всем параметрам органического вещества помимо перилена, то можно отметить:

1. Высокое содержание $C_{орг}$ и гуминовых веществ для всех образцов.
2. Более низкое содержание растворимых в хлороформе и спирто-бензоле соединений.
3. Распределение всех этих параметров в основном связано с литологическими особенностями и механическим составом современных осадков Гвинейской котловины. Если максимальное содержание $C_{орг}$, гуминовых веществ и спирто-бензольной части битума отмечается главным образом





в глинистом иле, то максимальное содержание хлороформенной части битума, как правило, обнаруживается в более грубозернистом осадке (песке и песчанистом иле: станция 848 — 120—140 *см* и 150—152 *см*). Люминесцентно-капиллярная характеристика битуминозного вещества, экстрагируемого хлороформом из илистого песка на этой станции в слое 150—152 *см*, соответствует типично нефтяному битуму.

4. В поверхностном слое осадков, относимых к голоценовому возрасту, отмечается минимальное содержание перечисленных выше компонентов. (Перилен здесь совсем не обнаруживается.)

О количественном содержании перилена в образцах можно судить по фотоэлектрической записи высоты его главной аналитической линии 4454 А (см. рис. 2, *б*) (так как для концентраций, меньших 10^{-8} *г/мл*, интенсивность флуоресценции перилена пропорциональна его концентрации в растворе). На ст. 848 количественные определения проводились для всех отобранных проб. На других станциях количественно определялись проявления максимального содержания перилена (полученные величины указаны на соответствующих графиках рис. 3). Остальные результаты оценивались по отношению к максимальным при помощи микрофотометра.

Сопоставляя результаты по содержанию перилена с результатами приведенных выше анализов, видим, что для перилена намечается связь с битуминозным веществом, извлекаемым хлороформом. Связь со спирто-бензольной частью битума значительно менее выражена. И она совсем отсутствует при сравнении содержания перилена с содержанием $C_{орг}$ и гуминовых веществ. Исключение составляет ст. 817, находящаяся в иных геологических условиях.

Рассматривая подробно изменения в содержании перилена по колонкам, отмечаем, что все максимальные количества его приурочены к плотному темно-серому или черному глинистому илу, а резкое снижение отвечает комковатым, воздреватым и более рыхлым осадкам.

Анализируя результаты по содержанию перилена для всех станций, можно заметить, что максимальное его количество в осадках Гвинейской котловины было обнаружено в предгорной депрессии Срединно-Атлантического хребта — в черном глинистом иле ст. 817. Близкое к этому содержание отмечено для центральной части Гвинейской котловины — в зеленовато-сером глинистом иле ст. 848. Минимальное количество перилена найдено на материковом склоне Африканского побережья в темно-сером, почти черном иле ст. 837-1

Интерпретируя приведенные выше факты, можно прийти к следующему заключению. Высокое содержание гуминовых веществ в изучавшихся осадках, по-видимому, связано с выносом этих веществ с материка крупными африканскими реками Нигер, Конго и др. Более низкое содержание органических соединений, извлекаемых хлороформом, и отсутствие корреляции между ними и гуминовыми веществами наводят на мысль, что в образовании нейтральной части битума принимали участие не только процессы, связанные с выносом и отложением осадочного материала реками. Это предположение находит подтверждение при рассмотрении данных, характеризующих количественное распределение перилена в осадках по станциям.

Было установлено, что максимальные содержания перилена приурочены к осадкам, развитым в пределах предгорной депрессии Срединно-Атлантического хребта (ст. 817), а также к центральной части Гвинейской котловины (ст. 846, 848), куда органическое вещество с материка могло сноситься в ограниченном количестве. Минимальное содержание перилена оказалось связанным с осадками, развитыми в пределах материкового склона (ст. 837), куда органическое вещество с материка поступает в большом количестве.

Сопоставление различных условий накопления перилена позволяет полагать, что в пределах как Гвинейской котловины, так и предгорной депрессии Срединно-Атлантического хребта существовала особенно благоприятная обстановка не только для образования, но и для сохранения перилена. Возможно, что в осадках с максимальным содержанием перилена имели место вторичные процессы, связанные с влиянием эндогенных факторов.

В связи с этим авторы сделали попытку выяснить характер таких вторичных процессов, руководствуясь геологическими особенностями, характеризующими положение Гвинейской котловины, используя при этом дополнительные данные по изучению минеральной части осадков.

Приведенные выше данные по геологическому строению Гвинейской котловины позволяют предполагать, что в толще осадков этой котловины должны быть широко развиты метасоматические процессы, обусловленные циркуляцией постмагматических (поствулканических) растворов. Последние, как известно, возникают и проявляют свою активность как в периоды, предшествующие складчатости, сопровождаемой проявлениями интрузивной и эффузивной деятельности, так и на более поздних этапах тектоно-магматического процесса. Постмагматические растворы содержат H_2, OH, CO, CO_2, H_2S, NH_3, CH_4, B, галоиды, щелочи и другие химические соединения и элементы. Для отложений, в пределах которых такие процессы развиваются, характерно перераспределение химических элементов, т. е. вынос одних элементов и привнос других. К сожалению, современные осадки с позиций возможности развития в них метасоматических процессов еще никогда не изучались, а поэтому и фактов, свидетельствующих о развитии этих процессов в осадках Гвинейской котловины, далеко не достаточно.

Однако даже предпринятое в скромных масштабах изучение минеральной части осадков свидетельствует в пользу проявления в этих осадках метасоматических процессов. В частности, интересные данные были получены с помощью химического и спектрального анализов, выполненных для осадков, поднятых с различных глубин на ст. 817 и 846. Для этих осадков при помощи химического анализа было определено помимо SiO_2, Al_2O_3 среднее содержание Fe, Ca, Ti, Mn, V и P.

Спектральным анализом [1] для осадков ст. 817 определялись также Mo, Cu, Cr. На основе полученных результатов для осадков каждой из станций было подсчитано среднее содержание перечисленных химических элементов [2], а также высчитаны коэффициенты их концентрации (таблица) [3].

Интерпретируя данные химических и спектральных анализов, можно сделать вывод о том, что среди изученных химических элементов нет ни одного, который бы по своей концентрации в осадках строго отвечал кларку. Так, например, для Fe, Ca, Ti, Mn, V и Cu, обнаруженных в осадках ст. 817, отмечается более высокий коэффициент концентрации, в то время как для P и Cr — более низкий. В осадках ст. 846 характер концентрации химических элементов в общих чертах сохраняется тот же. Более высокие коэффициенты концентрации отмечаются для Ti, Mn, а более низкие для P. По сравнению с осадками ст. 817 отмечается некоторое снижение коэффициентов концентрации для Fe и Ca. Такие отклонения от кларковых значений свидетельствуют о перераспределении химических элементов, типичном для метасоматических процессов.

---

[1] Анализы выполнены Г. Н. Батуриным.

[2] Mo в колонке ст. 817 не был обнаружен.

[3] Под коэффициентом концентрации подразумевается отношение величины, характеризующей среднее содержание химического элемента в осадке, к величине кларка этого элемента, высчитанного для осадочных горных пород (по А. П. Виноградову, 1959)

Содержание (%) некоторых химических элементов в осадках Гвинейской котловины

Элемент	Ст. 817			Ст. 846		
	пределы колебаний	среднее	коэффициент концентрации	пределы колебаний	среднее	коэффициент концентрации
Fe	1,50—4,57	3,91	1,17	1,5—4,65	3,12	0,938
Ca	1,10—63,9	5,63	2,20	0—33,5	2,28	0,9
Ti	0,18—0,59	0,486	1,035	0,18—0,72	0,55	1,28
Mn	0,05—0,36	0,139	2,074	Следы—2,07	0,30	4,47
P	0,04—0,07	0,05	0,072	Следы—0,1	0,031	0,045
U	0,045—0,060	0,05	3,892	—	—	—
Cu	0,003—0,014	0,007	1,193	—	—	—
Cr	0,0056—0,0098	0,008	0,487	—	—	—

Другим интересным фактом, полученным нами при изучении минеральной части осадков Гвинейской котловины, было обнаружение при помощи рентгеноструктурного анализа[1] каолинита, сидерита и доломита — минералов, которые в условиях Гвинейской котловины могли быть образованы метасоматическими растворами. О возможном развитии в осадках метасоматических процессов могут свидетельствовать также и результаты микроскопического изучения шлифов, приготовленных из тех же осадков. С их помощью в осадках было установлено широкое развитие процессов окремнения, с которыми связано замещение отдельных участков раковин фораминифер кремнекислотой. В качестве одного из признаков метасоматического процесса отмечается импрегнация осадков Гвинейской котловины хорошо образованными кристалликами пирита.

Таким образом, подводя итоги по результатам изучения как органической, так и неорганической составных частей осадков Гвинейской котловины, можно сделать вывод о том, что процесс осадконакопления в ее пределах протекал в сложных условиях. Здесь, помимо обычных и хорошо изученных факторов, определяющих нормальное развитие этого процесса, накладывались также и другие факторы, обусловленные влиянием постмагматических (метасоматических) процессов. С метасоматическими процессами, по-видимому, следует связывать характер распределения перилена и типичное для этого процесса перераспределение химических элементов: вынос P и Cr, привнос Ti, Mn, V, SiO_2, Al_2O_3 и переотложение Fe и Ca.

Все эти черты проявления метасоматического процесса в современных осадках Гвинейской котловины представляют большой научный интерес, требуя дальнейшего изучения в сходных с Гвинейской котловиной геологических условиях.

ЛИТЕРАТУРА

Буркар Ж. 1953. Рельеф осадков и морей. М., ИЛ.

Виноградов А. П. 1959. Закономерности распределения химических элементов в земной коре.— Геохимия, № 1.

Вихренко Н. М. 1966. Распределение и состав органического вещества в поверхностном слое осадков Атлантического океана.— Сб. «Химические процессы в морях и океанах». М., «Наука».

Лаверов В. М. 1965. О рельефе и тектонике экваториальной части Срединно-Атлантического хребта.— Докл. АН СССР, т. 162, № 5.

[1] Анализы выполнены в лаборатории рентгеноструктурного анализа Института геологии и разработки горючих ископаемых

Персонов Р. И., Теплицкая Т. А. 1965. Количественное определение некоторых многоядерных ароматических углеводородов по квазилинейчатым спектрам флуоресценции.— Ж. аналит. хим., т. 20, вып. 10.

Флоровская В. Н. 1957. Люминесцентно-битуминологический метод и его применение в нефтяной геологии. Изд-во МГУ.

Хаин В. Е. 1964. Основы геотектоники. М., «Недра».

Шпольский Э. В. 1959. Эмиссионный спектральный анализ органических соединений.— Усп. физ. наук, т. 68, вып. 1.

Шпольский Э. В. 1960. Линейные спектры органических соединений и их применение.— Усп. физ. наук, т. 71, вып. 2.

Шпольский Э. В., Ильина А. А., Климова Л. А. 1952. Спектры флуоресценции коронена в замороженных растворах.— Докл. АН СССР, т. 87, № 6.

Шпольский Э. В., Персонов Р. И. 1962. Эмиссионный спектральный анализ органических соединений по линейчатым спектрам при низких температурах.— Зав. лаб., т. 28, № 4.

ПРИНЯТЫЕ СОКРАЩЕНИЯ НАЗВАНИЙ ИНСТИТУТОВ

ААНИИ — Арктический и антарктический научно-исследовательский институт

АзНИИРХ — Азовский научно-исследовательский институт рыбного хозяйства

АзНИИДН — Азербайджанский научно-исследовательский институт по добыче нефти

АзЧерНИРО — Азово-Черноморский научно-исследовательский институт морского рыбного хозяйства и океанографии

АтлантНИРО — Атлантический научно-исследовательский институт рыбного хозяйства и океанографии

БалтНИИРХ — Балтийский научно-исследовательский институт рыбного хозяйства

БалтНИРО — Балтийский научно-исследовательский институт морского рыбного хозяйства и океанографии

ВНИГНИ — Всесоюзный научно-исследовательский геологоразведочный нефтяной институт

ВНИГРИ — Всесоюзный научно-исследовательский геологоразведочный институт

ВНИРО — Всесоюзный научно-исследовательский институт рыбного хозяйства и океанографии

ГОИН — Государственный океанографический институт

ИНБЮМ — Институт биологии южных морей АН УССР

ИОАН — Институт океанологии им. П. П. Ширшова АН СССР

МГИ — Морской гидрофизический институт АН УССР

МГУ — Московский государственный университет

ПИНРО — Полярный институт морского рыбного хозяйства и океанографии им. Н. М. Книповича

СОДЕРЖАНИЕ

Цурикова В. Л. Формирование и изменение солености морского льда . . . .

Ревина С. К. Метаморфизация солевого состава аральской воды при ее концентрировании в природных условиях 12

Понизовский А. М., Ставров С. Н., Арав Р. И Рассолы океанического типа и их комплексная переработка (на примере Сиваша) 18

Адров М. М. О корреляциях между некоторыми гидрохимическими и гидрофизическими характеристиками морских водных масс 26

Белышева Е. В. О распределении биогенных элементов и растворенного кислорода в водах Арктического бассейна 35

Волковинский В. В., Орадовский С. Г., Федосов М. В. Гидрохимические исследования нис «Академик Книпович» в Южной и Центральной Атлантике (предварительные результаты) 43

Орадовский С. Г., Федосов М. В. Опыт применения новых приборов и методов химического анализа морской воды на нис «Академик Книпович» 52

Максимова М. П. Парциальное давление углекислоты в водах Атлантического океана 56

Горшкова Т. И. Грунтовые растворы Балтийского моря и Рижского залива . 67

Антонов А. Е. Некоторые закономерности гидрохимического режима глубоководных районов Балтийского моря 79

Егорова В. А. О распределении кислорода в Средиземном море 85

Скопинцев Б. А., Максимова М. П. Расчет содержания свободной углекислоты и отдельных форм сернистых соединений в воде Черного моря 95

Маврова Г. Д. Кислородный режим Азовского моря и условия его формирования в период зарегулированного стока р. Дон 109

Рожанская Л. И. Количественное распределение цинка в воде Азовского моря 115

Пахомова А. С. Биогенные элементы в водах глубоководной части Каспийского моря 118

Журавлев М. В. О влиянии взрывов, применяемых при сейсмической нефтеразведке, на химический состав морской воды 127

Химица В. А. Некоторые особенности сезонной динамики гидрохимических условий Аденского залива и Аравийского моря 129

Пещевицкий Б. И., Аношин Г. Н., Ерембург А. М Химические формы золота и вопросы окислительно-восстановительного потенциала морской воды . . 141

Федосов М. В., Аржанова Н. В. Химическая основа первичной продуктивности и методы ее исследования 145

Акинина Д. К. Влияние фосфатов и нитратов на интенсивность фотосинтеза некоторых видов морских динофлагеллат 149

Бурлакова З. П. Одноклеточные и многоклеточные водоросли — продуценты растворенного органического вещества в море 155

Супрунов А. Т., Бенжицкий А. Г. Содержание некоторых биологически активных соединений в макрофитах прибрежной зоны моря 163

Витюк Д. М. Жирнокислотная фракция растворенного органического вещества Красного моря 169

Витюк Д. М. Содержание бензольной фракции органического вещества в водах Красного моря и Аденского залива 175

Хайлов К. М. Методы молекулярной фильтрации и ионного обмена в исследовании органического вещества морской воды 180

Люцарев С. В., Федосов М. В. Исследование флуоресценции растворенного органического вещества морской воды 187

Синельников В. Е. Применение люминесцентного метода при изучении органического вещества чистых и загрязненных речных вод 193

Драчев С. М., Былинкина А. А. Исследование пены как метод обнаружения минеральных и органических веществ, содержащихся в природных водах в малых количествах 202

Скопинцев Б. А., Николаева Е. А. Новый вариант определения перманганатной окисляемости морских вод в щелочной среде 209

Али-Заде А. А., Вебер В. В., Шойхет П. А. Сравнительная геохимическая характеристика органического вещества современных осадков западного и восточного склонов Южно-Каспийской впадины 215

Флоровская В. Н., Гурский Ю. Н. Особенности состава органического вещества глубоководных осадков Черного моря 226

Флоровская В. Н., Вихренко Н. М., Теплицкая Т. А. Новые данные о составе органического вещества осадков Гвинейской котловины 237

УДК 551.322:551.464(260)

Формирование и изменение солености морского льда. Цурикова В. Л. Сб. «Химические ресурсы морей и океанов». М., «Наука», 1970, стр. 3—11

Проверяются полученные ранее (Океанология, т. 5, вып. 3; т. 7, вып. 5) зависимости солености морского льда от скорости его нарастания, солености воды, миграции ячеек с рассолом. Для этого привлекаются материалы наблюдений на Белом море и в пр. Вильнижних слоев, где преобладает диффузия солей. Упомянутые зависимости неприемлемы также во время таяния льда, когда рассол во льду замещается талой или подледной водой.

Таблиц 6. Иллюстраций 2. Библ. 5 назв.

УДК 551.464

Метаморфизация солевого состава аральской воды при ее концентрировании в природных условиях. Ровная С. К. Сб. «Химические ресурсы морей и океанов» М., «Наука», 1970, стр. 12—17.

Анализ высокоминерализованных вод дельтовых водоемов р. Амударьи, которые представляют собой концентраты воды Аральского моря, дает возможность проследить метаморфизацию ионного состава последней при концентрировании ее в природных условиях. Прямолинейная зависимость между хлорностью и содержанием отдельных ионов, характерная для вод Аральского моря, сохраняет лишь до определенных значений хлорности, затем, вследствие выпадения труднорастворимых солей в осадок, это соотношение нарушается.

Выведена формула для расчета солености по хлорности в интервале между 8 и 22‰ хлора.

Таблиц 3. Иллюстрация 1. Библ. 11 назв.

УДК 551.464.09:661.424(262.54)

Рассолы океанического типа и их комплексная переработка (на примере Сиваша). Поливановский А. М., Ставров С. Н., Арав Р. И. Сб. «Химические ресурсы морей и океанов». М., «Наука», 1970, стр. 18—25.

На примере Сиваша излагаются результаты исследований процессов формирования рассолов. Показан путь кристаллизации (в процессе испарения морской воды) карбоната и сульфата кальция, а также изменения природы веществ, обусловливающих щелочные свойства рапы. Приведена принципиальная технологическая схема получения из рассолов брома, хлоридов натрия и магния, окиси магния, строительных материалов и других химических продуктов.

Таблиц 2. Иллюстраций 3. Библ. 26 назв.

УДК 551.464/465.45(260)

О корреляциях между некоторыми гидрохимическими и гидрофизическими характеристиками морских водных масс. Адров М. М. Сб. «Химические ресурсы морей и океанов». М., «Наука», 1970, стр. 26—34.

Пространственные и временные изменения океанологических характеристик зависят от процессов смешения водных масс, что просто доказывается высокими коэффициентами корреляции между распределением температуры, солености, кислорода и других показателей. Вместе с этим обнаруживается существование больших вариаций этих коэффициентов в отдельных районах моря, что вызывается процессами метаболизма и другими причинами. Это дает основание составлять частные корреляционные уравнения, находить и картировать для отдельных моментов времени расположение на данной акватории положительных и отрицательных аномалий какого-либо из элементов.

Иллюстраций 4. Библ. 15 назв.

УДК 551.464(268)

О распределении биогенных элементов и растворенного кислорода в водах Арктического бассейна. Белышева Е. В. Сб. «Химические ресурсы морей и океанов». М., «Наука», 1970, стр. 35—42

Рассматриваются данные гидрохимических наблюдений советских воздушных высокоширотных экспедиций (зимние сезоны 1947—1965 гг.) в Арктическом бассейне. Наиболее детально изучено распределение кремнекислоты. Вертикальное распределение кремния к северу от Чукотского моря указывает на опускание богатых кремнекислотой вод тихоокеанского происхождения с материковой отмели в промежуточные слои глубоководной части Арктического бассейна. По распределению глубин промежуточных максимумов кремнекислоты определены границы распространения в бассейне этих вод в зимний сезон. Приводятся данные о среднем содержании кремния, фосфатов, нитратов и растворенного кислорода в различных типах вод приатлантического, центрального и притихоокеанского районов, а также районов, расположенных к северу от Новосибирских островов.

Таблиц 6. Иллюстраций 4. Библ. 7 назв.

УДК 551.464

Гидрохимические исследования нис «Академик Книпович» в Южной и Центральной Атлантике (предварительные результаты). Волковинский В. В., Орадовский С. Г., Федосов М. В. Сб. «Химические ресурсы морей и океанов» М., «Наука», 1970, стр. 43—51.

По данным гидрохимических исследований выявлены следующие особенности гидрохимической и гидрологической структуры районов Южной и Центральной Атлантики: большой градиент в горизонтальном распределении кремния в море Скотия, подъем подповерхностных вод в зоне влияния приэкваториального течения Ломоносова, кислородный дефицит в придонных водах в районе Уолфиш-Бей (Юго-Западная Африка), разнородный характер влияния речного стока на прилегающие океанические воды у впадения в Атлантический океан рек Ла-Платы и Конго.

Обнаружены прямые корреляционные связи между содержанием в морской воде таких биологически активных микроэлементов, как Mn и Mo, и величинами первичной продукции фитопланктона.

Таблица 1. Иллюстраций 6. Библ. 6 назв.

УДК 551.464

Опыт применения новых приборов и методов химического анализа морской воды на нис «Академик Книпович». Орадовский С. Г., Федосов М. В. Сб. «Химические ресурсы морей и океанов». М., «Наука», 1970, стр. 52—55.

Изложена методика определения фосфатов, нитритов и кремнекислоты на фотоэлектроколориметре ФЭК-М с удлиненными кюветами. Фотоэлектроколориметр снабжен осциллографическим индикатором нуля, на который качка корабля не влияет. Стандарты готовятся на морской воде. Очистка ее от остаточных количеств P, Si, N не требуется. Mn и Mo определяются каталитически. Описаны приемы отбора, фильтрования и хранения проб для определения микроэлементов.

Иллюстраций 2. Библ. 9 назв.

УДК 551.464/261/264/

Парциальное давление углекислоты в водах Атлантического океана. Максимова М. П. Сб. «Химические ресурсы морей и океанов». М., «Наука», 1970, стр. 56—66.

По материалам исследований, проведенных на нис «Михаил Ломоносов» во 2, 4, 5, 6, 10, 12 и 14-м рейсах (1956—1963 гг.), рассчитано парциальное давление CO_2 в водах Атлантического океана.

На всем протяжении Атлантического океана от северного полярного круга до южного тропика и от поверхности до глубин более 5 тыс. м pCO_2 колеблется в сравнительно узких пределах от 1,7 до $9{,}7 \cdot 10^{-4}$ *атм*. Зона от 30° с. ш. до 30° ю. ш. характеризуется сложным, пятнистым, распределением величин pCO_2. Северное и южное этого района pCO_2 более однородно.

На огромной площади океана происходит поглощение CO_2 из атмосферы. Равновесие pCO_2 с атмосферой или выделение CO_2 океаном постоянно на сравнительно небольших участках, приуроченных к областям подъема глубинных вод, и периодически изменяется в высоких широтах.

Таблиц 2. Иллюстраций 3. Библ. 19 назв.

УДК 551.464(261.3)

Грунтовые растворы Балтийского моря и Рижского залива. Горшкова Т. И. Сб. «Химические ресурсы морей и океанов». М., «Наука», 1970, стр. 67—78.

Изучено 55 образцов грунтовых растворов с 32 станций в Балтийском море и 25 образцов с 16 станций в Рижском заливе. Содержание биогенных элементов в них находится в прямой зависимости от содержания органического вещества и увеличивается с глубиной залегания осадков. В силу различного качественного состава органического вещества осадков разных морей химический состав грунтовых растворов различен. Например, азотистых соединений содержит больше грунтовые растворы Азовского моря, а фосфатов — Балтики. Обогащение марганцем происходит при восстановительных условиях в воде и грунте. Fe в грунтовых растворах составляет малый процент, так как при окислительных условиях оно выпадает в виде окисей, а при восстановительных — в виде сульфидов.

Таблиц 6. Иллюстраций 2. Библ. 17 назв.

УДК 551.464(261.3)

Некоторые закономерности гидрохимического режима глубоководных районов Балтийского моря. Антонов А. Е. Сб. «Химические ресурсы морей и океанов». М., «Наука», 1970, стр. 79—84.

Динамика подтоков северноморских вод в Балтийское море хорошо фиксируется положением изогалины 10‰. Обнаружена связь между средней годовой глубиной залегания изогалины 10‰, отражающей интенсивность подтока соленых северноморских вод в Балтику и последующим содержанием фосфатов в поверхностной толще открытых районов моря. В Гданьской впадине сдвиг между этими явлениями составляет около трех месяцев, в Готландской — год.

Интегральные кривые средних и годовых значений различных гидрометеорологических характеристик и насыщения фосфатами поверхностных вод открытого моря и заливов показали, что в годы повышенной интенсивности подтока соленых северноморских вод и пониженного речного стока содержание фосфатов в поверхностных водах открытого моря высокое, а в заливах, наоборот, низкое.

Иллюстраций 4. Библ. 11 назв.

УДК 551.464.621(262)

О распределении кислорода в Средиземном море. Егорова В. А. Сб. «Химические ресурсы морей и океанов». М., «Наука», 1970, стр. 85—94.

Рассматриваются результаты наблюдений на 449 станциях, выполненных э/с «Академик С. Вавилов» на всей акватории Средиземного моря в 1956—1963 гг.

Характерные особенности распределения кислорода в Средиземном море определяются главным образом отрицательным водным балансом, водообменом с Атлантическим океаном, изоляцией от глубинной циркуляции последнего и низкой биологической продуктивностью.

В глубоководных районах моря, в вертикальной структуре кислорода выделяются 3 слоя: 1) поверхностный активный слой, расположенный в зоне зимней конвекции, мощностью 50—500 м; 2) промежуточный слой мощностью 150—1700 м; 3) глубинный слой мощностью 250—2000 м простирается от ядра минимума кислорода до дна.

Таблиц 3. Иллюстраций 2. Библ. 52 назв.

УДК 551.464.622(262.5)

Расчет содержания свободной углекислоты и отдельных форм сернистых соединений в воде Черного моря. Скопинцев В. А., Максимова М. П. Сб. «Химические ресурсы морей и океанов». М., «Наука», 1970, стр. 95—108.

По материалам 9-го рейса нис «Михаил Ломоносов» (октябрь 1960) рассчитано парциальное давление углекислоты в воде Черного моря, которое составляет в поверхностном слое $(2,9—3,9)10^{-4}$ *атм* и, увеличиваясь с глубиной, достигает максимальных значений $(25,6 \cdot 10^{-4}$ *атм*) в глубинном слое восточной халистатической области Черного моря. Необходимые для расчетов значения кажущихся констант диссоциации угольной кислоты применительно к солености и температуре вод Черного моря вычислены заново.

Гидросульфидная щелочность возрастает с глубиной как по абсолютному значению, так и по отношению к общей щелочности. На больших глубинах гидросульфидная щелочность более чем в 10 раз превышает боратную. При содержании сероводорода более 1 *мг/л* гидросульфиды составляют в среднем 85—90% от общего содержания сернистых соединений, остальное приходится на свободный сероводород.

На глубинах более 1000 *м* отношение содержания свободного H_2S (*мл/л*) к свободной CO_2 (*мл/л*) составляет ~ 0,5.

Таблиц 11. Иллюстраций 3. Библ. 19 назв.

УДК 551.464.621(262.54)

Кислородный режим Азовского моря и условия его формирования в период зарегулированного стока р. Дон. Макарова Г. Д. Сб. «Химические ресурсы морей и океанов». М., «Наука», 1970, стр. 109—114.

Использованы материалы комплексных съемок Азовского моря за 1953—1964 гг. Степень насыщения и распределение кислорода в водах Азовского моря по сезонам подвержены значительным изменениям. Наиболее мощные факторы, определяющие содержание кислорода: зимой — температура воды и в меньшей степени фотосинтез; весной — развитие фитопланктона и устойчивость вод; летом — динамика вод и осенью в основном — фотосинтез.

Несмотря на снижение водного стока Дона, заморные явления в Азовском море не прекратились. В сравнении с нерегулированным стоком реки площадь зоны заморов увеличилась и включала, кроме центра моря, район Желтинской банки.

Таблица 1. Иллюстраций 3. Библ. 18 назв.

УДК 551.464(262.56)

Количественное распределение цинка в воде Азовского моря. Рожанская Л. И. Сб. «Химические ресурсы морей и океанов». М., «Наука», 1970, стр. 115—117.

Приведены данные о содержании и распределении Zn в водах Азовского моря в июле и октябре 1964 г. и апреле 1965 г. Определения выполнены дитизоновым методом. Концентрация Zn в поверхностном слое колеблется от 3,0 до 24,1 *мкг/л*, в придонном — от 12,4 до 22,8 *мкг/л*. Наиболее низкие значения для воды поверхностного слоя отмечены в июле и октябре в центральной части моря и в апреле — в юго-западной. Это объяснено влиянием рек — Кубани и Протоки. В апреле и июле отмечается некоторое повышение содержания Zn в придонном слое воды по сравнению с поверхностным. В апреле это повышение наблюдалось главным образом в восточной половине моря, где поверхностные слои воды находятся под большим влиянием речных вод Кубани и Протоки. Летом это связано с наиболее интенсивной минерализацией органического вещества и выделением Zn в воду. В октябре в связи с затуханием процессов минерализации и более интенсивным перемешиванием водных масс содержание Zn в поверхностном и придонном слоях выравнивается.

Таблица 1. Иллюстраций 1. Библ. 7 назв.

УДК 551.464

Биогенные элементы в водах глубоководной части Каспийского моря. Шахомова А. С. Сб. «Химические ресурсы морей и океанов». М., «Наука», 1970, стр. 118—125.

Исследования режима биогенных элементов (P, N и Si), проведенные в Каспийском море в 1959—1963 гг., показали значительные изменения их содержания и распределения в толще воды со временем. Абсолютное количество их уменьшилось, что обусловлено в основном сокращением волжского стока. Распределение в толще воды стало более равномерным в связи с изменением газового режима моря. Усиление вертикального перемешивания вод улучшило аэрацию глубинных слоев, возросла интенсивность процессов физико-химического и биохимического обмена в воде. Выявлена количественная связь между P и O_2, которая особенно четко прослеживается ниже деятельной зоны, где условия среды относительно стабильны.

Таблиц 6. Иллюстраций 3. Библ. 4 назв.

УДК 551.464(262.8)

О влиянии взрывов, применяемых при сейсмической нефтеразведке, на химический состав морской воды. Журавлев М. В. Сб. «Химические ресурсы морей и океанов». М., «Наука», 1970, стр. 127—128.

В работе приводится оценка изменений биогидрохимических показателей воды Каспийского моря под влиянием взрывов при сейсмической нефтеразведке.

Изменение химического состава воды при применении 25 кг взрывчатки не отмечено, некоторые отклонения наблюдались при величине заряда 96 кг.

Таблица 1.

УДК 551.464(267)

Некоторые особенности сезонной динамики гидрохимических условий Аденского залива и Аравийского моря. Химица В. А. Сб. «Химические ресурсы морей и океанов». М., «Наука», 1970, стр. 129—140

Рассмотрена сезонная изменчивость гидрохимических условий Аденского залива и Аравийского моря в связи с развитием и сменой муссонной циркуляции водных масс по данным 1961—1964 гг. Гидрохимические элементы в различных слоях воды этих районов перераспределяются под влиянием движения вод, которые вызываются сменой муссонов. Летом вынос биогенных элементов с глубин в верхние слои преобладает у аравийского побережья, зимой — у южного берега Аденского залива и побережья Западного Индостана. В Аденском заливе и Аравийском море пополнение биогенными веществами верхних слоев происходит на протяжении всего года как за счет выноса их из зоны непрямой регенерации, так и в результате минерализации органического вещества в условиях высоких температур. По характеру вертикального распределения O_2 воды Аденского залива и Аравийского моря подразделяются на две зоны (в пределах глубины измерения): зону, благоприятную для жизни рыб и морских организмов, и зону дефицита кислорода. Выходы вод из слоя кислородного минимума на шельф способствуют возникновению там аномальных явлений.

Таблиц 3. Иллюстраций 4. Библ. 12 назв.

УДК 551.464.659(260)

Химические формы золота и вопросы окислительно-восстановительного потенциала морской воды. Пещевицкий Б. И., Аношин Г. Н., Еренбург А. М. Сб. «Химические ресурсы морей и океанов». М., «Наука», 1970, стр. 141—144.

Исходя из данных по составу морской воды, стандартных окислительно-восстановительных потенциалов комплексных соединений золота и окислительно-восстановительного потенциала морской воды, рассчитаны равновесные концентрации различных форм золота.

Преобладающим соединением золота в морской воде является комплексный анион одновалентного золота $AuCl_2^-$. Относительное содержание других форм одно — трехвалентного золота невелико. Поскольку аналитическое содержание золота в морской воде гораздо меньше равновесной концентрации $AuCl_2^-$, то золото может накапливаться в морской воде в виде этого аниона.

Приводимые в литературе значения окислительно-восстановительного потенциала морской воды, измеренные с применением гладкого платинового электрода, не являются истинными, поскольку в отсутствие редокс-систем гладкий платиновый электрод является обратимым по отношению к водородным ионам.

В качестве окислительно-восстановительного потенциала морской воды при расчетах был принят равновесный с атмосферой кислородный потенциал.

Таблиц 2. Библ. 11 назв.

УДК 551.464.7:581.526.325

Химическая основа первичной продуктивности и методы ее исследования. Федосов М. В., Аржанова Н. В. Сб. «Химические ресурсы морей и океанов». М., «Наука», 1970, стр. 145—148.

Степень обеспеченности и интенсивность пополнения фотического слоя биогенными элементами определяет химическую основу первичной продуктивности океанов и морей.

Пополнение биогенными элементами фотического слоя происходит не только за счет стока с суши, но также и в результате поступления из слоя аккумуляции, что имеет первостепенное значение.

Степень обеспеченности биогенными элементами фотического слоя определяется количеством их в «слое компенсации», который характеризуется 100%-ным насыщением O_2 и уравновешением противоположно направленных биохимических процессов. Содержание биогенных элементов в нем принимается за исходное. Это позволяет рассчитать их потребление в фотическом слое и прирост в слое аккумуляции.

Метод «слоя компенсации» применен для анализа биохимической обстановки в зал. Аляска и в Юго-западной Атлантике.

Иллюстраций 2

УДК 581.132(260)

Влияние фосфатов и нитратов на интенсивность фотосинтеза некоторых видов морских динофлагеллат. Акимцева Л. К. Сб. «Химические ресурсы морей и океанов». М., «Наука», 1970, стр. 149—154.

Определены оптимальные для фотосинтеза *Prorocentrum micans* и *Gymnodinium kowalevskii* концентрации P и N при различной доступной обеспеченности их фосфатами. Показана взаимосвязь усвоения фосфора и азота. Голодание по фосфору тормозит усвоение азота. Плавучесть и подвижность динофлагеллат зависит от обеспеченности их фосфором и азотом.

Исследования проводились при оптимальных условиях освещения (15 тыс. *лк*) и температуры (20° С). Массовая пересадка динофлагеллат для кратковременных опытов из питательной среды в среду с определенным содержанием P и N осуществлялась через мембранный фильтр с сефадексом.

Таблиц 1. Иллюстраций 2. Библ. 10 назв.

УДК 577.472:581.135:582.26(260)

Одноклеточные и многоклеточные водоросли — продуценты растворенного органического вещества в море. Бурлакова З. П. Сб. «Химические ресурсы морей и океанов». М., «Наука», 1970, стр. 155—162.

Методом гель-фильтрации на нейтральном сефадексе и сефадексах-ионообменниках изучены внешние метаболиты двух групп морских одноклеточных водорослей: динофлагеллат — *Gymnodinium kovalevskii* Pitz. и *Prorocentrum micans* и диатомовых *Sceletonema costatum* обнаружено сходство в составе комплекса выделяемых этими водорослями органических веществ. Установлено, что среди последних значительную часть занимают низкомолекулярные белки и пептиды.

В экспериментальных условиях методом спектрофотометрии изучено прижизненное выделение органического вещества многоклеточной водорослью *Cystoseira barbata*. Отмечена значительно более высокая скорость выделения в дневные часы по сравнению с ночными. Вместе с тем для каждого из этих времен суток характерна своя постоянная скорость выделения органического вещества.

Иллюстраций 4. Библ. 38 назв.

УДК 581.19(260)

Содержание некоторых биологически активных соединений в макрофитах прибрежной зоны моря. Супрунов А. Т., Бенжицкий А. Г. Сб. «Химические ресурсы морей и океанов». М., «Наука», 1970, стр. 163—168.

В работе описана методика лабораторного определения содержания витаминов B_{12} и B_1 в специально собранных и подготовленных образцах подводной растительности. Содержание белков в макрофитах находилось путем расчета по количеству азота.

Анализ результатов определений показывает, что содержание витаминов группы В и белков в черноморских макрофитах подвержено сезонным колебаниям, связанным с растворением этих соединений в морской воде.

Таблиц 2. Иллюстраций 3. Библ. 18 назв.

УДК 551.464.7(267.5)

Жирнокислотная фракция растворенного органического вещества Красного моря. Витюк Д. М. Сб. «Химические ресурсы морей и океанов». М., «Наука», 1970, стр. 169—175.

Из проб воды Красного моря выделены высшие жирные кислоты растворенного органического вещества. Суммарное содержание жирнокислотных фракций составило 219, 110 и 182 *мкг/л*. Методом газо-жидкостной хроматографии расшифрован состав выделенных фракций. В каждой из них идентифицировано и определено количественно от 8 до 10 насыщенных и по 6 ненасыщенных жирных кислот с 9—20 атомами углерода в молекулярной цепи. Обнаружено количественное преобладание насыщенных кислот (65,1—87,6%), над ненасыщенными (12,4—34,9%). Наряду с кислотами, содержащими четное число атомов углерода в молекуле, обнаружены кислоты с нечетным числом атомов углерода.

Таблиц 2. Иллюстраций 2. Библ. 12 назв.

УДК 551.467.7(267.5)

Содержание бензольной фракции органического вещества в водах Красного моря и Аденского залива. Витюк Д. М. Сб. «Химические ресурсы морей и океанов». М., «Наука». 1970, стр. 175—179.

Бензольная фракция органического вещества, извлеченного из раствора соосаждением с гидроокисью железа, определена количественно весовым путем в пробах воды Красного моря, Аденского залива и Баб-эль-Мандебского пролива, отобранных в октябре-ноябре 1963 г. Содержание ее колебалось от 20 до 580 *мкг/л*. При этом отмечены более резкие колебания в распределении по вертикали, чем по каждому данному горизонту. Среднее значение содержания бензольной фракции для всей вертикали исследованного слоя составило в северной и центральной частях Красного моря 161 *мкг/л*, в южной части Красного моря — 236 *мкг/л*, в Аденском заливе — 275 *мкг/л* и в Баб-эль-Мандебском проливе — 323 *мкг/л*. В Аденском заливе отмечено более равномерное распределение органического вещества по вертикали, чем в Красном море.

Таблица 1. Иллюстрация 1. Библ. 16 назв.

УДК 551.464.7

Методы молекулярной фильтрации и ионного обмена в исследовании органического вещества морской воды. Хайлов К. М. Сб. «Химические ресурсы морей и океанов». М., «Наука», 1970, стр. 180—186.

Рассмотрены некоторые результаты применения методов гель-фильтрации на нейтральных сефадексах и сефадексах-ионообменниках в исследовании растворенного органического вещества морской воды. Названные методы использовались как для выделения из воды и концентрирования, так и для фракционирования выделенных соединений. Метод дает возможность исследовать растворенные высокомолекулярные соединения, получая их в обессоленном состоянии. Отмечается, что ряд растворенных в воде веществ вступает с нейтральным сефадексом в слабое сорбционное взаимодействие, что может указывать на их возможную сорбцию на взвешенных в воде частицах в природных условиях. Значительная часть выделенных из морской воды гидрофильных органических соединений является анионами. Фракции низкомолекулярных органических веществ морской воды, не сорбирующихся ни на нейтральных сефадексах, ни на сефадексах-ионообменниках может быть выделена на смолах типа Даукса.

Иллюстраций 5. Библ. 4 назв.

УДК 551.464

Исследование флуоресценции растворенного органического вещества морской воды. Лапшарев С. В., Федосеев М. В. Сб. «Химические ресурсы морей и океанов». М., «Наука», 1970, стр. 187—192.

Спектр возбуждения флуоресценции имеет один максимум при 370 *мкм*, спектр флуоресцентного излучения — при 483 *мкм*. Спектральные свойства идентичны для проб морской воды из Каспийского, Черного, Красного морей и Атлантического и Индийского океанов.

На интенсивность флуоресценции пробы оказывают влияние температура пробы и активность водородных ионов. Доказано наличие флуоресцирующих органических кислот среди флуоресцирующих органических веществ морской воды.

На примере измерения интенсивности флуоресценции поверхностных вод Каспийского моря показана возможность индикации различных водных масс.

Иллюстраций 6. Библ. 6 назв.

УДК 551.464.7 627.5(26)

Применение люминесцентного метода при изучении органического вещества чистых и загрязненных речных вод. Спицельников В. Е. Сб. «Химические ресурсы морей и океанов». М., «Наука», 1970, стр. 193—201.

Излагаются методы и результаты определения некоторых органических веществ, обусловливающих люминесценцию вод. Сумма этих соединений разделена на вещества растворимые и нерастворимые в органических растворителях. Для извлечения из воды последней группы органических веществ применено концентрирование их в зоне капиллярного поднятия на полосках хроматографической бумаги 7 × 200 *мм* при 40° С.

Исследованы воды рек Москвы и Оки. Максимальное содержание битумов (4,9—1,8 *мг/л*) обнаружено в водах Москвы в пределах города. Они были представлены тяжелыми смолисто-асфальтеновыми фракциями. В пунктах, расположенных на расстоянии 50 и более километров от источника загрязнения, битумы составляют 0,47—0,33 *мг/л*. В воде р. Оки на участке Шурово — Щилово содержание битумов колеблется от 0,024 до 0,036 *мг/л*.

Таблиц 4. Иллюстраций 1. Библ. 20 назв.

УДК 551.464

Исследование пены как метод обнаружения минеральных и органических веществ, содержащихся в природных водах в малых количествах. Драчев С. М., Былинкина А. А. Сб. «Химические ресурсы морей и океанов». М., «Наука», 1970, стр. 202—208.

Исследовалась пена, образующаяся на чистых и загрязненных водоемах — реках и водохранилищах. Сухой остаток жидкости, образовавшийся при разрушении пены, не менее чем наполовину состоит из органического вещества. Содержание органического углерода в пенной жидкости было на два порядка выше, чем в воде. Значительная часть органического вещества пены растворяется в хлороформе и эфире. На загрязненном участке р. Москвы по мере удаления от места выпуска сточных вод величина потерь при прокаливании, содержание органического углерода и азота и их соотношение снижались. В пенной жидкости обнаружено высокое содержание Fe, Mn, P. Повышенный по сравнению с водой уровень бета-активности проб пены, отобранных на чистых водоемах, указывает на концентрирование продуктов деления урана. Высказывается предположение о связи повышенной радиоактивности пены с накоплением в ней гидроокиси железа и поверхностно-активных веществ.

Таблиц 6. Библ. 7 назв.

УДК 551.464

Новый вариант определения перманганатной окисляемости морских вод в щелочной среде. Скопинцев В. А., Николаева Е. А. Сб. «Химические ресурсы морей и океанов». М., «Наука», 1970, стр. 209—214.

Описан новый вариант метода определения окисляемости в щелочной среде, позволяющий получить результаты, близкие к данным перманганатной окисляемости в кислой среде — по Кубелю. Метод предназначен для вод морей и океанов, а также и для солоноватых и соленых вод суши (соленые озера, высокоминерализованные подземные воды и т. д.). Вычисленные величины отношений кислорода перманганатной окисляемости в щелочной среде (в данном варианте) в *мгО/л* к органическому углероду в *мгО/л* в водах Атлантического океана колеблются от 0,42 до 0,62 и в среднем составляют около 0,5. В тех же водах отношение перманганатной окисляемости в нейтральной среде в *мгО/л* к кислороду перманганатной окисляемости в щелочной среде в среднем составляет около 0,25. В водах ряда изученных морей величина этого отношения выше.

Таблиц 2. Библ. 16 назв.

УДК 551.352.4(262.8)

Сравнительная геохимическая характеристика органического вещества современных осадков западного и восточного склонов Южно-Каспийской впадины. Али-Заде А. А., Вефер В. В., Шойхет П. А. Сб. «Химические ресурсы морей и океанов». М., «Наука», 1970, стр. 215—225.

Изучено органическое вещество, в том числе — его битуминозные и углеводородные компоненты современных осадков Южного Каспия.

Как показало исследование, бассейн седиментации Южного Каспия весьма благоприятен для накопления и преобразования в осадках исходного для нефти органического вещества. Осадки не только терригенные, но и карбонатные, отложения различных фаций (от лагунных до глубоководных) и различного гранулометрического состава в подавляющем большинстве случаев характеризуются восстановительной средой, способствующей процессу генерации углеводородов. Из числа изученных фаций повышенное содержание углеводородов более свойственно фациям лагун, полузамкнутых заливов и мелководным фациям шельфа. Лишь условия литорали, а также осадков, подвергающихся субаральному выветриванию, явно неблагоприятны для образования углеводородов.

Таблиц 5. Иллюстраций 2. Библ. 11 назв.

УДК 551.352.4(262,5)

Особенности состава органического вещества глубоководных осадков Черного моря. Флоровская В. Н., Гурский Ю. Н. Сб. «Химические ресурсы морей и океанов». М., «Наука», 1970, стр. 226—236.

Приводятся результаты изучения состава и распределения органического вещества глубоководных осадков центральной и северной частей Черноморской котловины. Наибольшее содержание органического вещества оказалось приуроченным к сапропелевым прослоям древнечерноморских осадков. Количество битумоидов в них достигает 6,5%, гуминовых веществ — 11%, $C_{орг}$ — 22%. Кроме того, установлено присутствие высокомолекулярных длинноцепочечных соединений типа кислот, а также высококонденсированных ароматических углеводородов — перилена и 1,12-бензперилена. Под микроскопом обнаружены углеродистые вещества, близкие к кериту, асфальтиту и нефти, находящейся в трещинах, секущих керит и асфальтит.

Высказывается предположение о том, что в изученных образцах, помимо битумоидных веществ сингенетичных осадков, возникающих за счет органического вещества биогенной природы, могли образоваться также и углеродистые вещества абиогенной природы, эпигенетичные по отношению к вмещающим их осадкам.

Таблиц 4. Иллюстраций 2. Библ. 21 назв.

УДК 551.352.4(264)

Новые данные о составе органического вещества осадков Гвинейской котловины. Флоровская В. Н., Вихренко Н. М., Теплицкая Т. А. Сб. «Химические ресурсы морей и океанов». М., «Наука», стр. 237—245.

Сопоставление результатов изучения органического вещества донных осадков Атлантического океана показало, что в пределах Гвинейской котловины наблюдаются максимальное содержание его и своеобразный качественный состав.

Помимо общепринятых параметров, характеризующих органическое вещество современных осадков ($C_{орг}$ и групповой состав), впервые был изучен индивидуальный углеводородный состав экстрагированного органического вещества.

Из числа обнаруженных многоядерных ароматических углеводородов наиболее широко распространенным оказался пятиядерный ароматический углеводород — перилен.

При сопоставлении содержания перилена гуминовых и битумоидных веществ по колонкам различных станций видно, что эти параметры не всегда коррелируются. Высокое и более или менее равномерное содержание гуминовых веществ в осадках связано, вероятно, с выносами африканских рек (Нигер, Конго и др.), а повышенное содержание перилена может быть объяснено особенностями тектонического строения дна.

Таблица 1. Иллюстраций 3. Библ. 11 назв.

ХИМИЧЕСКИЕ РЕСУРСЫ
МОРЕЙ И ОКЕАНОВ

Утверждено к печати
Океанографической комиссией
Академии наук СССР

Редактор *Н. Н. Пенов*
Художественный редактор *Н. Н. Власик*
Технические редакторы *С. Г. Тихомирова,*
Л. И. Золотухина

Сдано в набор 11/V 1970 г. Подписано к печати 26/XI 1970 г.
Формат 70×108¹/₁₆. Бумага № 1.
Усл. печ. л. 22,4. Уч.-изд. л. 22,2. Тираж 1200.
Т-16964. Тип. зак 640

Цена 2 р. 41 к.

Издательство «Наука».
Москва К-62, Подсосенский пер., 21

2-я типография издательства «Наука».
Москва Г-99, Шубинский пер., 10