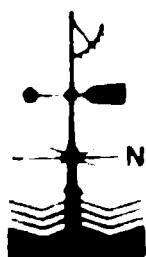
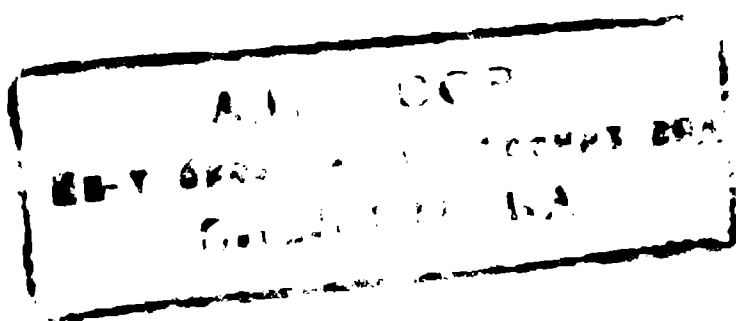


Б. А. Скопинцев

**ФОРМИРОВАНИЕ
СОВРЕМЕННОГО
ХИМИЧЕСКОГО
СОСТАВА
ВОД
ЧЕРНОГО
МОРЯ**

32.717



ГИДРОМЕТЕОИЗДАТ ЛЕНИНГРАД 1975

На основе последних материалов дается представление о химическом составе вод открытой, глубоководной части Черного моря. Рассматривается состояние равновесных систем в водах моря: окислительно-восстановительная, сульфидная, карбонатная. Сведения даются по всей вертикали моря. Составлен химический баланс вод. Показана особенность химического состава вод Черного моря по сравнению с водами океана. Рассмотрены процессы, определяющие специфические условия формирования химического состава вод, и дана приближенная количественная оценка их интенсивности.

Рассчитана на специалистов геохимиков, гидрохимиков, океанологов, гидробиологов.

On the basis of recent materials the notion of chemical structure of open, deep-water part of the Black Sea is given. The condition of equilibrium systems in the sea water, such as: oxidation — reduction, sulphide, carbonate are considered. Information is given on the whole vertical of the sea. The chemical balance of the water is presented. All the peculiarities of the Black Sea water chemical structure in comparison with ocean water are shown. The processes which influence the specific condition of water chemical structure formation are treated. The approximate quantitative estimation of their intensity is given.

The monograph will be of interest to geochemists, hydrochemists, oceanologists, hydrobiologists.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Прошло 85 лет со времени первой глубоководной экспедиции по изучению Черного моря, в которой было установлено, что в отличие от других морей и океанов в Черном море в сравнительно малом верхнем слое вода содержит кислород, а вся остальная толща вод безжизненна, если не принимать во внимание анаэробных бактерий. Это море является единственным водоемом на земном шаре, в котором объем сероводородсодержащих вод достигает огромных размеров. В отдельных частях морей и океанов имеются участки, в которых сероводородсодержащие воды сохраняются в течение всего года. Это давно известные норвежские фиорды, отдельные участки Аравийского моря, впадина Карьяко на шельфе Карибского моря, прилегающем к Венесуэле, озеро-фиорд Нитинет на тихоокеанском побережье Северной Америки и некоторые другие.

Аналогичные условия имеются и в ряде озер на разных материках: в некоторых горных озерах Швейцарии, ФРГ, Италии, ряде озер США, Японии и Африки. Это так называемые меромиктические озера, в которых вертикальная циркуляция вод, как и в Черном море, не доходит до дна. В нашей стране к такому типу озер относятся: Беловодь (Владимирская обл.), Могильное (на о. Кильдин), Гёк-Гель (Азербайджанская ССР) и др.

Проведенные исследования на Черном море уже вскоре после указанного открытия показали, что не только наличие сероводорода является специфической его особенностью. Одновременно отличается содержание и соотношение ряда компонентов химического состава его вод, особенно в анаэробной зоне.

Всестороннее исследование Черного моря в нашей стране получило значительное развитие с 20-х годов. В этих работах принимали и принимают участие Севастопольская морская обсерватория, Севастопольская биологическая станция АН СССР (в настоящее время Институт биологии южных морей АН УССР), Главное гидрографическое управление, Всесоюзный научно-исследовательский институт морского рыбного хозяйства и океанографии, его Азово-Черноморский филиал (Азово-Черноморский научно-исследовательский институт морского рыбного хозяйства и океанографии) и Батумская станция, Морской гидрофизический институт АН СССР и УССР, Институт океанологии АН СССР, Государственный океанографический институт и другие научные и проектные организации. Проводятся также работы и исследователями других черноморских стран: в последнее время были выполнены исследования американскими и другими зарубежными учеными.

Специфическая гидрохимическая обстановка на Черном море, естественно, отражается и на других его характеристиках: гидрологических, геологических, биологических. Это лишнее

подтверждение взаимосвязи всех процессов, протекающих в морях, океанах и водоемах суши.

Полученный материал по химии Черного моря позволяет, при учете достижений других разделов океанографии, подойти к выяснению закономерностей тех специфических процессов, которые протекают в этом море и которые характерны и для других сероводородсодержащих водоемов. Среди них первоочередное значение приобретает изучение восстановительных и окислительных процессов. Их изучение именно в Черном море дает особые преимущества в силу установившегося в нем динамического равновесия всех систем и большой мощности сероводородсодержащей толщи вод. Поэтому временные колебания всех факторов, обуславливающих развитие разнообразных процессов, не могут оказать существенного и длительного влияния на системы.

Необходимо отметить, что детальное изучение химии Черного моря приобретает особо важное значение в наше время, когда вследствие расширения человеческой деятельности отдельные участки морей и ряд водоемов суши подвергаются эвтрофикации. Одним из последствий этого является повышение биологической продуктивности в них, что приводит к прямому ухудшению качества вод и косвенно к обогащению дна органическими остатками. А это обуславливает возникновение анаэробной обстановки на дне и в глубоких слоях водоема.

Приведенные в книге фактические данные по химии вод Черного моря включают в себя все известные автору опубликованные материалы, преобладающая часть которых, естественно, отечественная. Их изложению предпослана краткая характеристика морфометрии моря, его гидрологии, геологии, биологии и микробиологии. Без учета данных этих дисциплин невозможна достаточно полная оценка рассматриваемой специфики современного химического состава вод Черного моря.

В этом же плане используются и проводимые в книге сопоставления ряда фактических данных, полученных в Черном море, с соответствующими данными о водах океанов и других морей. Известна плодотворность метода сравнительного изучения и сопоставления.

Автором предпринята попытка расчета ряда процессов, обуславливающих специфику многих сторон химии вод Черного моря. Из-за неполноты сведений полученные результаты пока имеют приближенное значение.

Изложение отдельных глав по химии вод Черного моря начинается несколько необычно — с органического вещества. Это обусловлено тем, что именно органическое вещество и все процессы, влияющие на его превращение в море, являются главными факторами, определяющими особенность химического со-

става вод Черного моря (как и других сероводородсодержащих водоемов).

Автор приносит глубокую благодарность члену-корреспонденту АН СССР О. А. Алекину, профессору М. Г. Валяшко, члену-корреспонденту АН УССР В. Н. Грезе, профессору А. Д. Добровольскому, доктору биологических наук Ю. И. Сорокину, сделавшим ряд ценных замечаний в процессе написания этой книги, а также Т. А. Айзатуллину, оказавшему большую помощь при подготовке рукописи к печати.

I

КРАТКАЯ ФИЗИКО-ГЕОГРАФИЧЕСКАЯ, ГИДРОЛОГИЧЕСКАЯ, ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЧЕРНОГО МОРЯ

Глава 1

ФИЗИКО-ГЕОГРАФИЧЕСКИЙ ОЧЕРК ЧЕРНОГО МОРЯ

Палеогеография

На основании палеонтологического изучения береговых отложений, а в последующем и донных отложений установлено, что в границах, довольно близких к современным, Черное море существовало еще в конце четвертичного периода (Архангельский и Страхов, 1938; Кленова, 1948).

В начале четвертичного периода (по разным оценкам от 600 000 до 1 000 000 лет) черноморский бассейн представлял собой солоноватоводный водоем (Чаудинское и позже Древнеэвксинское озеро). В середине четвертичного периода этот бассейн соединялся через Босфор со Средиземным морем и его воды были более солеными, чем в настоящее время (Карангатское море). В последующее время связь через Босфор прекратилась и образовался солоноватый, не содержащий сероводорода водоем — Новоэвксинское озеро. По возрасту этот бассейн соответствует последнему оледенению и большей части послеледникового времени (Страхов, 1948).

Убедительным подтверждением значительного опреснения вод Новоэвксинского моря являются результаты определения хлорности иловых вод, полученных путем отжатия осадка из десяти-метровой колонки, полученной в открытой части Черного моря (Бруевич, 1952; Бруевич и Шишкина, 1959; Шишкина, Павлова, Быкова, 1969). В придонной воде современного Черного моря и в иловой воде верхнего слоя осадка хлорность равна 12,2 - 12,4‰, с глубиной она понижается и на 8—10 м колеблется от 4 до 6,8‰.

Следующий и современный этап Черного моря начался с восстановления связи со Средиземным морем через Босфор. Время, разграничивающее переход Новоэвксинского бассейна

в новый — Древнечерноморский, датируется следующим образом. На основании изучения микроструктуры глубоководных осадков полагают, что этот переход имел место около 5000 лет тому назад (Страхов, 1941). В начальный период осолонение вод Древнечерноморского бассейна было сравнительно небольшим. Здесь, очевидно, сказывалось и мощное поступление материковых вод, несущих паводковые воды тающих ледников. В дальнейшем по мере увеличения солености глубинных вод и возрастания толщины этого слоя в силу создавшейся стратификации вертикальная циркуляция вод не доходила до глубинных слоев. Это привело к прекращению поступления в их воды растворенного кислорода. В результате начался процесс восстановления сульфатов (сульфатредукция), кислород которых использовался бактериями на окисление органического вещества падающих из верхних слоев остатков отмерших организмов.

В это время донные отложения глубоководной части моря, по сравнению с новоэвксинским временем, характеризуются высоким содержанием органического углерода и малым содержанием карбонатов. По достижении солености воды в море, соответствующей современной величине, в глубоководных отложениях содержание органического углерода уменьшилось, но сильно возросло содержание в них карбонатов. В море на глубине, превышающей 180—200 м, донных организмов уже не стало; изменились и некоторые петрографические характеристики донных отложений (Страхов, 1954).

По А. П. Виноградову, В. А. Гриненко, В. Н. Устинову (1962), данные по изотопному составу серы (^{32}S и ^{34}S) черноморских илов подтверждают мнение о том, что сульфатредукция на дне Черного моря началась после того, как в солоноватоводном Новоэвксинском бассейне соленость воды стала возрастать вследствие проникновения средиземноморских вод через Босфор. Этими исследователями было также проведено определение радиоактивного изотопа углерода (^{14}C) в органическом веществе глубоководных илов, отложившихся на границе новоэвксинских и древнечерноморских осадков. Оказалось, что отложение последних началось примерно 7500—8000 лет тому назад. Эту дату в настоящее время принимает и Н. М. Страхов (1971).

На основании результатов определения радиоизотопа углерода в колонках грунта, взятого из донных отложений Черного моря, Росс и др. (Ross et al., 1970) считают, что последняя изоляция Черного моря от Средиземного была примерно от 20 000 до 10 000 лет тому назад. Это было вызвано общим понижением уровня океана вследствие последнего оледенения на материке. Последующее потепление климата, приведшее к таянию ледников, вызвало повышение уровня океана, увеличение стока пресных вод в Черноморский бассейн и его дальнейшее опреснение.

Связь его со Средиземным морем восстановилась примерно 12 000—7000 лет тому назад, что и привело к постепенному осолонению вод Черного моря.

Формирование в нем донных осадков, богатых органическими веществами, американские исследователи также относят к тому времени, когда поступление паводочных вод в Черное море уменьшилось, а соленость его вод стала возрастать. Она достигла современного уровня около 3000 лет тому назад. С повышением солености черноморской воды упомянутые исследователи связывают и увеличение содержания в донных отложениях карбоната кальция, источником которого в основном были частицы известкового скелета планктонных организмов кокколитофорид (Викгу et al., 1970; Страхов, 1971). В это же время содержание органического углерода в осадках уменьшилось.

Согласно Дьюзеру (Deuser, 1972), определившему содержание изотопов кислорода и углерода в карбонатах и изотопов углерода в органическом веществе донных отложений в отдельных слоях шестиметровых колонок, Черное море стало пресноводным (или солоноватоводным) водоемом в период времени от 17 000 до 9000 лет тому назад. Подъем уровня вод в океане Дьюзер датирует примерно 15 000 лет тому назад, а достижение средиземноморскими водами уровня порога в Босфоре относит ко времени от 11 000 до 9000 лет тому назад. Это привело к осолонению опресненных вод Черного моря того времени; современная величина солености в его водах, по мнению Дьюзера, была достигнута около 3000 лет тому назад. В последующее время значительного изменения ее величины не наблюдалось.

Таким образом, современные более детальные исследования истории Черного моря не только в основном подтвердили прежние представления, но и значительно их расширили.

Глава 2

МОРФОМЕТРИЯ СОВРЕМЕННОГО ЧЕРНОГО МОРЯ

Черное море за пределами его северо-западной мелководной части представляет собой громадную котловину со сравнительно плоским дном и довольно крутыми берегами.

Согласно Морскому атласу (1953), общая площадь поверхности Черного моря 423 000 км², общий объем 537 000 км³. Максимальная глубина 2245 м и средняя глубина 1271 м.

По последним опубликованным данным (Гончаров и др., 1965), площадь всей поверхности моря 420 325 км², объем

547 015 км³, максимальная глубина 2212 м и средняя глубина 1301 м. Эти величины лишь немного отличаются от тех, которые были использованы С. В. Бруевичем в его обстоятельной работе, посвященной в основном тем задачам химии Черного моря, которые связаны с его биологической продуктивностью (1953).

В табл. 1 приведены размеры площадей поверхности Черного моря на различных глубинах (Гончаров и др., 1965) и на рис. 1 — расположение соответствующих изобат.

Таблица 1

Площади Черного моря между отдельными изобатами (в км² и в % от площади всей поверхности моря)

	Интервалы между изобатами, м								Общая пло- щадь моря
	0—100	100—200	200—500	500—1000	1000—1500	1500—2000	2000—2200	>2200	
км ²	101 452	11 400	14 610	21 220	33 480	86 571	135 322	16 270	420 325
% от общей площади	24,1	2,7	3,5	5,0	8,0	20,6	32,2	3,9	100

Как следует из табл. 1, площадь поверхности моря с глубинами <2000 м составляет около 2/3, площадь с глубинами >2000 м несколько больше 1/3 от всей площади моря.

Площадь поверхности моря с глубинами ≤200 м, толщу которой можно считать аэробной по всей акватории моря, составляет около 27% (от всей площади), из которых бо́льшая доля приходится на северо-западную часть моря с глубинами <100 м.

В табл. 2 приведены приближенные данные по послойным объемам воды Черного моря, вычисленные В. П. Гончаровым по формуле

$$V = \frac{S_n + S_{n+1}}{2} h,$$

где S_n, S_{n+1} — послойные площади моря в км² и h — высота слоя между изобатами в м.

Из табл. 2 следует, что общий объем вод Черного моря по сумме послойных объемов примерно на 1% меньше общего объема, вычисленного теми же авторами по батиграфической кривой. Таким образом, достоверность этих расчетов лежит в пределах ±1%.

Согласно этим расчетам, объем воды в пределах 0—200 м составляет около 13% всего объема; остальные 87% приходится на сероводородную — анаэробную зону. Те же величины

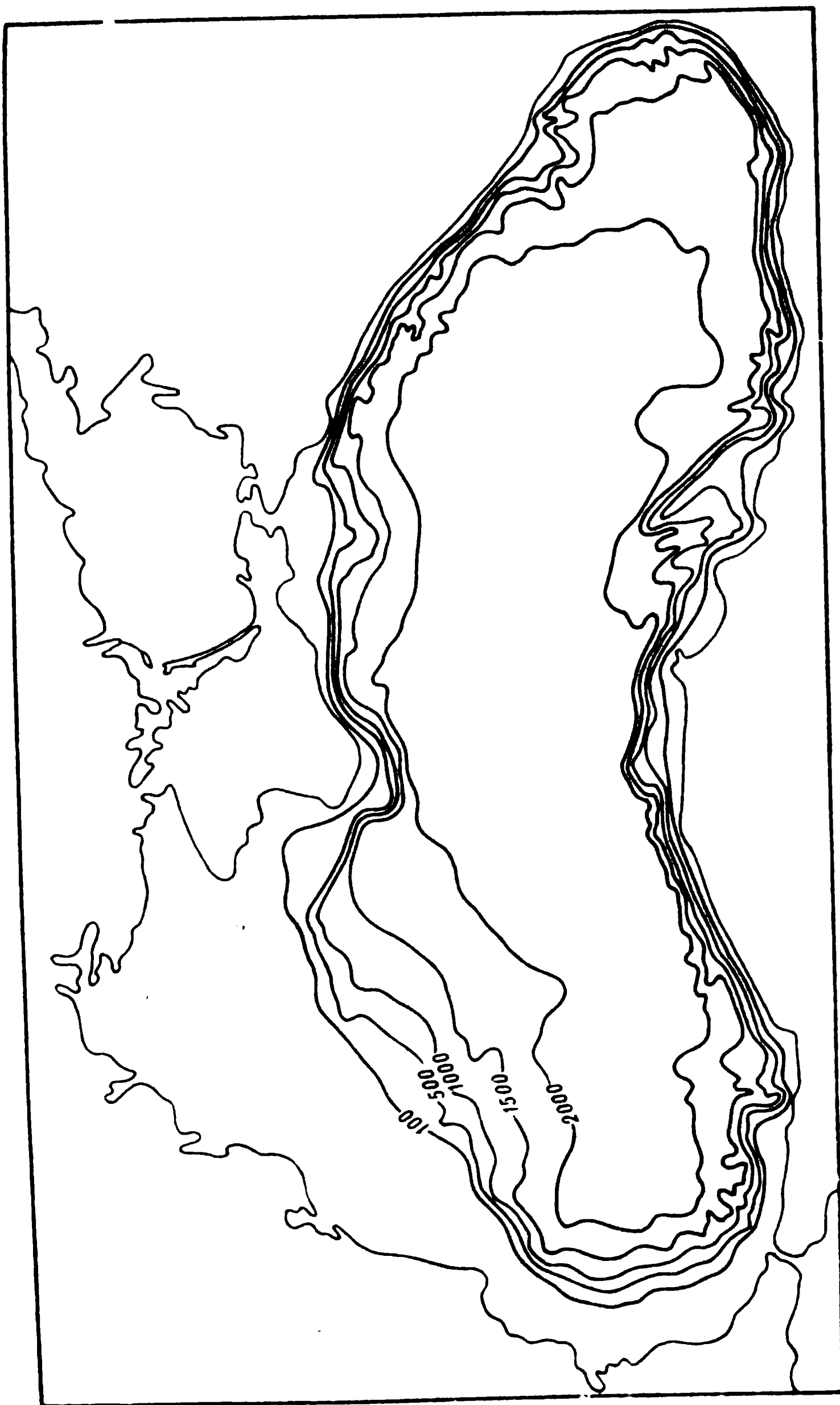


Рис. 1. Батиметрическая карта Черного моря (Тримонис, 1973).

Таблица 2
Объем вод в отдельных слоях Черного моря
(в км³ и в % от общего объема)

Глубина слоя, м	Объем вод	
	км ³	% от общего объема
0—100	36 960	6,8
100—200	31 317	5,8
200—300	30 500	5,6
300—500	59 550	11,0
500—1000	141 126	26,1
1000—1500	127 477	23,6
1500—2000	97 439	18,0
2000—2200	16 786	3,1
>2200	65	0,01
Сумма	541 220	100

приведены в книге А. К. Леонова (1960). По В. Н. Никитину (1949) объем верхних слоев воды Черного моря, населенных аэробными организмами, близок к 14%. Отметим, что относительные объемы вод от 200 до 1000 м и от 1000 м до дна практически равны 43 и 45% соответственно.

Приведенные расчеты убедительно иллюстрируют котловинный рельеф дна Черного моря.

Глава 3

ВОДНЫЙ БАЛАНС

Изучение водного баланса Черного моря (или отдельных его составляющих) было начато еще в конце прошлого века. В последние 20 лет был опубликован ряд работ (Богданова, 1959 г.; Бруевич, 1953, 1960; Солянкин, 1963), в которых подробно рассмотрены результаты предыдущих исследований и представлены новые данные. Цитированные авторы отмечают, что приводимые ими величины составляющих водного баланса имеют приближенное значение; это обусловлено малочисленностью непосредственных наблюдений.

В первую очередь это относится к атмосферным осадкам и испарению; более надежными можно считать данные по речному стоку, водообмену через Керченский пролив и поступлению вод из Босфора.

В табл. 3 приведены данные цитированных авторов по водному балансу Черного моря. Приходная статья баланса у всех авторов практически одинакова; как отмечает С. В. Бруевич (1953), согласно С. О. Макарову и Л. Меллер объем вод, поступающих из Босфора, равен соответственно 179 и 193 км³. Если данные по речному стоку и испарению у С. В. Бруевича и Е. В. Солянкина близки, то объем поступающих атмосферных вод отличается почти в 2 раза. Исходя из того, что Е. В. Солянкин использовал не только данные прибрежных и островных станций, но и результаты многолетних наблюдений на судах, его данные, по-видимому, представляются более обоснованными.

Таблица 3
Водный баланс Черного моря (в км³/год)

Приход	С. В. Бруевич (1953, 1960)	А. К. Богданова (1959г)	Е. В. Солянкин (1963)	Расход	С. В. Бруевич (1953, 1960)	А. К. Богданова (1959г)	Е. В. Солянкин (1963)
Речной сток	350		346 *	Испарение	350		332
Осадки	225		119				
Приток из Босфора	175	174	176	Сток в Босфор	400	357	340
Приток из Азовского моря			53	Сток в Азовское море			32
Сумма	750		694	Сумма	750		704
Невязка			10				
Отношение объема верхнего и нижнего течений в Босфоре					2,28	2,04	1,93
Принятая ** соленость нижнего течения в Босфоре, ‰	34	34,9	34,8	Принятая соленость верхнего течения в Босфоре, ‰	17	18,2	18,0

* Здесь не учтен сток рек, впадающих в Азовское море.
** Принятые нами значения солености (хлорности) вод верхнего и нижнего течений в Босфоре при уравновешенном солевом балансе составляют 18,00 (9,95) и 34,33 (19,00) ‰.

Этим исследователем учтен и водообмен между Черным и Азовским морями. Его результирующая равна 21 км³ ежегодного стока в Черное море. По другим литературным данным (Гидрометеорологический справочник Азовского моря, 1962; Цурикова и Шульгина, 1964) ежегодное поступление вод из Азовского в Черное море составляет не 53, а 49 км³/год. В этом

случае результирующая водообмена через Керченский пролив равна не 21, а 17 км³/год, т. е. несколько меньше.

Объем стока черноморских вод через Босфор имеет наибольшую величину по С. В. Бруевичу; согласно двум другим авторам размеры этого стока меньше. Величины избытка пресных вод в Черном море, рассчитанные по водному балансу (речной сток плюс осадки плюс результирующая водообмена через Керченский пролив минус испарение) и по водообмену через Босфор (разница между верхним и нижним течениями), равны между собой согласно С. В. Бруевичу (225 и 225 км³) и несколько различаются согласно Е. В. Солянкину (154 и 164 км³). Последний объясняет эту «невязку» неточностью определения атмосферных осадков. Абсолютные величины избытка пресных вод в Черном море, полученные этими авторами, значительно различаются. Соответствующая величина, рассчитанная А. К. Богдановой по водообмену через Босфор, занимает примерно среднее положение (183 км³).

На основании приведенных в табл. 3 данных по расходу верхнего и нижнего течений в Босфоре и принятой авторами солености этих вод находим, что по С. В. Бруевичу и А. К. Богдановой солевой баланс вод Черного моря близок к уравновешенному с небольшой тенденцией выноса солей из Черного моря над поступлением. Величины их соотношения соответственно составляют 1,14 : 1 и 1,06 : 1. По Е. В. Солянкину солевой баланс в Черном море уравновешен.

Глава 4

ГИДРОЛОГИЯ МОРЯ

Основные гидрологические характеристики. Нет необходимости давать исторический обзор гидрологических работ на Черном море. Этому вопросу посвящен ряд обстоятельных публикаций; современный обзор имеется в монографии Д. М. Филиппова (1968). Упомянем лишь, что систематическое исследование гидрологии Черного моря начато в 1890—1891 гг. (Шпиндлер и Врангель, 1899). Здесь же ограничимся описанием некоторых гидрологических характеристик, уделив основное внимание перемешиванию и водообмену (циркуляции) вод, что оказывает большое влияние на распределение всех компонентов химического состава вод Черного моря. Упомянем лишь, что в ранний период работ на Черном море некоторые исследователи полагали, что сероводородсодержащие воды моря застойны и

водообмен между этими водами и верхними кислородсодержащими водами совершается чрезвычайно медленно.

Важной особенностью Черного моря является значительное увеличение солёности его вод по вертикали, что обусловлено поступлением большого количества речных вод в поверхностные слои моря и солёных мраморноморских вод в глубинные. В результате наблюдается большое расслоение вод в слое 0—200 м:

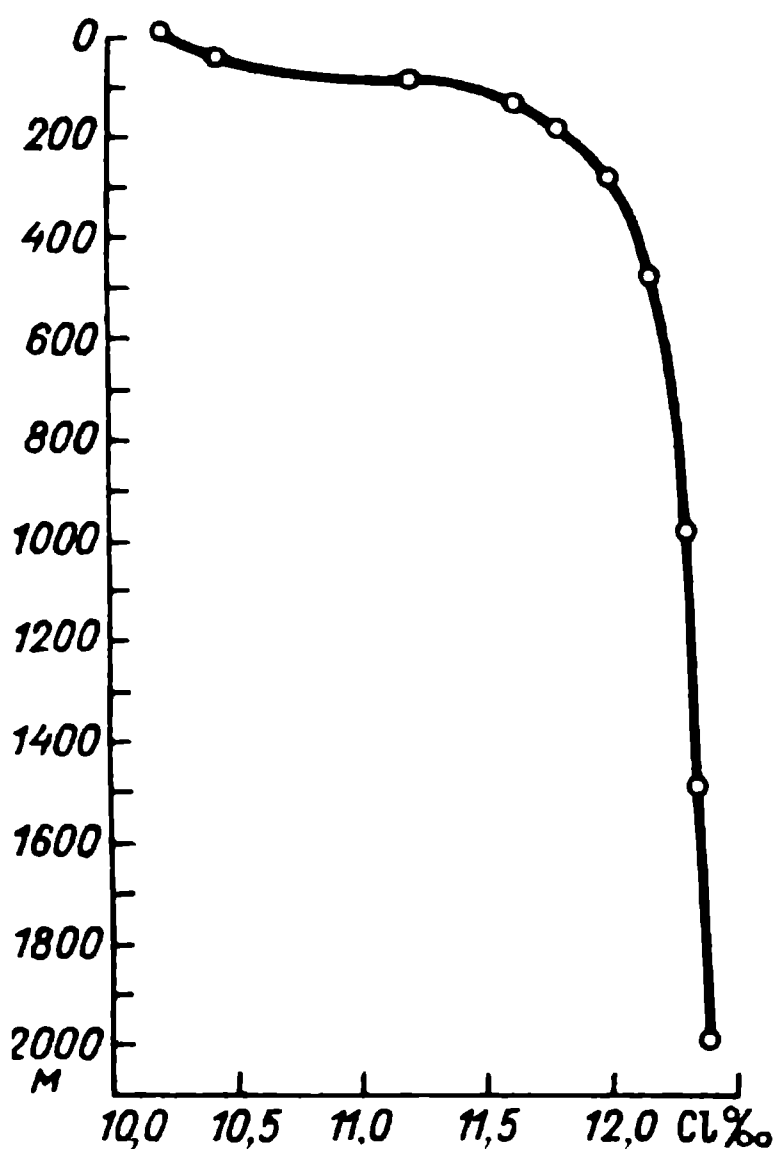


Рис. 2. Средняя хлорность воды Черного моря (в ‰).

от поверхности до 2000 м солёность в среднем возрастает более чем на 4‰, в слое от 50 до 100 м — на 1,5‰, от 0 до 100 м — на 2‰ и от 0 до 200 м — более чем на 3‰ (рис. 2). На поверхности открытого моря солёность изменяется примерно от 17,5 до 18,3‰, что почти в 2 раза меньше солёности поверхностных вод Мирового океана. Наблюдается заметное изменение солёности черноморской воды в различные сезоны; в западной части моря оно проявляется до 150 м, в восточной — до 100—120 м; глубже солёность в обеих частях моря одинакова (рис. 3) (Большаков, 1968).

Имеющиеся колебания солёности вод Черного моря обусловлены не только различной в разных его районах интенсивностью циркуляции вод (о чем будет сказано ниже), но также непо-

стоянством объема вод речного стока и колебаниями водообмена через Босфор. Интенсивность последнего определяется разностью уровней и плотностей воды на концах пролива (Богданова, 1972).

Детальные наблюдения в прибосфорском районе Черного моря установили зависимость водообмена в этом проливе от ветра и сгонно-нагонной циркуляции в прибосфорских районах Мраморного и Черного морей. Значительна роль материкового стока: его увеличение приводит к усилению верхнебосфорского течения, а его уменьшение, вызывая понижение уровня Черного моря, сопровождается усилением нижнебосфорского течения. Возрастающее использование речных вод черноморского бассейна приводит к постепенному уменьшению разницы уровня от Черного моря к Средиземному.

Температура воды в открытом море значительно изменяется лишь в слое от 0 до 50—75 м, достигая на поверхности летом около 20°C . На глубине 50—100 м располагается слой минимальной температуры ($6\text{--}7^{\circ}\text{C}$), которая мало меняется в течение года. Ниже с увеличением глубины температура воды медленно возрастает от $8,60^{\circ}\text{C}$ на 200 м до $9,11^{\circ}\text{C}$ на 2000 м (Водяницкий, 1948). Такое ее повышение предположительно объясняют геотермическим потоком тепла, который вызывает

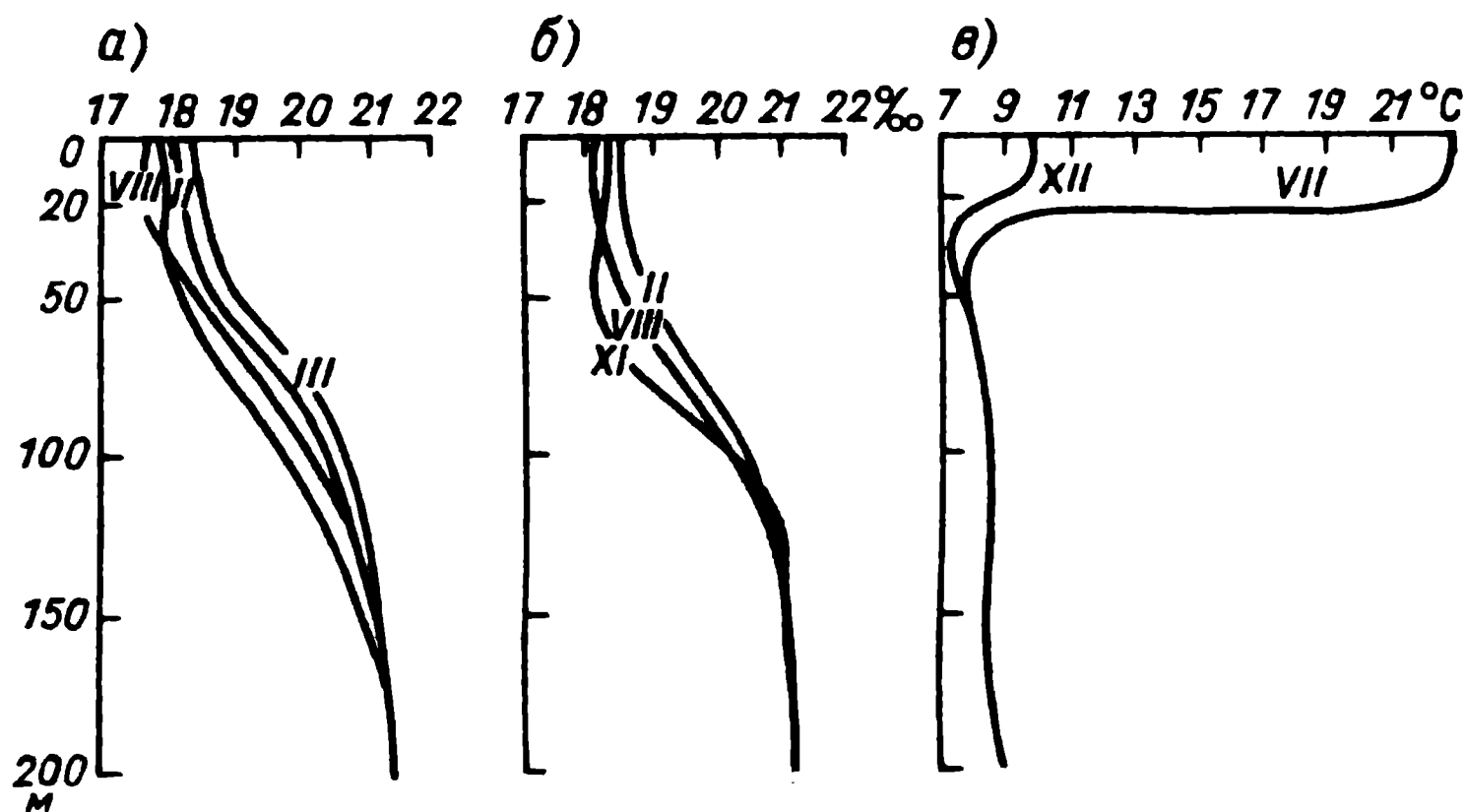


Рис. 3. Вертикальное распределение температуры и солености воды в глубоководной части Черного моря. Соленость в западной (а) и восточной (б) частях; температура (в) для всего моря (по Большакову, 1968).

сверхаднабатическое повышение температуры воды с глубиной (Водяницкий, 1948; Филиппов, 1968). Вследствие этого в глубинных слоях Черного моря возникает придонная конвекция, в результате которой вертикальное перемешивание со средней скоростью $0,3 \cdot 10^{-4}$ см/с охватывает слой от 2000 до 1500 м (Владимирцев, 1962). Это и обуславливает относительное выравнивание гидрологических и химических характеристик в глубинной толще Черного моря, характеризующейся малой устойчивостью.

Существование слоя минимальной температуры вызывается осенне-зимним охлаждением поверхностных вод и возникающей вследствие этого конвекцией, которая в Черном море в результате сильного расслоения воды ограничивается небольшой (вышеуказанной) глубиной.

Другой причиной образования холодной прослойки в Черном море является адвекция (перенос) холодных вод, образующихся

зимой в северо-западной части Черного моря. Эти воды в южных районах моря имеют более низкую температуру по сравнению с окружающей средой и зимой (Добровольский, 1933; Колесников, 1953). В последнее время показано, что формирование холодного промежуточного слоя, обусловленное преобладанием адвективных процессов, характерно для зоны основного поверхностного течения, располагающегося по периферии Черного моря; в центральных районах моря преобладают процессы конвективного перемешивания (Георгиев, 1972).

Поверхностные течения. Наличие поверхностных течений (поверхностной циркуляции вод) в Черном море было установлено еще в 80—90-х годах прошлого столетия. Их существование объясняли как влиянием впадающих в море рек, так и действием ветров господствующих направлений. Детальное изучение гидрологии Черного моря было проведено Азово-Черноморской научно-промысловой экспедицией под руководством Н. М. Книповича в 1922—1926 гг. и также в многолетних гидрографических экспедициях, осуществленных Ю. М. Шокальским в 1923—1935 гг. Одним из важных результатов этих исследований было составление Н. М. Книповичем (1932, 1938) схемы поверхностных течений Черного моря. Согласно этой схеме, на периферии моря имеется струя основного течения, в основном циклонического характера (идушая против часовой стрелки). Ее ширина 30—50 миль и скорость от 30 до 50 см/с (Филиппов, 1968). Кроме того, имеются течения, окружающие «халистатические» области: западную, восточную и центральную. Эти круговые течения на западе и востоке моря совпадают с основным циклоническим течением. Имеется еще течение, пересекающее восточную «халистатическую» область от южного берега моря на северо-восток к Новороссийску; здесь скорости не превышают 5—15 см/с. Для «халистатических» областей Черного моря характерен куполообразный подъем всех изолиний гидрологических и химических характеристик; вследствие циклонической циркуляции наблюдается опускание вод на периферии моря.

Взятый в кавычки традиционный термин «халистатические» области применен лишь для того, чтобы подчеркнуть установленную Н. М. Книповичем особенность этих областей. В действительности, как показали последующие исследования, их границы и интенсивность подъема вод в них изменчивы, поэтому и соленость неустойчива.

Глубинные течения. Проведенные в декабре 1959 г. многосуточные определения течений при помощи самописцев БПВ, установленных на автономных буях, показали, что на станции, расположенной в 20 милях от берега Крыма, с глубиной 1900 м скорость течения на 300 м колебалась от 9 до 18 см/с. На станции с глубиной 2000 м скорость течения на 300 м колеба-

лась от 0 до 18 см/с и на 750 м от 0 до 10—15 см/с и его направление в основном западное (Филиппов, 1960).

Аналогичные определения в разных пунктах моря в разные сезоны и при различных синоптических ситуациях показали, что во всей глубинной толще Черного моря наблюдается поступательное движение, интенсивность которого в среднем затухает с глубиной. Направление этого глубинного потока в среднем совпадает с направлением преобладающего потока вод на поверхности. На больших глубинах скорость течения в среднем была равна 3—5 см/с (Филиппов, 1968). Близкие величины были получены, также при инструментальном измерении, Ю. Г. Пыркиным, А. А. Пивоваровым и Г. Г. Хунджуа (1968) в разных районах Черного моря. Ниже «слоя трения», расположенного на глубине десятков метров от поверхности, скорость горизонтального течения была выше: в среднем она достигала 10 см/с. В отдельные сроки при значительном и продолжительном изменении синоптических условий скорость течения достигала 25—30 см/с при разных направлениях. Теоретический расчет показал, что при северо-восточном ветре со скоростью 5—10 см/с и его продолжительности 14 суток скорость течения на поверхности достигает почти 20 см/с и на 700 м около 2 см/с (Андрющенко, Беляев, Охотников, 1973); эти величины близки к непосредственно определенным.

Вертикальная циркуляция (перемешивание). Д. М. Филиппов (1968) к основным процессам, обуславливающим перемешивание вод в Черном море, относит следующие:

а) подъем (опускание) в центральных районах циклонических (антициклонических) вращений вод с соответствующим опусканием (подъемом) вод по периферии этих вращений;

б) турбулентность потоков, ведущих к турбулентной диффузии вещества и передаче количества движения и тепла в горизонтальном и вертикальном направлениях;

в) придонную конвекцию;

г) осенне-зимнюю конвекцию в поверхностных слоях;

д) сгонно-нагонные явления.

Роль двух предпоследних факторов (придонной и осенне-зимней конвекции) рассмотрены выше. Ввиду того что приливные явления в Черном море выражены очень слабо, и приливные течения незначительны. Определенное значение в перемещении вод имеют внутренние волны (Шлямин, 1938; Киткин, 1953).

Сгонно-нагонные явления вызываются ветрами; это приводит к колебаниям уровня воды, особенно ярко проявляющимся в прибрежных районах Черного моря. По А. К. Богдановой (1959в), при сгонах вертикальные скорости имеют порядок 10^{-2} см/с.

Уже в ранний период исследования Черного моря высказывалось предположение о вероятности вертикального перемещения его вод вследствие вытеснения их мраморноморскими водами; естественно, что скорость такого перемещения вод мала. Полное обновление вод в таком случае могло бы произойти за срок около 2500 лет. Такая точка зрения иногда высказывается за рубежом и в настоящее время, чаще без упоминания о вертикальном перемешивании вод, скорость которого значительна.

На вероятность существования непрерывного подъема глубинных вод в Черном море и на невозможность полной разобщенности между кислородной и сероводородной зонами указывали В. А. Водяницкий (1941) и Нейман (Neumann, 1943).

В 1948 г. В. А. Водяницкий развил представление о взаимном обмене между глубинными и поверхностными водами в открытой части Черного моря. Проведенные им расчеты дают некоторую оценку интенсивности вертикального подъема вод. В своих расчетах он исходил из установившегося равновесия солености воды: если бы ежегодный отток солей из Черного моря не компенсировался ежегодным поступлением и вертикальным распределением мраморноморских вод, то соленость верхнего босфорского течения постепенно бы понижалась. В своем расчете В. А. Водяницкий принимал, что при ежегодном избытке пресной воды в Черном море, равном 500 км^3 , для достижения в ней солености, соответствующей солености поверхностной черноморской воды (18‰), необходимо 1 объем пресной воды смешать с 6 объемами воды соленостью 21‰ , т. е. 500 км^3 пресной воды надо смешать с 3000 км^3 воды соленостью 21‰ . Было предположено, что подъем воды происходит в центральных частях обеих половин моря, площадь которых суммарно равна приблизительно $1 \cdot 10^5 \text{ км}^2$. Отсюда средняя скорость подъема воды будет — $3 \cdot 10^{12} \text{ м}^3 : (1 \cdot 10^{11} \text{ м}^2) \cdot (3,1 \cdot 10^7 \text{ с}) = 0,95 \cdot 10^{-4} \text{ см/с}$, или 30 м/год, а время подъема глубинных вод моря к поверхности — около 70 лет. Такая же величина получена А. К. Богдановой (1959г) при расчете по потоку солей, идущему от слоя к слою. При расчете по компонентам солевого состава и при ежегодном избытке пресных вод, равном 225 км^3 , скорость подъема черноморской воды в среднем равна $0,4 \cdot 10^{-4} \text{ см/с}$, а время подъема вод к поверхности 150 лет (Скопинцев, Губин, Воробьева, Вершинина, 1958)

Г. И. Барышевской (1966, 1968) произведен расчет скорости вертикального перемещения вод в Черном море по изменениям солености воды, данные по которой получены на гидрологических разрезах и на многосуточных гидрологических станциях. Эти изменения вызваны в значительной степени вертикальными

составляющими градиентно-конвективных течений, связанных с полем плотности соответствующих масс воды. В этом случае определяющим моментом являются синоптические условия, которые весьма переменчивы; при изменении ветровой системы над морем соленость в слое 100—300 м быстро изменяется. Установлено, что направление и скорость вертикальных течений в различных районах моря меняются в зависимости от сезона. Циклон над морем за 3—4 дня может вызвать значительный подъем воды в слое 100—300 м; в таком случае вертикальная составляющая скорости равна 10^{-2} см/с. Проведенные расчеты показали, что в центральных областях обеих половин моря преобладает подъем вод от дна до поверхности со средней скоростью $1 \cdot 10^{-4}$ см/с, в западной половине моря наибольшая скорость подъема характерна для весны. Опускание вод со скоростью того же порядка происходит главным образом на периферии. Таким образом, обмен вод между глубинными и поверхностными слоями осуществляется восходящими и нисходящими токами; в зоне непрерывного подъема глубинные воды могут подняться к поверхности за 70—80 лет. Химики для расчета подъема вод в Черном море были использованы косвенные методы. Допуская, что наблюдающаяся в 50—100-метровом слое халистатической области убыль кислорода с февраля по август в основном обусловлена его расходом на окисление сульфидов, поступающих с водами сероводородной зоны, М. А. Добржанская (1959) вычислила скорость вертикального перемещения воды. Она равна около $0,3 \cdot 10^{-4}$ см/с; отсюда время перемещения слоя воды от дна до верхних горизонтов в халистатической области составляет около 200 лет.

Исходя из экспериментально установленной скорости окисления сульфидов вычислили приближенное время полного обновления кислорода и сероводорода в слое их сосуществования в Черном море (Скопинцев, Карпов, Вершинина, 1959). Отсюда было найдено, что примерная скорость перемещения воды в промежуточной зоне Черного моря равна $n \cdot 10^{-4}$ см/с.

Такой расчет был повторен (Айзатуллин и Скопинцев, 1974) на основании результатов более детальных исследований константы скорости окисления сероводорода (Cline and Richards, 1969). Проведенные расчеты показали, что значения средней скорости вертикального перемещения воды таковы: у нижней границы сосуществования сероводорода и кислорода — от $1,5 \times 10^{-4}$ до $6,5 \cdot 10^{-4}$ см/с и от $1,5 \cdot 10^{-4}$ до $3 \cdot 10^{-3}$ см/с во всем слое сосуществования; эти значения наиболее высоки, на что и обращено внимание в главе 14.

Приведенные в этом разделе приближенные величины скоростей вертикального перемещения вод, очевидно, представляют собой суммарный эффект действия вертикальных составляющих

горизонтальных течений и турбулентной диффузии. Ниже кратко будут описаны результаты работ по определению коэффициента турбулентной диффузии и по установлению относительного участия процесса в вертикальном перемещении вод в Черном море.

А. К. Богданова (1959г) рассчитала коэффициенты турбулентной диффузии во всей толще вод Черного моря по потоку солей через единицу поверхности отдельных слоев с учетом примеси средиземноморских вод. Их значения по вертикали непостоянны; от поверхности величина этого коэффициента ($4,73 \text{ см}^2/\text{с}$) убывает до $0,11 \text{ см}^2/\text{с}$ на 60 м и далее с глубиной возрастает, достигая $42,7 \text{ см}^2/\text{с}$ на 2000 м. Ю. А. Владимирцев (1961) критиковал данный метод расчета этого коэффициента и не считал возможным принять такую высокую величину его на 1500—2000 м.

В статьях В. И. Беляева, А. Г. Колесникова, Б. А. Нелепо (1966, 1967) приведены вертикальные профили среднесезонных значений вертикальной компоненты скорости течения (W) и коэффициента турбулентной диффузии (D) для центральной части моря. Для вычисления были использованы среднемесячные данные по температуре и солености воды, осредненные за многолетний срок, и горизонтальные скорости течения. Для последних были использованы как результаты прямых измерений, так и расчетные данные, полученные динамическим методом. Вертикальные составляющие скорости течения имели наибольшие значения в слое примерно от 100 до 300 м; их значения и знак отличались в разные сезоны, но все же преобладал подъем вод. Коэффициент турбулентной диффузии, убывая от поверхности к глубине около 100 м, достигает максимума в слое примерно от 400 до 500 м и далее уменьшается до нуля на 2000 м; таким образом, его вертикальное распределение глубже 100 м получилось иным, чем у А. К. Богдановой. Наблюдающиеся у названных авторов различия величин турбулентной диффузии, по-видимому, обусловлены особенностями использованных методов их расчета. Вычисленные в этих работах значения вертикального перемещения вод в Черном море имеют тот же порядок, что и в цитированных ранее статьях.

Эффективность турбулентного перемешивания в Черном море проявляется, в частности, в характере вертикального распределения в воде аммонийного азота и сероводорода ниже слоя его сосуществования с кислородом, где и происходит их окисление (см. разделы 12.1 и 20.1). Здесь их распределение описывается не прямой, а кривой; под слоем сосуществования кислорода и сероводорода содержание последнего равно десятым долям миллиграмма на литр, а на глубине 1500—2000 м оно приближается к 10 мг/л. Можно было предположить, что такое распределение обусловлено турбулентным перемешиванием. Это и под-

твердили расчеты В. И. Беляева (1974), согласно которым общее поведение кривой распределения сероводорода объясняется турбулентной диффузией. Очевидно, это химическое соединение, имеющее значительно больший градиент изменения концентрации по вертикали по сравнению с соленостью, более показательно для оценки вертикального перемешивания вод в Черном море.

Рассмотренный в этой главе материал дает основание полагать, что вся толща вод Черного моря охвачена горизонтальной циркуляцией и что вертикальное перемешивание вод в этом море происходит на всех глубинах. И если время обновления воды (время пребывания — *time residence*) в Черном море составляет около 2500 лет, а по оценке радиоуглеродным методом — 2250 лет (Östlund, 1969), то вычисленное время перемещения вод между глубинными и верхними слоями моря составляет менее 200 лет. Отсюда средняя скорость вертикального обмена вод составляет величину порядка 10^{-4} см/с. Эта величина является весьма усредненной по отношению к реальной глубинной циркуляции вод в Черном море. Здесь значение вертикальных компонент скоростей течения может достигать в «локально ограниченных областях величины порядка 10^{-3} — 10^{-2} см/с. Размеры и местоположение этих областей изменяются во времени в зависимости от гидрометеорологической ситуации» (Беляев, 1974). Это имеет важное значение для решения такой актуальной проблемы, как защита морской среды от загрязнения.

Существующее динамическое равновесие между скоростью образования сероводорода и скоростью его окисления, обуславливающее особенности химического состава вод Черного моря, в значительной степени определяется гидродинамическими факторами. Увеличение интенсивности образования сероводорода может привести к подъему верхней границы сероводородной зоны.

Глава 5

ГЕОЛОГИЯ МОРЯ

Химический состав донных отложений, особенно его легкоподвижная часть, и их физико-химическая характеристика дают ценный материал для познания ряда процессов, протекающих в водной толще. Это очень образно сформулировано Н. М. Страховым (1954): «В осадках Черного моря записана не только его многообразная деятельность, но и вся физико-географическая и физико-химическая обстановка, в которой эта деятельность протекала».

Донные осадки Черного моря даже в глубоководной его части отличаются большой неоднородностью по вертикальному профилю. На эту вертикальную неоднородность накладывается и разнообразие состава донных осадков в зависимости от удаленности от берегов, что является естественным следствием дифференциации осаждающихся на ложе моря взвешенных частиц.

В этой главе мы остановимся только на тех характеристиках, которые имеют значение для оценки процессов, протекающих в водной среде. Напомним, что под современными отложениями залегают древнечерноморские и под ними новозвксинские.

5.1. Некоторая химическая характеристика донных осадков

Окислительно-восстановительный потенциал и pH донных осадков. Общей, весьма важной характеристикой окислительно-восстановительной обстановки в природной среде являются данные по окислительно-восстановительному потенциалу (Eh).

Выполненные О. В. Шишкиной (1961) определения величин Eh указывают на большие изменения его значений по мере углубления в толщу черноморских глубоководных донных отложений (табл. 4).

Таблица 4

Окислительно-восстановительный потенциал (Eh мВ) и pH в донных осадках Черного моря

Слой в осадке от поверхности дна моря, см	Тип осадка	Eh	pH
Ст. № 4745, 41° 40,1' с. ш.; 40° 32' в. д.; глубина ≈ 1700 м			
10—20	Современные отложения	—176	7,73
300—380	Новозвксинские отложения	—151	7,45
620—650	То же	—160	7,67
704—720	"	—101	7,75
1013—1030	"	+14	7,50
1171—1192	"	+74	7,40
Ст. 4752, 42° 32,9' с. ш.; 34° 07,8' в. д.; глубина ≈ 2200 м			
54—58	Древнечерноморские отложения	—219	7,95
199—210	То же	—220	8,05
412—430	Новозвксинские отложения	—128	7,85
726—740	То же	+4	7,80

Как следует из табл. 4, Eh донных отложений в верхних слоях имеет значения, приближающиеся к - 200 мВ. Как будет показано ниже, близкие величины Eh найдены в глубинных во-

дах Черного моря. Для древнечерноморских отложений характерны более отрицательные значения Eh . При переходе в новоэвксинские отложения величина Eh становится менее отрицательной и в более глубоких залеганиях приобретает положительный знак. В изменении водородного показателя (pH) имеется тенденция к понижению его с глубиной по колонке. В слоях с положительным значением Eh в осадках появляются окисные формы железа. Полученные данные подтверждают представление о том, что новоэвксинский бассейн в отличие от современного Черного моря и древнечерноморского бассейна имел нормальный газовый режим.

Наличие отрицательных величин Eh в верхних слоях новоэвксинских отложений подтверждает мнение Н. М. Страхова (1959) о возможности миграции восстановленных продуктов из древнечерноморских отложений в новоэвксинские.

Положительные значения Eh в последних близки к тем значениям, которые были измерены О. К. Бордовским (1960) в мелководных осадках Тихого океана (от +56 до +72 мВ). В верхнем слое глубоководных осадков центральной части этого океана значения Eh составляли примерно от +317 до +500 мВ (последние величины найдены в красной глине) и эта величина мало изменяется по вертикали. В верхнем слое глубоководных осадков Индийского океана (Бордовский, 1964) величины Eh также имеют высокие положительные значения (от +317 до +591 мВ); в толще этих осадков величина Eh изменяется в незначительной степени. Для осадков прибрежных районов этого океана характерны низкие положительные и даже отрицательные значения Eh .

Эти данные убедительно иллюстрируют специфичность окислительно-восстановительной обстановки в Черном море по сравнению с океанами, имеющими значительно большую глубину.

Восстановленные соединения серы в донных осадках. Четким химическим показателем наличия восстановительной обстановки в донных отложениях являются восстановленные соединения серы: так, одновременно определенные в донных отложениях Таманского полуострова сульфиды и окислительно-восстановительный потенциал хорошо коррелируют (Ромм, 1950).

В результате обстоятельных работ, выполняемых в Институте океанологии АН СССР начиная с 1953 г. (Волков, 1960; Остроумов, Волков, Фомина, 1961) получено представление о содержании и распределении в поверхностном слое осадков Черного моря таких растворимых восстановленных соединений серы, как свободный сероводород и тиосульфаты, а также и нерастворимых образований: свободная сера, сульфиды (гидротроилит и пирит) и органическая сера. Наибольшей концентрации достигает сера пиритная — более 1% в расчете на сухое вещество. Содержание

свободного сероводорода на дне моря колеблется от 0 до 100 мгH₂S/л иловой воды; его распределение приведено на рис. 4. Как видим, наибольшие концентрации H₂S (более 12 мгH₂S/л иловой воды) распределяются на периферии обеих котловин Черного моря, что подтверждает ранее высказанные предположения (Скопинцев, 1953). Из сравнения этих данных с данными

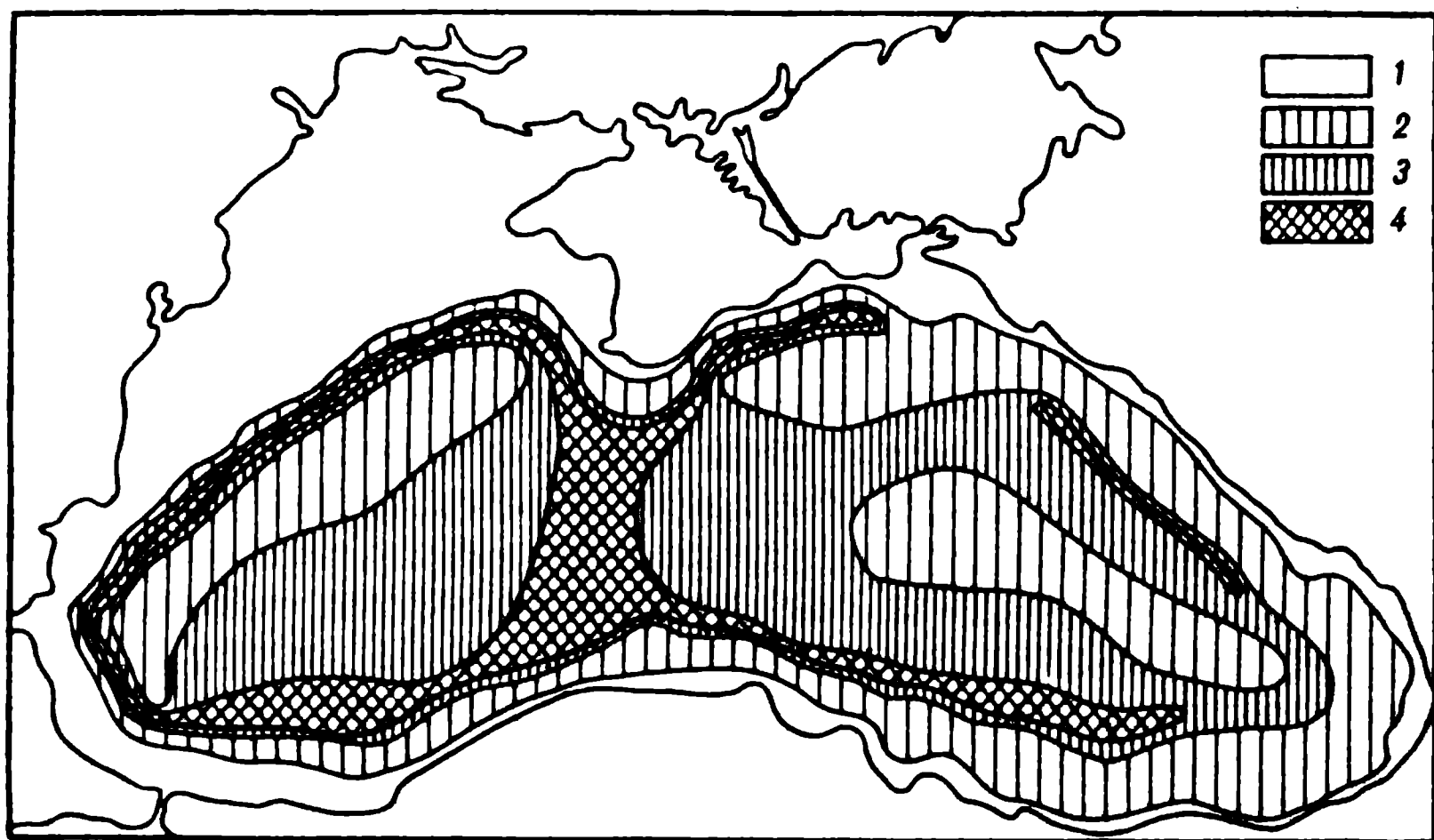


Рис. 4. Распределение свободного сероводорода в верхнем слое осадков Черного моря (по Волкову, 1960).

1—0; 2 — от менее 3 до 8 мгH₂S/л; 3 — от 8 до 12 мгH₂S/л;
4 — более 12 мгH₂S/л.

по содержанию в осадках органического углерода (рис. 5) следует, что содержание H₂S в иловой воде не зависит от общего количества органического вещества в осадках, максимум которого расположен в центральных частях котловин. Цитированные исследователи предполагают, что установленная ими особенность распределения H₂S в осадках Черного моря обусловлена поступлением в них относительно свежего (т. е. нестойкого) органического вещества; наименьшее количество последнего должно доходить до дна глубоководных частей моря. Нам кажется, что большое значение в данном случае должна иметь и интенсивность продуцирования фитопланктона. Согласно исследованиям Ю. И. Сорокина (1962а), высокая интенсивность фотосинтеза наблюдается, помимо бухт и заливов, также в прибрежной 3-мильной полосе. В то же время имеется указание (Филиппов, 1968), что в периферийных районах моря преобладают процессы опускания вод вследствие конвергенции дрейфовых потоков. Это,

вероятно, способствует переносу нестойкого органического вещества в глубинные слои Черного моря.

Согласно Э. А. Остроумову, И. И. Волкову и Л. С. Фоминой (1961), расположение осадков с максимальным содержанием H_2S до известной степени совпадает с пониженным содержанием в них сульфатов (рис. 6).

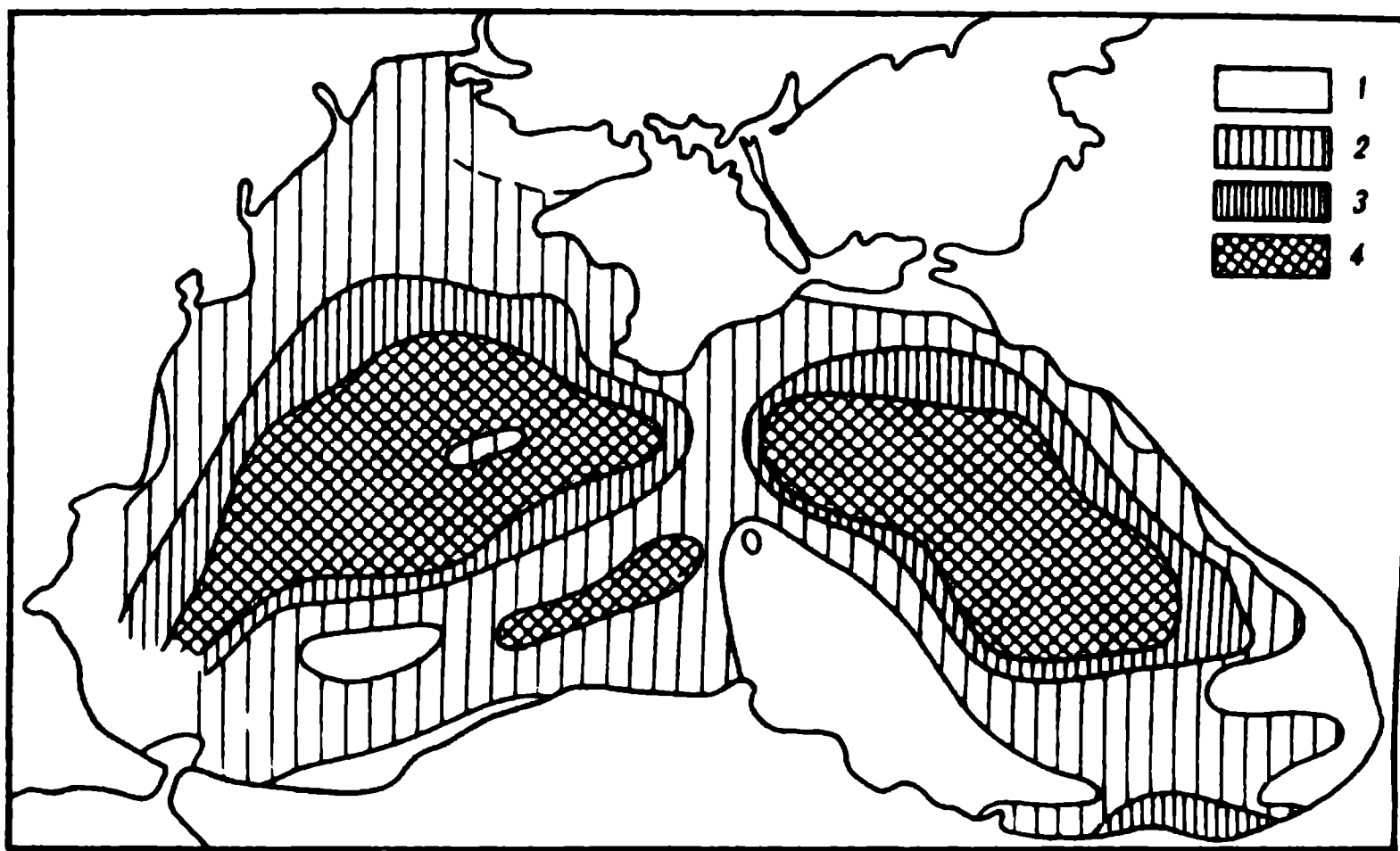


Рис. 5. Содержание органического углерода в процентах на натуральный осадок Черного моря (по Страхову и др., 1971).

1 — меньше 1; 2 — от 1 до 2; 3 — от 2 до 3; 4 — больше 3.

На глубинах ≤ 200 м, расположенных в пределах кислородной зоны, донные отложения не содержат сероводорода. Однако под окисленным слоем процесс сульфатредукции протекает, и в толще осадков образуются восстановленные соединения серы, а в иловой воде возрастает щелочность и концентрация аммонийного азота.

Как показали исследования древнечерноморских отложений (Волков, 1964), содержание в них восстановленных соединений серы (продуктов превращения сероводорода) близко к тому, что установлено для современных отложений. В ниже расположенных новоэвксинских отложениях восстановительные процессы развиты слабо: сероводород отсутствует, содержание продуктов его превращения низкое. Характерным для верхней части новоэвксинских отложений является скопление конкреций сульфида железа в прослое глинистого ила, на границе исчезновения свободного сероводорода. Такое скопление, очевидно, является следствием миграции сульфидов железа в виде коллоидного рас-

творя гидротроилита из древнечерноморских отложений вниз, в новоэвксинские отложения, не содержащие сероводорода. Вероятность такой миграции весьма примечательна.

В исследованных нижних горизонтах новоэвксинских отложений концентрация восстановленных соединений серы во много раз меньше, нежели в современных подповерхностных отложениях кислородной зоны Черного моря. Эти результаты хорошо

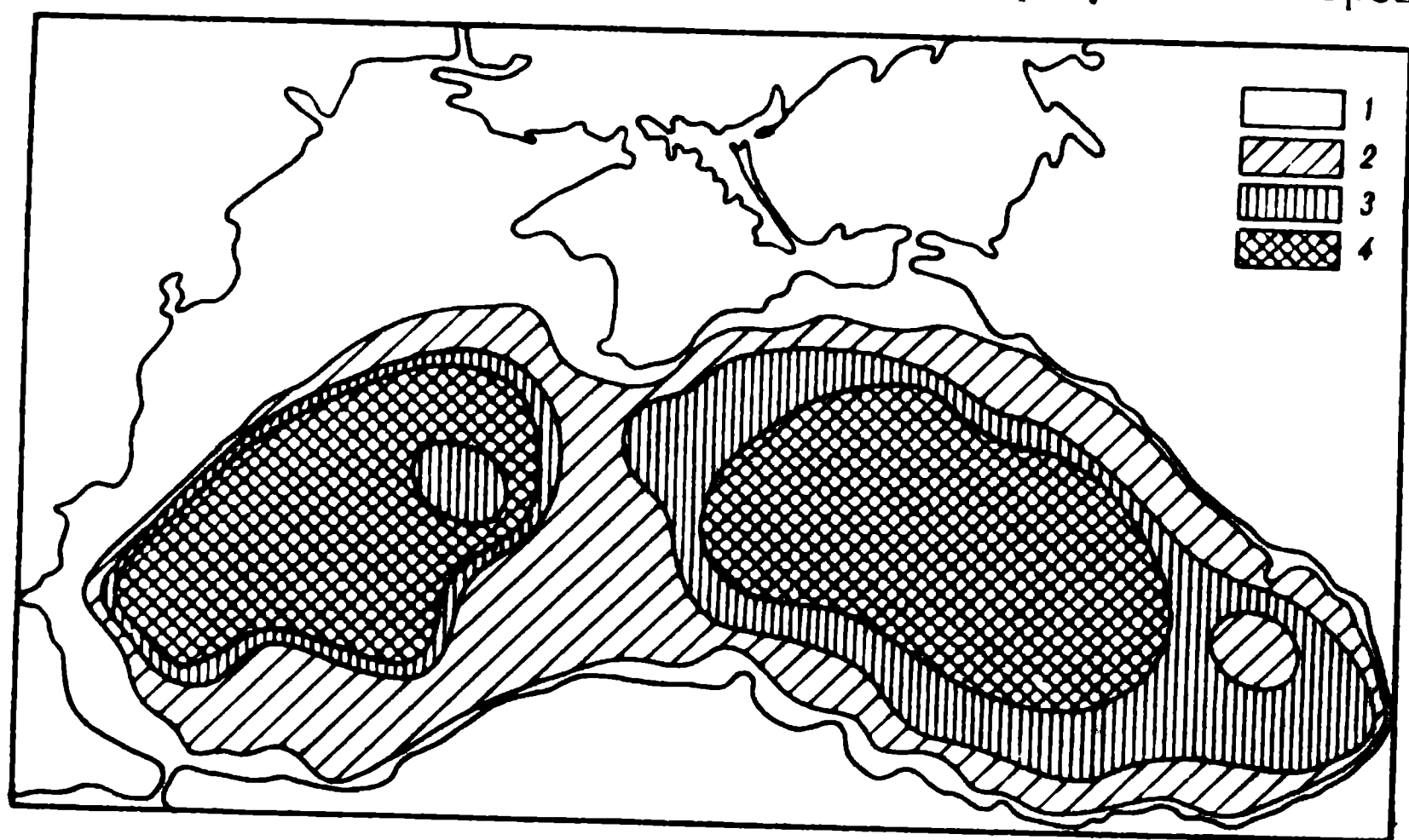


Рис. 6. Распределение сульфатной серы в верхнем слое осадков Черного моря (по Остроумову, Волкову и др., 1961).

1 — кислородная зона; 2 — меньше 0,07%; 3 — от 0,07 до 0,08%; 4 — больше 0,08%.

согласуются с приведенными выше данными по вертикальному распределению величины окислительно-восстановительного потенциала и органического углерода в донных осадках (табл. 4 и 6).

В донных отложениях периферийных частей Тихого океана, где значения Eh в верхнем слое понижены, но все еще имеют положительный знак (см. выше), в подповерхностном слое наблюдаются восстановительные условия (Остроумов и Волков, 1967). То же наблюдается и в таких глубоководных впадинах, как Курильская и Марианская, где восстановительная зона иногда даже обнаруживается на поверхности дна. Интенсивность восстановительных процессов в этих отложениях, по мнению Э. А. Остроумова и И. И. Волкова (1967), можно сравнить с интенсивностью этих процессов в нижних горизонтах новоэвксинских отложений Черного моря, куда уже не мигрируют восстановленные соединения серы из древнечерноморских отложений. Отметим, что содержание органического углерода в поверхностном слое донных отложений названных впадин Тихого океана

$\approx 0,5\%$ (Романкевич, 1968), что близко к его содержанию в новоэвксинских отложениях.

В донных осадках центральной части Тихого океана и в области, расположенной к востоку и юго-востоку от Курило-Камчатской и Алеутской впадин, зона восстановления сульфатов залегает значительно ниже поверхностного слоя дна океана, и концентрация в ней восстановленных соединений серы значительно меньше, чем в осадках Черного моря.

Органический углерод и некоторые компоненты органического вещества в донных осадках. В табл. 5 приведены некоторые химические данные, а также результаты механического анализа донных отложений глубоководной части Черного моря (Архангельский и Страхов, 1938).

Таблица 5

Механический состав, органический углерод (С) и карбонат кальция (CaCO_3) в донных осадках Черного моря по данным 1938 г. (в % на воздушно-сухой осадок)

Тип осадков по классификации 1938 г.	Содержание частиц диаметром $< 0,01$ мм	С	CaCO_3
Современные			
Серая глина	92,9—96,3	1,51—2,08 (1,74)	7,2—34,3 (14,3)
Переходный ил	92,7—94,7	1,70—3,27 (2,51)	19,2—36,0 (24,1)
Известковый ил	91,3—92,5	3,25—3,80 (3,68) 3,72—5,23 (4,54)	50,4—72,5 (58,7)
Древнечерноморские			
Серая глина		1,80	
Микрослоистый ил		2,50—3,50	
Черный ил		8,65—20,32	

Примечание. Цифры в скобках — средние величины.

Обсуждая эту таблицу, цитированные авторы отмечают не только относительно высокое содержание органического углерода в современном известковом иле, но и большие его колебания. Судя по изображенному на рис. 5 распределению органического углерода в современных отложениях Черного моря (Страхов, 1961; Страхов и др., 1971), его концентрация в поверхностном слое обеих когловин Черного моря $\geq 2-3\%$, и она возрастает к их центру. Это обусловлено тем, что основным источником органического вещества на дне морей и океанов являются остатки организмов и их прижизненные выделения; обладая малым удельным весом, они распределяются на дне в халистатических областях согласно гидродинамическому режиму.

Обращает внимание очень высокое содержание углерода в черном иле древнечерноморских отложений, в которых выделяют слой сапропелевого ила.

Типичные новоэвксинские отложения, по А. Д. Архангельскому и Н. М. Страхову (1938), «крайне однообразны и состоят из однородной лишенной всякой слоистости светло-серой обычно сильно известковистой глины». Содержание CaCO_3 в них колеблется от 35 до 45%, органического углерода от 0,70 до 1,2%. Глубинные отложения этого бассейна не имеют остатков донной фауны и не содержат первичного пирита.

Некоторые результаты более детальных определений органического углерода в донных осадках Черного моря (Старикова, 1961) помещены в табл. 6. Как следует из табл. 6, и в данном случае вертикальное распределение углерода в толще современных и древнечерноморских осадков характеризуется значительным непостоянством в противоположность найденному относительному постоянству его распределения в новоэвксинских отложениях, где содержание органического углерода наименьшее.

Таблица 6

Органический углерод (С) в донных осадках Черного моря по данным 1961 г. (в % на воздушно-сухой осадок)

Слой в осадке от поверхности дна, см	Происхождение и тип осадка	Содержание частиц диаметром <0,01 мм	С
--	----------------------------	---	---

Ст № 14 на периферии восточной котловины моря; глубина 1970 м

0—10	Современный; ил глинисто-известковый	84,9	1,72
70—78	Древнечерноморский; ил глинистый	85,5	1,07
118—126 и 135—144	То же	98,0	4,56
236—247	Новоэвксинский; ил глинистый	80,9	0,88
322—336	То же		0,72
346—356	..	75,3	0,68
515—526	..		0,60
676—686	..		0,63
811—821	..	78,9	0,70

Ст № 37 в центре восточной котловины моря; глубина 2180 м

0—10	Современный; ил известковый		4,95
10—40	Древнечерноморский; ил глинистый	84,6	1,18
69—94	То же		9,93
94—125	..	64,4	11,4

Абсолютное содержание углерода в осадках названных трех черноморских бассейнов находится в пределах величин, полученных в 1938 г.

Большой интерес представляет сопоставление рассмотренных данных по содержанию органического углерода в черноморских осадках с его содержанием в океанических осадках, в которых разбавляющий эффект осаждающегося взвешенного вещества значительно меньше. В верхнем слое осадков глубоководной западной части Тихого океана наибольшее его содержание 0,6% на воздушно-сухое вещество (Старикова, 1961). В среднем оно составляет в красной глине 0,23%, в глобигериновом иле 0,30% и в фораминиферовом иле 0,32%; содержание углерода в толще осадка от 0 до 200—400 см несколько убывает. По А. Б. Ронову (1968), названные донные осадки занимают около 71% общей площади ложа Мирового океана. В той же работе Н. Д. Стариковой (1961) приведены результаты определения органического углерода в иловых растворах, выделенных из черноморских и океанических осадков при помощи пресса. Во всех случаях его содержание в этих растворах верхнего слоя осадков было выше по сравнению с водной толщей. Однако не было найдено зависимости между концентрацией углерода в иловых растворах и в соответствующем слое осадков. Характерно, что не было и заметной разницы содержания углерода в иловых растворах, выделенных из верхнего слоя черноморских и океанических осадков.

В поверхностном слое осадков центральной части Тихого океана (Романкевич, 1968) содержание органического углерода меньше 0,25%, а в высоких широтах бореальной и антарктической зон оно колеблется от 0,25 до 0,5%. И в данном случае наибольшее снижение содержания углерода в глубоководной красной глине наблюдалось в нескольких верхних десятках сантиметров, а глубже его содержание практически остается постоянным.

Ближние величины среднего содержания органического углерода в пелагических осадках Мирового океана приведены Честером (Chester, 1965): в карбонатных отложениях — 0,31%, глинистых — 0,24%, кремнистых — 0,22% и в среднем 0,27% в расчете на сухой вес. По Т. И. Горшковой (1973), среднее содержание углерода в поверхностном слое осадков морей СССР достигает максимальной величины в Черном море — 2,15%, а минимальная величина (0,65%) характерна для Аральского моря; в осадках Атлантического и Тихого океанов средняя концентрация равна 0,35 и 0,36%.

Таким образом, концентрация органического углерода в поверхностном слое осадков глубоководной области Черного моря в среднем более чем в 5 раз выше, нежели в осадках Мирового

океана. Еще больше различие в содержании углерода, если сопоставить древнечерноморские и океанические осадки. Вероятные причины этих различий будут рассмотрены ниже. Здесь же упомянем о чрезвычайно важных результатах микроскопического исследования поверхностного слоя глубоководных илов Черного моря (Крисс, Рукина, Бирюзова, 1951). Оказалось, что наряду со скелетными частями различных диатомовых и кремне-жгутиковых водорослей в иле имеется большое количество бесформенных органических частиц, окрашивающихся эритрозином в красный цвет. Последние преобладали над найденными другими остатками; их присутствие, по мнению цитируемых авторов, свидетельствует о протекающих в поверхностном слое грунтов Черного моря процессах разложения остатков животных и растений. «Здесь даже мало изменившиеся по пути следования на дно формы подвергаются активному воздействию микроорганизмов, несмотря на высокую концентрацию сероводорода»... Применение поляризационной и люминесцентной микроскопии показало, что если на дне зоны шельфа преобладают органические остатки полуразложившихся планктонных организмов, то на дне глубоководной части моря их количество снижается и они заменяются бесструктурной массой органического вещества сапропелевого характера (Потапова, Гурский, 1972). Эти авторы считают, что сероводород оказывает некоторое консервирующее действие на преобразование органических остатков.

Большому содержанию органического углерода в донных отложениях Черного моря соответствует и более высокая концентрация отдельных его компонентов и некоторое изменение их состава. Так, по сравнению с Каспийским и особенно Аральским морем, где в поверхностном (0—5 см) слое осадка содержание органического углерода соответственно равно 1,1—2,2 и 0,9—1,1%, в Черном море высокому содержанию органического углерода в поверхностном слое осадка отвечает и повышенное содержание связанных аминокислот, сложных углеводов, гуминовых кислот и растительных пигментов (Дроздова, Коченов, Батурин, 1967). В поверхностном слое глубоководных осадков Тихого океана хлорофилл находится в крайне малом количестве; там имеется главным образом продукт его превращения — феофитин (Романкевич, 1962). Хорошая корреляция наблюдалась и по вертикали 3,5-метровой колонки, взятой в Черном море (Дроздова и Гурский, 1972). Наибольшие количества органического углерода, гуминовых кислот и растительных пигментов были обнаружены в сапропелевых илах древнечерноморских отложений. Значительно меньшее количество этих соединений было найдено в новоэвксинских отложениях и в осадках шельфа, отлагавшихся при наличии кислорода в водной толще. Особо характерно для черноморских отложений значительное

содержание хлорофилла и феофитина; такая сохранность этих пигментов возможна лишь в восстановительной среде. Аналогичные закономерности установлены и для распределения по вертикали донных отложений Черного моря связанных аминокислот (Старикова, Коржикова, 1972), битумоидов и гуминовых кислот (Флоровская, Гурский, 1970).

Наибольшему их содержанию в сапропелевом иле древнечерноморских отложений соответствует и наибольшее содержание органического углерода.

Почему же так много органического вещества в древнечерноморских осадках по сравнению с его содержанием в современных осадках Черного моря, которые в свою очередь богаче органическим углеродом, нежели современные осадки других морей и океанов?

По мнению Н. М. Страхова (1961), в то время продукция фитопланктона в море была значительно больше и на его дно поступало больше органических остатков. Об этом свидетельствует обилие в этих осадках разнообразных остатков планктона и хлорофилла, что было установлено Д. М. Раузер-Черноусовой (1930).

Пышное развитие фитопланктона в древнечерноморском бассейне Н. М. Страхов (1971) объясняет начавшимся поступлением в новоэвксинский бассейн средиземноморских вод, которые, погружаясь в его глубины, способствовали подъему новоэвксинских вод, богатых биогенными элементами. Истощение их запасов привело к понижению интенсивности фотосинтеза к концу древнечерноморского времени. Нам представляется, что значительным источником биогенных элементов в это время были и талые воды ледников, поступавшие в море по речным системам. Покрывая большие пространства суши, эти воды (подобно паводковым) смывали и вымывали с ее поверхности биогенные элементы — питательные соли — как в растворенном, так и во взвешенном состоянии. Попадая в море, они, естественно, оказывали большое удобрительное действие. Это хорошо известно по действию тех налков, которые остаются на суше после спада паводковых вод. По окончании таяния ледников должно было сильно сократиться поступление в море биогенных элементов в переходный период от древнечерноморского бассейна к современному, что и привело к снижению интенсивности продуцирования фитопланктона. Однако богатство древнечерноморских осадков органическим веществом, очевидно, обусловлено не только большим развитием фитопланктона, но и специфическими особенностями сероводородсодержащего водоема, как это характерно и для современного Черного моря. Возможно, что в этом случае сказывается и то, что в Черном море (настоящем и прошлом) падающие органические остатки не проходят через

кишечник глубоководных организмов, а это способствует большей сохранности устойчивых форм их органического вещества. Это будет подробнее рассмотрено в главе 7.

Представляет интерес сопоставление интенсивности захоронения органического вещества, поступающего в донные отложения современных морей в процессе седиментации, по коэффициенту фоссилизации (F). Известно, что количество захороненного органического вещества находится в прямой зависимости от ежегодного поступления в водоем органического вещества автохтонного и аллохтонного происхождения (P) и в обратной от темпа седиментации или осадконакопления (Q). Тогда $\frac{2C}{100} = F \frac{P}{Q}$ и $F = \frac{QC}{50P}$, где $\frac{2C}{100}$ — концентрация органического вещества

в осадках, вычисленная по органическому углероду ($C\%$), помноженному на 2; P и Q — в расчете на 1 км^2 .

В результате расчета Б. Ф. Игнатовым (1967) получены величины F для морей Азовского, Баренцева, Белого, Каспийского и Черного. Они соответственно составляют 0,038; 0,029; 0,035; 0,035; 0,028; в то же время, согласно Т. И. Горшковой (1973), средняя концентрация органического углерода в осадках этих морей соответственно составляет (в процентах на сухой осадок): 1,73; 1,28; 1,14; 1,02; 2,15. Столь низкая величина F для Черного моря явилась следствием того, что при расчете для него была принята завышенная величина биологической продуктивности. Если же исходить из ее величины, рассчитанной В. Г. Дацко (1959), которая составляет $100 \cdot 10^6 \text{ т}$ органического вещества на сухой вес в год и близка к современным данным (см. раздел 7.4), то коэффициент фоссилизации в Черном море будет равен 0,077.

В заключение отметим, что проведенные здесь сопоставления состояния современных и более раннего возраста осадков Черного моря, а также океанических осадков современных и более глубоко залегающих свидетельствуют об общности наблюдающихся изменений ряда химических характеристик при возникновении в осадках восстановительных условий. Естественно, что такая же общность должна наблюдаться во всех водоемах при возникновении в них восстановительных условий.

Карбонат кальция в донных осадках. Современные глубоководные отложения Черного моря в их поверхностном слое (Страхов, 1954) представлены различными разновидностями слабо-известкового глинистого ила (серая глубоководная глина и переходные илы по классификации 1938 г.), глинисто-известковым илом (переходные илы) и известково-глинистым илом (известковый ил). Последний, как это показано в табл. 5, содержит до

60% CaCO_3 (на сухое вещество) и располагается в центральных частях западной и восточной половин Черного моря; слабоизвестковый ил тяготеет к периферии моря. Приведенная классификация дает представление об относительном содержании карбоната кальция в различных донных осадках современного Черного моря (рис. 7).

Изучение природы карбонатного материала в современных донных отложениях Черного моря (Тримонис, 1973) дает основание говорить о преобладании биогенных карбонатов: на

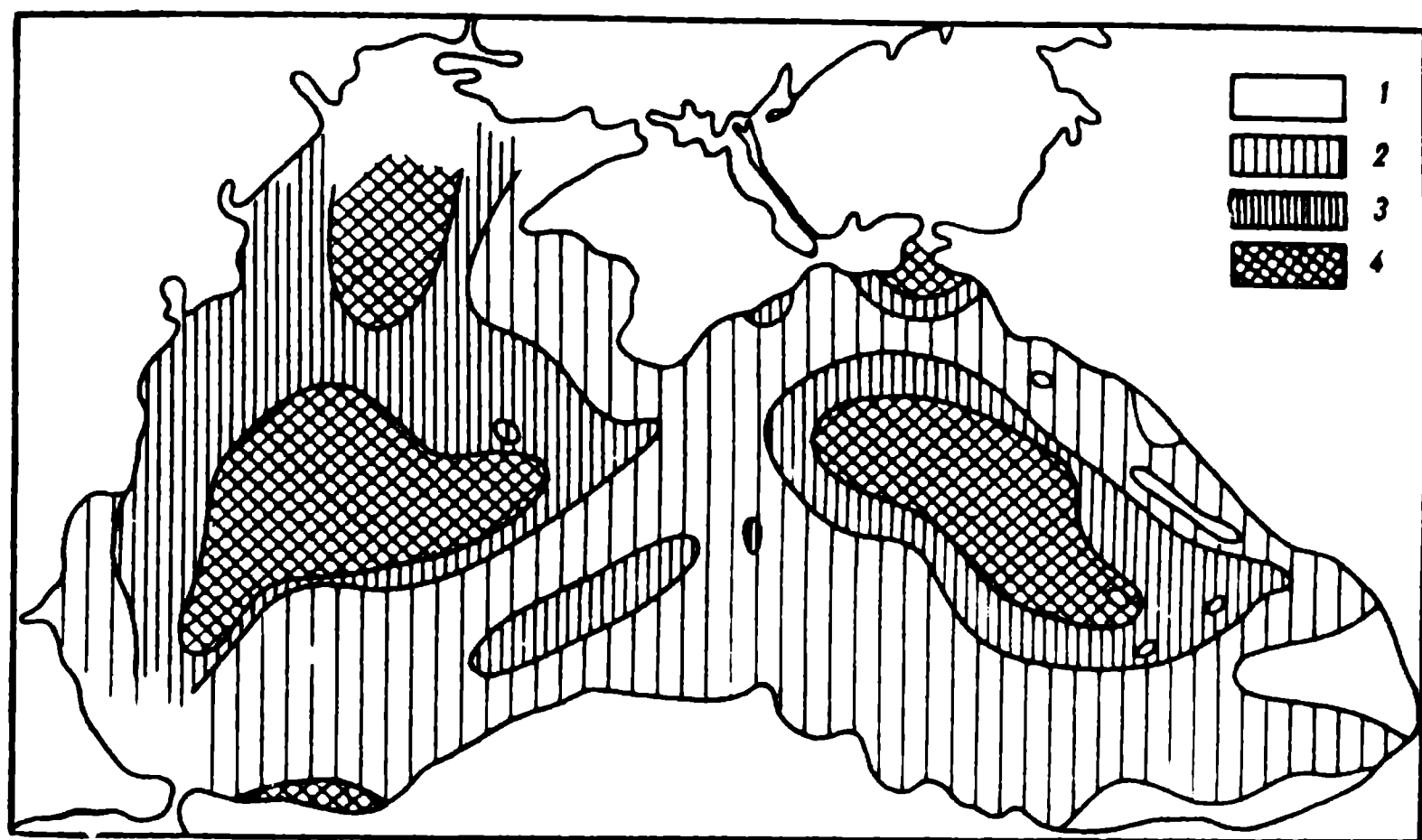


Рис. 7. Содержание CaCO_3 в процентах на натуральный осадок Черного моря (по Страхову, Беловой и др., 1971).

1 — меньше 10%; 2 — от 10 до 30%; 3 — от 30 до 50%; 4 — больше 50%.

шельфе — ракушечных, в открытом море — кокколитовых (планктонного происхождения). На втором месте находятся терригенные карбонаты; хемогенные карбонаты не имеют существенного значения.

В новозёвксинских и древнечерноморских отложениях содержание CaCO_3 значительно меньше: в глинисто-известковых илах 15—16%, а в сапропелевых илах древнечерноморских отложений около 11% (Страхов, 1971). Увеличение содержания карбоната кальция в современных осадках обусловлено наличием в них частиц известкового скелета планктонных организмов — кокколитофорид (Müller and Blaschke, 1969). Эти типичные организмы вод Средиземного моря, проникшие через Босфор в Черное море, нашли благоприятные условия для своего существования при современной его солености. В древнечерноморских осадках количество известковых остатков раковин кокколитофорид невелико

(как и в новозвксинских отложениях). Очевидно, это обусловлено малым развитием этих организмов ввиду недостаточной для их существования солености вод тех морей (Страхов, 1971).

Рассмотренные данные еще раз свидетельствуют о значении изучения донных отложений для познания химической обстановки в водной среде моря как в настоящем, так и в прошлом.

5.2. Взвешенные частицы (взвеси)

Находящиеся в воде взвешенные частицы, будучи основным источником формирования донных отложений, являются также важной характеристикой ряда протекающих в воде процессов, приводящих к образованию труднорастворимых соединений (например, карбонаты, гидраты, сульфиды, частицы органической природы и др.). Значительная часть взвешенных частиц обычно представляет собой обломки пород как выносимых с суши речными водами, так и образующихся в результате размыва берегов и донных отложений. Для многих частиц характерна способность сорбировать растворимые или коллоидные образования. Поэтому химический состав взвешенных частиц часто бывает довольно сложным. Здесь будет рассмотрено содержание в них карбонатов и органического вещества. В главе, посвященной микроэлементам, будет уделено внимание и взвешенной их фракции.

Общее содержание взвесей (в открытой части моря). Согласно проведенным нами (1958) оптическим измерениям в извлеченных пробах воды содержание взвесей в слое 0—150 м колебалось от 0,1 до 1,0 мг/л. В водах сероводородной зоны этот метод без соответствующей предосторожности от проникновения кислорода (например, с применением инертного газа) принципиально неприменим ввиду образования молекулярной серы.*

В указанной работе для пересчета измеряемых показателей ослабления света в весовое содержание взвесей были использованы результаты соответствующих экспериментальных данных, полученные К. И. Ивановым (1950) на частицах глинистого ила и каолина разного диаметра. Аналогичное исследование было проведено на водах Азовского моря и Рижского залива; полученный пересчетный коэффициент укладывался в пределы соответствующих значений, полученных К. И. Ивановым (Скопинцев и Иванов, 1952).

Большим успехом надо считать применение специально разработанного прибора — прозрачномера — для определения пока-

* Специальная установка с применением газообразного азота предложена Э. С. Тримонисом и К. М. Шимкусом (1969).

зателей ослабления света в воде Черного моря *in situ* (Парамонов, 1965; Неуймин и Парамонов, 1965; Неуймин, 1970). Эти измерения позволили установить для Черного моря действительную картину вертикального распределения концентраций взвесей, вычисленных по соответствующему коэффициенту. Эта картина оказалась весьма своеобразной; на рис. 8 приведены

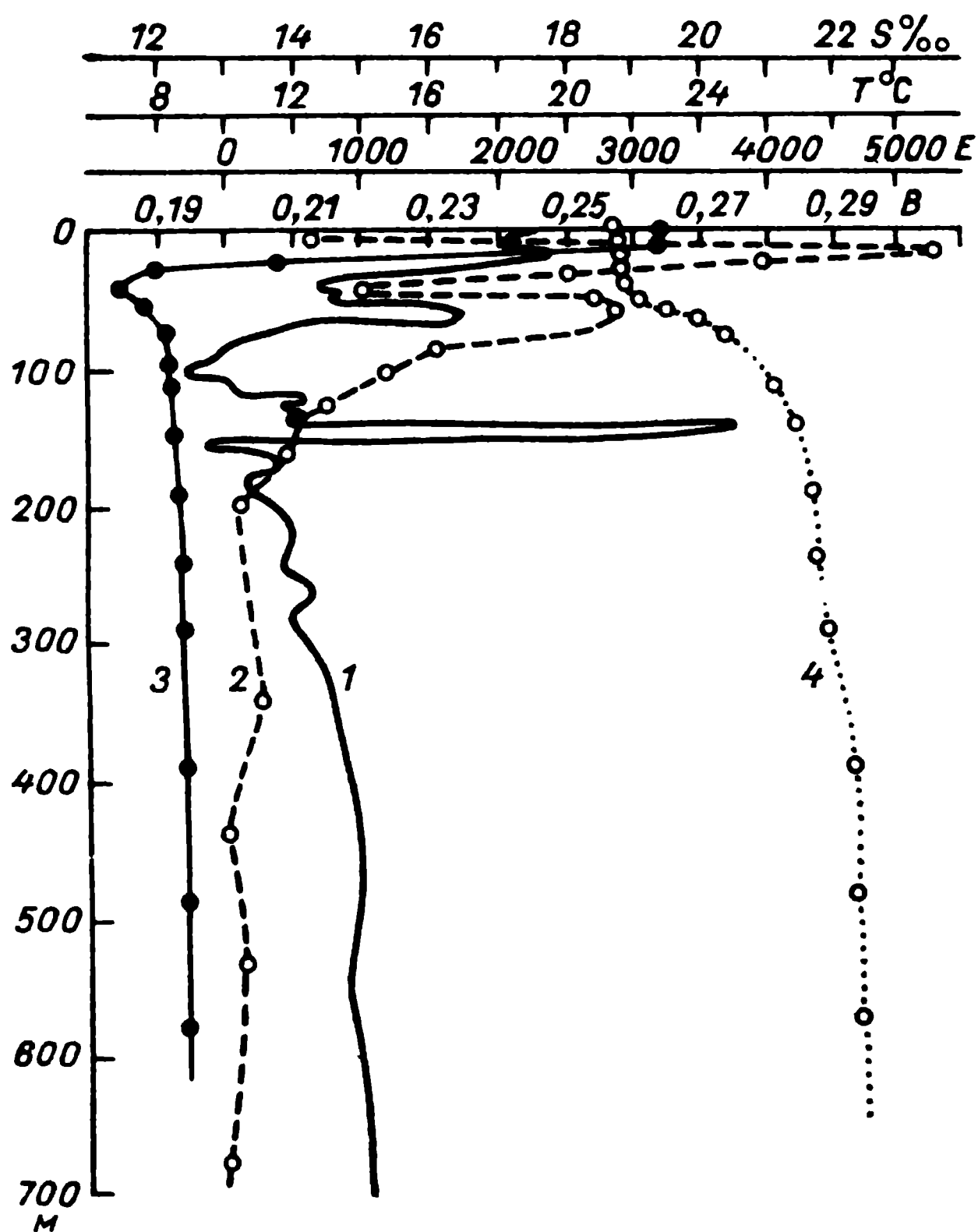


Рис. 8. График вертикального распределения относительной концентрации взвешенных частиц (1), вертикальной устойчивости вод ($\times 10^6$) (2), температуры в градусах (3) и солёности в промилле (4) в Черном море (по Неуймину, 1973)

типичные графики вертикального распределения температуры, солёности, вертикальной устойчивости, рассчитанной по известной формуле Хассельберга—Свердрупа, и относительного распределения концентрации взвеси, полученного оптическим путем для одной из станций в восточной части Черного моря (Неуймин, 1970). В верхнем, примерно стометровом слое, характеризующемся

высокими градиентами плотности, слои взвеси хорошо совпадают с положением максимумов устойчивости (как это имеет место и в океанах). Положение этих слоев в открытой части моря существенно зависит от сезона, района моря и других факторов. Ниже (примерно на глубине 95—130 м) содержание взвесей минимально. С дальнейшим увеличением глубины вновь наблюдается слой с повышенной концентрацией взвесей, превышающей их содержание в подповерхностных горизонтах. Этот глубинный слой взвеси обнаружен почти по всей акватории глубоководной части Черного моря, хотя и имеются отдельные районы, где он выражен слабо или вообще отсутствует. Глубина залегания этого слоя колеблется в пределах 100—180 м, а толщина — от 2 до 50 м, составляя в среднем 5—10 м. Наибольшей мощности слой достигает в летне-осенний период и наименьшей в зимне-весенний. Его положение, в отличие от вышележащих слоев значительной мутности, не соответствует максимуму устойчивости воды. Он обычно лежит в промежуточной области между кислородной и сероводородной зонами и образован в основном мертвым фитопланктоном и фекалиями зоопланктона. Исследователи полагают, что скопление их в виде определенного слоя поддерживается вертикальными составляющими горизонтальных течений.

Согласно Г. Г. Неуймину и А. Н. Парамонову (1965), вычисленное для ряда станций максимальное содержание взвесей в верхних 100 м достигает 1,5—2,0 мг/л. В слое 95—130 м их концентрация снижается до 0,8 мг/л. В глубинном слое повышенного содержания взвесей их концентрация может достигать 2,0—2,5 мг/л.

Многочисленные исследования, проведенные в различных районах Мирового океана, не обнаружили таких слоев, богатых взвесью и в то же время не связанных с наличием градиентов плотности, за исключением впадины Карьяко в Карибском море, в которой глубинные воды также содержат сероводород (Неуймин, 1973). Как это следует из рис. 8, ниже слоя максимального содержания взвесей их концентрация значительно снижается, а потом с глубиной постепенно возрастает. Характерно, что наблюдающееся возрастание поглощения света в глубинных водах наиболее сильно проявляется в коротковолновой части спектра. Такое явление характерно для веществ, окрашенных в желто-коричневый цвет.

Непосредственное определение количества взвешенных частиц в 0—200-метровом слое воды Черного моря было выполнено Е. М. Емельяновым (1962); для этого исследуемая вода фильтровалась через мембранный фильтр с порами $\approx 0,7$ мк. Было найдено, что количество взвесей в поверхностном слое открытого моря составляет летом от 0,9 до 1,2 мг/л и зимой от 0,8

до 1,0 мг/л. Вниз по вертикали наблюдается некоторое понижение содержания взвесей, а в слое температурного скачка их количество возрастает до 1,3—1,85 мг/л, глубже имеется резкое понижение содержания взвесей с их минимумом на глубине 100—150 м, после чего на одних станциях наблюдается более или менее равномерное их распределение, а на других обнаружен второй максимум.

В этой же экспедиции было проведено исследование взвесей и в восточной части Средиземного моря. Из сравнения полученных данных в слое 0—200 м следует, что концентрация взвесей в Черном море в два—четыре раза больше; содержание взвеси органического происхождения больше в Черном море по сравнению со Средиземным в три-четыре раза. В обоих морях содержание взвеси осенью возрастает. Характерно, что в этом слое в Черном море, в отличие от Средиземного, наблюдается резкое убывание с глубиной частиц органического происхождения; содержание карбонатных частиц больше в Средиземном море. Согласно американским данным (Spencer et al., 1972), весовое содержание взвесей в извлеченных и предохраненных от соприкосновения с атмосферой пробах воды Черного моря представляется следующим образом (взвеси собирались на фильтрах с диаметром пор 0,45 мк). В самом верхнем слое их количество составляет несколько десятых миллиграмма на килограмм, на некоторых станциях отмечалось увеличение их концентрации в слое резкого возрастания плотности, особенно вблизи шельфа. В слое 500—1200 м среднее содержание взвесей около 0,06 мг/кг, а глубже оно возрастало до 0,1 мг/кг. Как видим, эти величины меньше всех приведенных выше, однако картина вертикального распределения взвесей близка.

В качестве косвенной оценки содержания взвесей в водах Черного моря и океанов можно использовать имеющиеся сравнительные материалы по скорости осадкообразования (табл. 7). Они сведены В. Н. Саксом (1950) и дополнены Н. М. Страховым (1962); при расчете скорости осадкообразования в Черном море и в Атлантическом океане использованы данные по микрослонистости современных донных отложений, а в Тихом океане — по радиоактивности осадков.

Из приведенных в табл. 7 данных следует, что количество взвесей, осаждающихся в глубоководной части Черного моря, в несколько раз больше, нежели в Атлантическом океане. Это свидетельствует о значительно большем поступлении взвесей на единицу площади дна в Черном море.

По И. Е. Старику и др. (1959, 1961), скорость осадкообразования в центральной части Черного моря, измеренная по радиоактивности донных отложений, составляет на станции глубиной 2137 м: по измерению в верхнем слое 12—13 см за 1000 лет и на

Таблица 7

Средняя скорость осадкообразования (в см влажного осадка за 1000 лет)

Море, океан	Область моря или тип осадка	Скорость осадкообразования
Черное	а) Вблизи гористых побережий	40
	б) Между Крымом и Малой Азией	11—38
	в) В центральных частях	1,2—4,0
Атлантический	а) Синяя глина	1,78
	б) Глобигериновый ил	1,20
	в) Красная глина	0,86
Тихий	Глубоководная глина	0,25—0,6

глубине 100—106 см от поверхности осадка 0,4—0,5 см за 1000 лет. На другой станции глубиной 2157 м скорость осадкообразования составляет более 36 см за 1000 лет.

Органическое вещество взвесей. Для микроскопического изучения планктонных организмов и их остатков (после окрашивания эритрозином) А. Е. Крисс, Е. А. Рукина, В. И. Бирюзова (1951) применили фильтрацию черноморской воды через мембранные фильтры (размер пор 0,7—0,9 мк). Полученные результаты приведены в табл. 8.

Таблица 8

Количественное распределение планктонных организмов и их остатков на различных глубинах Черного моря

Глубина, м	Количество		Глубина, м	Количество	
	тыс/л	% от среднего содержания в слое 1—25 м		тыс/л	% от среднего содержания в слое 1—25 м
1—25	15,2—8,5	100	500—750	0,24—0,44	3
37—75	6,2—3,4	40	1250	0,68	6
100—200	0,96—0,28	5	1500	0,32	3
225—300	0,4—1,9	10	1750	0,40	3

Если в верхних 75 м количество организмов и их остатков измерялось тысячами, то с глубины 100 м оно сильно уменьшилось, составляя сотни экземпляров; характерно возрастание их числа в верхней части сероводородной зоны — на 300 м. Найденное количество отмерших организмов, находящихся в различной степени разложения во всей глубинной толще вод моря, является высоким. Это было обнаружено на всех исследованных станциях открытого моря; даже на глубине ≥ 1500 м имелись формы с хорошо видимым плазменным содержанием. Судя по виду остатков, авторы цитируемого исследования относят их

к наннопланктонным организмам (диаметр ≤ 50 мк). Существование большого количества не полностью разложившихся остатков организмов в глубинной (сероводородной) зоне является особенностью Черного моря. Это обусловлено тем, что в этой зоне моря опускающиеся на дно остатки животных и растений «не становятся достоянием глубоководной фауны, использующей их в пищевых целях» (Крисс, Рукина, Бирюзова, 1951). И только, как отмечалось выше, дошедшие до дна остатки организмов подвергаются там разложению в результате жизнедеятельности микроорганизмов.

Для сопоставления ниже приведены данные по органическим взвесям в Атлантическом (Riley et al., 1965) и Тихом океанах (Богданов и Лисицын, 1968); они были выделены из воды путем фильтрации через мембранные фильтры и подвергнуты микроскопическому исследованию. Данные по Атлантическому океану представлены в табл. 9.

Таблица 9

Среднее количество органических агрегатов в воде Саргассова моря

Время	Поверхность		100—200 м		500—900 м		1000—2000 м		2000—3500 м	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
1963 г.										
Апрель	8,0									
Август	2,6	100			1,3	50	2,2	84		
Ноябрь—декабрь	4,1	100			3,1	76	2,5	61		
1964 г.										
Январь	6,8	100	5,3	79	4,6	68	4,0	59	4,5	66
Март—апрель	6,2	100	4,2	68	3,7	60	1,6	26		

Примечание. В колонке 1 количество агрегатов выражено через площадь их поверхности, в мм²/л, в колонке 2 — в % от содержания на поверхности.

Самое высокое абсолютное содержание органических агрегатов в воде Саргассова моря найдено зимой и весной, что согласуется с сезонными вариациями продуктивности фитопланктона. Наблюдается сравнительно небольшое изменение количества органических частиц до глубины 900 м по сравнению с их содержанием на поверхности; на больших глубинах в январе их количество мало изменилось, а весной — значительно больше.

Как следует из табл. 10, среди частиц, выделенных из воды Саргассова моря, преобладают органические агрегаты. Следующее место по численности занимают клетки фитопланктона

в слое 0—200 м. С глубиной их число, как и число комков фекалий, сильно изменяется: первое убывает, второе возрастает. Содержание остальных типов частиц по вертикали более устойчиво.

Таблица 10

Среднее содержание главных типов органических частиц в воде Саргассова моря в марте—апреле 1964 г.

	Поверхность		100—200 м		500—900 м		1000 м	
	1	2	1	2	1	2	1	2
Число проб	13		8		11		10	
Клетки фитопланктона	2,30	100	1,37	60	0,10	4,4	0,08	3,5
Органические агрегаты	11,32	100	9,20	81	7,51	66	7,86	70
Волокна клетчатки	1,27	100	0,92	72	1,20	94	1,72	135
Комки фекалий	0,07	100	0,15	215	0,11	157	0,16	230
Обломки хитина	0,10	100	0,12	120			0,11	110

Примечание. В колонке 1 приведено количество в тыс./л, в колонке 2 — в % от содержания на поверхности.

Микроскопическими исследованиями органической взвеси, выделенной из воды Тихого океана, установлено преобладание двух типов частиц. Первый тип представлен частицами неправильной, иногда волокнистой формы, слегка желтоватого цвета с преобладающим размером 5,0—10 мк и только иногда от 10 до 25 мк; они окрашиваются эритрозином и составляют основную массу взвешенной органики. Частицы второго типа характеризуются более правильными, часто овальными формами, жирно- и воскоподобным видом, бурым и желтовато-бурым цветом; основная их масса имеет размер меньше 2 мк и люминесцирует в ультрафиолете.

Частицы первого типа названы плазменным органическим веществом; максимальные их концентрации найдены в поверхностном горизонте.

Частицы второго типа, видимо, состоят из липидов или из органического вещества вторичного происхождения (морской гумус). По вертикали первые с глубиной убывают, количество вторых более устойчиво. По отношению к продуцируемой органической взвеси в верхнем деятельном слое воды океана до дна доходит в умеренных и высоких широтах северного полушария около 10%, а в тропических водах и в водах умеренных широт южного полушария — около 5%. В большинстве случаев в со-

ставе органической взвеси глубинных вод преобладает плазменная органика.

Таким образом, в глубинных водах Черного моря по сравнению с океанами не только значительно больше взвешенных органических остатков, но среди последних значительно больше число планктонных организмов, заметно сохранивших свой вид.

Большое значение для оценки лабильности (биохимической нестойкости) органического вещества взвесей представляют результаты анализа их качественного состава; эти данные будут рассмотрены в главе 7.

Повышенное содержание органического углерода и нестойких органических соединений в донных отложениях Черного моря по сравнению с осадками океанов свидетельствует и о большем поступлении взвешенного органического вещества на дно Черного моря. Здесь следует учесть, что доходящие до дна Черного моря взвешенные органические частицы «разбавляются» минеральными взвесями в большей степени, чем в океанах.

Карбонаты во взвесах. В воде Черного моря, как и в водах других водоемов, карбонат кальция (магния) может быть как аллохтонного, так и автохтонного происхождения.

Приведенная в работе Э. Тримониса (1973) карта генетических типов карбонатов в современных осадках Черного моря дает некоторое представление об относительном участии во взвешенных частицах карбонатов разного происхождения. Как уже отмечалось выше, преобладают биогенные карбонаты, терригенные имеют подчиненное значение; участие хемогенных карбонатов весьма мало.

Данные по содержанию карбонатов во взвесах Черного моря приведены в работе Д. М. Витюка (1973) (см. табл. 11).

Таблица 11

Содержание карбонатов во взвешенных частицах в воде открытой части Черного моря (в $\text{мкгCaCO}_3/\text{л}$)

Глубина, м	Станция 1 (2110 м)	Станция 2 (2160 м)	Станция 3 (1050 м)	Глубина, м	Станция 1 (2110 м)	Станция 2 (2160 м)	Станция 3 (1050 м)
0	27	65	39	200	58	102	
25	24	103	52	500	44	53	
40	16	33		1000	60	29	
50	33	50	41	1500	21	56	
100	37	70	39	2000	68	24	
150	29						

Примечание. Цифры в скобках — глубина станций

Среднее содержание взвешенного карбоната кальция в исследованных пробах воды составляет 51,6 мкг/л при крайних

отклонениях от 16 до 103 мкг/л. Среднее содержание карбоната кальция во всей взвеси 12,3% и в минеральной ее части 33,4%. Доля карбонатов в составе минеральной части взвеси черноморской воды значительно больше по сравнению с речной взвесью, собранной в устьях рек, впадающих в Черное и Азовское моря: крайние значения концентраций карбоната кальция соответственно составляют от 4,4 до 36,9 и от 0,8 до 13,1%. Таким образом, и эти данные свидетельствуют о меньшем участии во взвесах Черного моря карбоната кальция аллохтонного происхождения. О вероятности частичного растворения взвешенных частиц карбоната кальция в глубинных водах моря сказано в главах 16—18.

Глава 6

БИОЛОГИЯ МОРЯ

Количество (биомасса), ежегодная продукция, закономерности распределения фитопланктона, зоопланктона и бактерий, главных обитателей открытой части Черного моря, являются важным фактором, определяющим интенсивность круговорота вещества в нем (как и во всяком водоеме). Чрезвычайно велика роль водных и, в частности, планктонных организмов в миграции находящихся в воде химических элементов. Как показано основоположниками биогеохимии В. И. Вернадским (1923) и А. П. Виноградовым (1938), практически все химические элементы, рассеянные в морской воде, входят в состав организмов, концентрируясь в них в разной степени в зависимости от их вида. Это определяет участие организмов, т. е. живого вещества, и продуктов их разложения в процессах накопления, миграции, распределения химических элементов в морях и океанах. Большое значение в этом плане также имеет знание химического и биохимического состава планктона.

Ограниченность вертикальной циркуляции вод в Черном море определяет и границу распространения в нем фито- и зоопланктона, а также бактерий аэробов.

В. Н. Никитин (1930, 1949) показал, что нижняя «граница жизни» в Черном море проходит по тем глубинам, где содержание кислорода приближается к нулю и появляются следы сероводорода. Эта граница в открытой части моря проходит примерно на глубине 100—125 м и имеет куполообразное строение: к периферии моря она заглубляется до 160—180 м. Нижняя граница существования бентоса чаще всего проходит в начале континентального склона.

6.1. Фитопланктон

Первое определение первичной продукции, т. е. продукции фитопланктона, в Черном море было проведено М. А. Добржанской (1954а) путем наблюдения за суточным изменением кислорода в море и по методу склянок. Продукция прослеживалась примерно до 50-метровой глубины и была больше в прибрежье, нежели в открытой части моря, где ее максимум наблюдался в апреле—мае и в октябре; в декабре кислорода продуцируется меньше, чем потребляется. В прибрежье сроки максимальной и минимальной продукции растянуты.

По В. Г. Дацко (1959), средняя годовая продукция фитопланктона в Черном море составляет $1 \cdot 10^8$ т органического вещества на сухую массу. Основой для этого расчета послужили данные Н. В. Морозовой-Водяницкой (1950), принявшей среднюю величину общей биомассы фитопланктона в слое 0—50 м равной 178 мг/м^3 ; во всем море это составляет около $3,6 \cdot 10^6$ т на сырое вещество. Если принять годовую оборачиваемость фитопланктона (т. е. годовой П/Б коэффициент, где П — продукция, Б — биомасса) равной 300, то годовая его продукция составит около $1 \cdot 10^9$ т на сырое или $1 \cdot 10^8$ т на сухое вещество.

Согласно Г. К. Пицыку (1950), средняя величина общей биомассы фитопланктона в Черном море близка к $100\text{—}120 \text{ мг/м}^3$.

Большой интерес представляет сводка данных по максимальной биомассе (сырое вещество) фитопланктона (мг/м^3) в слое 0—25 м в отдельные сезоны (Дехник, 1971): в период весеннего максимума (апрель 1965 г. и март 1969 г.) — 288; в летний максимум (август 1964 г. и июль 1969 г.) — от 211 до 248; в осенний максимум (октябрь 1964 и 1968 гг.) — 73 и от 25 до 58 и в ноябре 1969 г. — 230; в зимний максимум (1964—1965 и 1969 гг.) — 175 и 133. Это свидетельствует о больших колебаниях численности фитопланктона в разные годы, что, несомненно, должно приводить к колебаниям содержания в воде органического углерода, на что обратил внимание В. Г. Дацко (1959).

Если принимать, что в сухом веществе фитопланктонных организмов содержание органического углерода в среднем составляет около 50% всего органического вещества, а содержание золы невелико (Виноградов, 1967), то принятая В. Г. Дацко годовая продукция фитопланктона равна около $5 \cdot 10^7$ т углерода на всю площадь Черного моря, или 119 г/м^2 (Скопинцев и Тимофеева, 1960).

В августе и октябре 1960 г. Ю. И. Сорокиным (1962а) было осуществлено определение фотосинтетической продукции радиоуглеродным методом на всей акватории Черного моря: она составляла $117,2 \cdot 10^3$ и $138,4 \cdot 10^3$ т углерода в сутки, а в расчете на год в среднем около $46,5 \cdot 10^6$ т и под 1 м^2 — 122 г углерода.

Величина продукции сильно колебалась в разных районах моря (на что указывали и предшествующие исследователи); высокие значения обусловлены как влиянием речного стока, так и вертикальным перемешиванием вод. Оказалось, что в прибрежье и северо-западной части моря, составляющих в сумме около 24% всей площади моря, продуцируется около 60% общей продукции. В центральных областях моря, занимающих более 50% всей площади, продуцируется лишь 20%. Здесь продуктивность фотосинтеза не превышала таковую в самых малопродуктивных

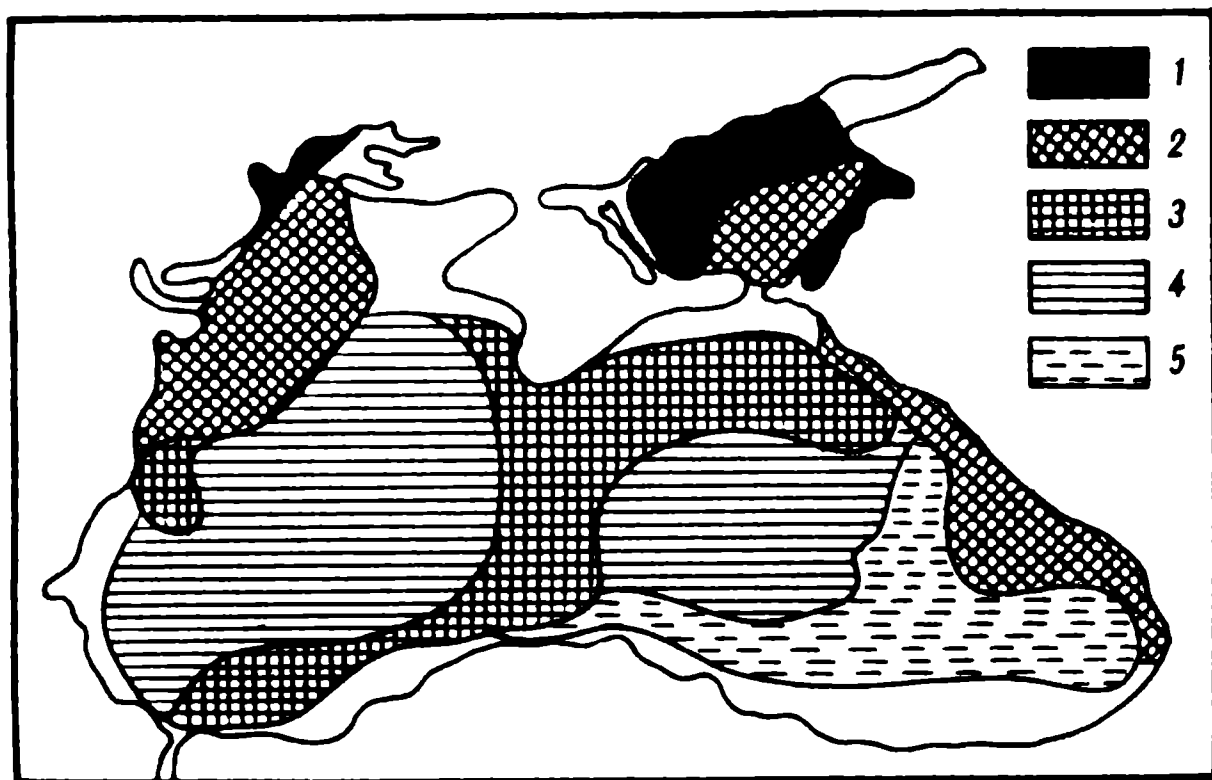


Рис. 9. Первичная продукция (в гС/м² в день) в Черном море в августе—октябре и в Азовском море в июне—августе (по Финенко, 1967).

1) 1—2 гС м² в день, 2) 0,5—1,0, 3) 0,2—0,5, 4) 0,1—0,2, 5) 0,05—0,1.

районах океана. Остальные 20% продукции приходятся на районы фронтов течений и районы открытого моря, находящиеся под воздействием речного стока. Принимая, что среднее содержание органического углерода в сыром фитопланктоне равно 3,1%, рассчитана годовая продукция его биомассы. Она составила около $3,6 \cdot 10^9$ г/м² и на все море $1,5 \cdot 10^9$ т на сырое вещество или $1,5 \cdot 10^8$ т на сухое вещество (что близко к соответствующим данным В. Г. Дацко).

Определение первичной продукции в Черном море радиоуглеродным методом было повторено в сентябре 1964 г. З. З. Финенко (1967). По его и Ю. И. Сорокина данным им была построена карта распределения первичной продукции в Черном море за период с августа по октябрь.

Из рис. 9 следует, что наибольшие величины суточной продукции (1—2 гС/м²) характерны для прибрежных районов моря и наименьшие (0,1—0,2 гС/м² и менее) — для центральных ча-

стей моря и южной его части. Средние величины суточной продукции ($0,2—0,5 \text{ гС/м}^2$) наблюдались на стыке течений восточных и западных областей, а также в прибосфорском районе и к югу от Керченского пролива. Почти во все сезоны года в открытом море доминировали диатомовые водоросли и кокколитофориды (Дехник, 1971).

Как отмечено в главе 14, особенностью Черного моря является образование в нем органического вещества не только за счет фотосинтетической деятельности зеленых организмов, но также вследствие хемосинтетической деятельности бактерий, окисляющих сероводород, точнее, использующих первичные продукты его химического окисления.

Полученные разными авторами данные по продукции фитопланктона в Мировом океане приведены в табл. 12.

Таблица 12

Среднегодовая первичная продукция органического вещества в Мировом океане (в углероде)

Продукция		Авторы
на 1 м^2 , г	на весь океан, т	
340	$12,6 \cdot 10^{10}$	Riley, 1944
55—70	$1,5 \cdot 10^{10}$	Steemen-Nielsen, Jensen, 1957
100—200	$3,5 \cdot 10^{10}—7 \cdot 10^{10}$	Винберг, 1960
200	$7 \cdot 10^{10}$	Виноградов, 1967
78—94	$2,5 \cdot 10^{10}—3 \cdot 10^{10}$	Кобленц-Мишке, Волковинский, Кабанова, 1968
120	$4,3 \cdot 10^{10}$	Скопинцев, 1971а

Весьма примечательно, что приведенные выше средние величины годовой фотосинтетической продукции в расчете на 1 м^2 в Черном море и в Мировом океане близки, за исключением данных Г. Райли (1944), которые считаются завышенными.

Согласно В. Г. Богорову (1967), в Мировом океане средняя величина годовой продукции фитопланктона равна $5,5 \cdot 10^{11} \text{ т}$ (на сырое вещество), а биомасса — $1,5 \cdot 10^9 \text{ т}$, отсюда П/Б коэффициент равен 360; для Черного моря этот коэффициент принят равным 300.

Близость П/Б коэффициентов позволяет сопоставлять ряд данных, полученных в Черном море, с таковыми, полученными в Мировом океане.

6.2. Зоопланктон

Основными потребителями водорослей, т. е. фитопланктона, и продуктов его метаболизма в морях и океанах являются такие

важные по численности (биомассе) и продукции его обитатели, как зоопланктон и бактерии.

Годовая продукция зоопланктона в Мировом океане составляет, по В. Г. Богорову (1967), $5,3 \cdot 10^{10}$ т (на сырое вещество) при биомассе, равной $2,15 \cdot 10^{10}$ т; таким образом, П/Б коэффициент для зоопланктона равен 2,5. Отношение годовой продукции фитопланктона к годовой продукции зоопланктона ≈ 10 .

Распределение зоопланктона по вертикали в Атлантическом океане в среднем представляется таким (Скопинцев, 1966): в слое от 0 до 100 м — 31%, от 0 до 200 м — 43% и от 0 до 500 м — 64% всего его количества в столбе воды от поверхности до 4000 м. Аналогичное процентное содержание зоопланктона в слое 0—500 м найдено и в Тихом океане (Виноградов, 1960 и 1968).

Еще в 1926 г. В. Н. Никитин обратил внимание на особенность вертикального распределения зоопланктона в Черном море; ниже это будет рассмотрено подробнее.

В. Г. Дацко (1959), изучая условия образования органического вещества в Черном море, принял (на основании исследований гидробиологов) для средней биомассы кормового и некормового зоопланктона в слое 0—100 м величину 300 мг/м^3 . В расчете на весь объем этого слоя это составит $1,1 \cdot 10^7$ т.

Исходя из коэффициента оборачиваемости П/Б зоопланктона, равного 30, он вычислил среднегодовую его продукцию: она составляет $3,3 \cdot 10^8$ т на сырой вес.

Таким образом, по этим данным величина отношения годовой продукции фитопланктона к годовой продукции зоопланктона в Черном море равна около 3, что в 3 раза меньше соответствующей величины для Мирового океана. В. Г. Дацко, подсчитав сумму годовой продукции зоопланктона и бактерий (последняя была взята по данным А. Е. Крисса и М. Н. Лебедевой, 1953), нашел, что она больше ежегодной продукции фитопланктона, что не является естественным. Он предположил, что значительная часть бактерий относится к группе автотрофных бактерий — хемосинтетиков (осуществляющих синтез органического вещества в промежуточном слое Черного моря) и они используются зоопланктоном. Позже это было подтверждено (см. раздел 14.1).

Результаты новых исследований зоопланктона в Черном море позволяют уточнить прежние данные. В слое 0—200 м в западной половине моря в феврале 1956 г., апреле 1952 г., августе 1951 г. и в сентябре—ноябре 1954 г. его биомасса колебалась от 115 до 297 мг/м^3 и в среднем была равна 212 мг/м^3 на сырое вещество, в восточной половине моря соответственно от 164 до 354 мг/м^3 и в среднем 289 мг/м^3 (Петипа, Сажина, Делало, 1963). В 1957 г. в этом же слое в глубоководном районе северо-

западной части моря биомасса в мае, августе и ноябре в среднем равнялась соответственно 86, 211 и 94 мг/м³; в слое 0—100 м ее количество составляло соответственно 77,91 и 81% содержания в слое 0—200 м (Сажина, 1964). В западной глубоководной части моря в те же сроки средняя биомасса была равна 106, 131 и 69 мг/м³, а содержание в слое 0—100 м составляло 66, 64 и 86% (Делало, Балдина, Билева, 1965). Таким образом, основная масса зоопланктона сосредоточена в верхнем стометровом слое; приведенные здесь величины его биомассы меньше принятой В. Г. Дацко средней величины для слоя 0—100 м. Следует отметить, что в слое от 0 до 150 м вертикальное распределение зоопланктона в значительной степени определяется устойчивостью слоев воды. В течение большей части года в этом слое по численности относительно преобладает тепловодный комплекс. И лишь в отдельные годы зимой и весной может доминировать холодноводный комплекс (Петипа, Сажина, Делало, 1960).

Согласно Г. Н. Миронову (1968), суммарная биомасса зоопланктона в Черном море, рассчитанная по вышеприведенным данным Т. С. Петипа, Л. И. Сажиной, Е. П. Делало (1963), находится в пределах $1,4—2,2 \cdot 10^7$ т и в среднем равна $1,8 \cdot 10^7$ т на сырое вещество. Им особенно отмечается, что в зоопланктоне преобладают хищники. На долю биомассы хищников приходится от 1,1 до $1,7 \cdot 10^7$ т, на остальной зоопланктон от 0,3 до $0,5 \cdot 10^7$ т.

По В. Н. Грезе и др. (1968) и В. Н. Грезе (1971), величина П/Б коэффициента для черноморского ракообразного зоопланктона равна 35,3 и для хищного зоопланктона — 34,5, т. е. практически одинакова. Тогда, исходя из данных Г. Н. Миронова, получаем суммарную годовую продукцию зоопланктона в Черном море, равную около $6,0 \cdot 10^8$ т на сырое вещество. Отсюда отношение годовой продукции фитопланктона, равной $1,5 \cdot 10^9$ т на сырое вещество (Сорокин, 1962а), к годовой продукции зоопланктона составляет 2, что также (как и по Дацко) значительно ниже соответствующей величины, вычисленной для Мирового океана. Как указано выше, это отношение в океане равно 10, а величина П/Б коэффициента для зоопланктона принята равной 2,5; выяснение причин такого различия имеет большое значение для получения правильного представления о круговороте вещества в море.

6.3. Химический состав планктонных организмов

Большие исследования по изучению элементного и биохимического состава главных представителей планктонных организмов были проведены в Одесском отделении Института биологии

южных морей (бывшей Одесской биологической станции). Здесь будут рассмотрены результаты работ, выполненных летом 1962 г. в центральной части Черного моря (Виноградова, 1964); при обсуждении полученного материала будут привлекаться результаты аналогичных исследований, выполненных как на периферии моря, так и в северо-западной его части (Виноградова, 1957; Виноградова и др., 1962).

Сбор планктона производился в кислородной зоне моря сетью из газа № 61; для фиксации применялся формалин, разведенный дистиллированной водой.

Содержание сухого вещества исследуемых образцов планктона определялось путем высушивания при 70—75° С до постоянного веса; для озоления использована муфельная печь. Полученные результаты приведены в табл. 13 и 14, и там же для сравнения помещены зарубежные данные.

Таблица 13

Содержание безводного (сухого) вещества в планктонных организмах (в %) Черное море (Виноградова, 1964)

Фитопланктон		Зоопланктон	Смешанный планктон	
диатомей	синезеленые	копеподы	открытое море (1962)	во всем море (1954—1962)
10—11	7—12	12,5—13,5	9,7—10,7	11—13,5

Кильская бухта, средняя величина (Laevastu, 1957)

Фитопланктон		Смешанный планктон
диатомей	перидиней	
11	6	12

Кильская бухта (Krey, 1958)

Фитопланктон		Зоопланктон	Смешанный планктон
диатомей	цериции	копеподы	
7—14,7 (среднее 11)	10,3—13,0 (среднее 11,6)	13,6	11 и 21

В 1962 г. эти определения были выполнены в Азовском и Каспийском морях. Получены близкие результаты; то же следует сказать и о данных, полученных в Кильской бухте.

Таблица 14

**Содержание органического вещества в планктонных организмах
(в % на сухой вес)**

Черное море (Виноградова, 1964)

Фитопланктон		Зоопланктон (копеподы)
диатомеи	синезеленые	
22—60	95	40—97

Кильская бухта, средние данные (Laevastu, 1957)

Фитопланктон		Зоопланктон
диатомеи	перидини	
55	80	88

Кильская бухта (Krey, 1958)

Фитопланктон		Зоопланктон (копеподы)	Смешанный планктон
диатомеи	церации		
36—62 (среднее 54)	71—95 (среднее 85)	84—94 (среднее 91)	64—89 (среднее 78)

Элементный состав планктона. Определение ряда элементов в 25 пробах массовых видов планктонных организмов было проведено в их золе спектральным методом (Виноградова, 1964). Полученные результаты приведены в табл. 15. Там же помещены данные по содержанию исследованных элементов в воде кислородной зоны Черного моря (см. главу 19) и результаты расчета степени концентрирования элементов организмами по отношению к их содержанию в черноморской воде.

Из приведенных в табл. 15 данных следует, что для фитопланктона наибольшая степень концентрирования (от 100 000 до 10 000 000 раз) свойственна Ag, Al, Ba, Cu, Fe, Mn, Zn, P и Si; то же характерно и для зоопланктона, за исключением Si. Для фитопланктона наименьшая степень концентрирования наблюдается для Ca, Mg, Sr (от 10 до 100 раз); для зоопланктона степень концентрирования Ca и Mg несколько больше.

Биохимический состав планктонных организмов. В плане этих исследований производились следующие определения: белок, который рассчитан (путем умножения на 6,25) по содержанию

Таблица 15

Элементный анализ фито- и зоопланктонных организмов Черного моря в июле—августе 1962 г.

Элемент	Содержание в организмах, ‰ на золу		Среднее содержание в морской воде, ‰	Степень концентрирования в организмах (в число раз)	
	фитопланктон (диатомеи)	зоопланктон (копеподы)		диатомеи	копеподы
Ag	$2,5 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-4} - 6 \cdot 10^{-3}$	$n \cdot 10^{-8}$	$10^4 - 10^5$	$10^4 - 10^5$
Al	0,2—4,0	$5 \cdot 10^{-2} - 7 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$10^5 - 10^6$	$10^4 - 10^5$
Ba	$2 \cdot 10^{-3} - 3,0$	$5 \cdot 10^{-3} - 1,5 \cdot 10^{-1}$	$\sim 1 \cdot 10^{-6}$	$10^3 - 10^6$	$10^3 - 10^5$
Ca	0,1—1,0	1,5—>10	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$10 - 10^2$	$10^2 - 10^3$
Cu	$5 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^{-2} - 3 \cdot 10^{-1}$	$3 \cdot 10^{-7}$	$10^5 - 10^6$	$10^5 - 10^6$
Fe	0,6—3,0	0,5—5,0	$5 \cdot 10^{-7}$	$10^6 - 10^7$	$10^6 - 10^7$
Li	$1,5 \cdot 10^{-2} - 2,5 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-2} - 6 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-5}$	10^3	10^3
Mg	0,2—1,0	0,5—10	$7,5 \cdot 10^{-2}$	$10 - 10^2$	$10 - 10^3$
Mn	$6 \cdot 10^{-3} - 3 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-3} - 8 \cdot 10^{-2}$	10^{-7}	$10^4 - 10^5$	$10^4 - 10^5$
P	0,3—2,0	0,1—>10	$7 \cdot 10^{-6}$	$10^5 - 10^6$	$10^5 - 10^6$
Si	>10	0,1—1,0	$1,5 \cdot 10^{-4}$	10^5	$10^3 - 10^4$
Sr	$1 \cdot 10^{-3} - 1,5 \cdot 10^{-1}$	$6 \cdot 10^{-2} - 1,5 \cdot 10^{-1}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$10 - 10^2$	10^2
Zn	0,1—1,0	$9 \cdot 10^{-2} - 1,5$	$2 \cdot 10^{-7}$	$10^6 - 10^7$	$10^6 - 10^7$

органического азота, определенного по микрометоду Кьельдаля; жиры — путем экстракции в аппарате Сокслета. Углеводы рассчитаны по разнице между суммарным содержанием органического вещества и суммой белка и жира (Виноградова, 1964). Полученные результаты приведены в табл. 16.

Таблица 16

Среднее содержание некоторых групп органического вещества в планктоне Черного моря в июле—августе 1962 г.

Район исследований	Содержание во взм., %	Суммарное содержание органического вещества	Белок	Жиры	Углеводы	Зола
Смешанный планктон						
Море в целом	90,3	79	45,6	8,1	25,3	21
Центральная часть	89,3	87	57,1	7	22,9	13
Зоопланктон (калянус)						
Центральная часть	81,7	98	42,7	46,2	9,1	2

Содержание белка в планктоне, собранном летом 1962 г. в Азовском и Каспийском морях, близко.

Большой интерес представляют результаты элементного и биохимического анализа органического вещества планктона, собранного в Кильской бухте, Северном и Балтийском морях (Brandt and Raben, 1919—1922) (табл. 17). В эту же таблицу включены данные по элементному составу органического вещества диатомей и зеленых водорослей, приведенные в статье Ваккаро (Vaccaro, 1965). Соответствующие данные Стрикленда (Strickland, 1965), опубликованные в той же монографии, к сожалению, использовать не удалось, так как они рассчитаны не на органическое вещество планктона, а на сухой обеззоленный остаток, ввиду сложности освобождения планктонных организмов от солей морской воды.

Из всех приведенных данных очевидно большое различие биохимического состава различных представителей планктона; преобладание отдельных представителей в смешанном планктоне в немалой степени определяет его биохимический состав.

Отметим, что, согласно проведенным в последнее время сравнительным определениям, данные по содержанию белка, полученные путем вышеприведенного расчета, часто бывают завышенными.

В цитированной работе по Черному морю приведены данные по пигментному составу массовых видов фитопланктона: каротиноидов и хлорофилла. Содержание последнего варьировало от 0,3 до 0,9 мг/г сухого вещества или от 0,1 до 3% от органического вещества. Также было определено количество имеющихся в планктонных организмах стеринов (Виноградова и др., 1962); в расчете на неомыляемую фракцию содержание провитамина D составляло от 0,44 до 8,23% и холестерина — от 1,08 до 15,20%.

Ранее проведенные исследования на Черном море (Виноградова, 1957) показали, что биохимический состав планктона (особенно смешанного) обнаруживает и сезонные изменения; определяющим фактором в данном случае также является наличие преобладающих форм планктона. В прибрежных районах относительное содержание органического вещества в планктоне обычно бывает меньше по сравнению с центральной частью моря.

В табл. 18 приведены результаты анализа биохимического состава некоторых массовых представителей черноморского планктона, для анализа применялись методы, аналогичные описанным выше (Ланская и Пшенина, 1961).

Приведенные в табл. 18 данные в свою очередь иллюстрируют различие биохимического состава различных представителей фитопланктонных организмов.

Содержание золы как у диатомей, так и у динофлагеллят близко к данным ряда исследователей. Значительно колеблется содержание азота в сухом веществе планктонных организмов;

Таблица 17

Элементный и биохимический состав органического вещества планктона (в % на беззольное сухое вещество)
(по Брандту и Рабену (1919—1922) и по Ваккаро (1965))

Планктон	Число проб	C	H	N	P	Белок	Жиры	Углеводы
Диатомеи	18	50,54 ± 3,90	10,21 ± 1,90	7,0 ± 3,7	1,55 ± 0,88*	43,7—82,8	3,3—20,5	1,7—45,6
Перидини	8	48,12 ± 1,90	7,50 ± 1,70	10,40 ± 1,40	0,80 ± 0,36*	50,4—76,5	2,9—7,1	11,2—44,5
Зеленые водоросли	7	54,55 ± 1,90	7,54 ± 0,50	7,7 ± 0,50	2,94 ± 0,83*	75,7—80,4	4,8—20,5	0,0—46,5
Конеподы	18	50,8—55,6	8,0—8,3	11,8—12,5				
Конеподы	2							

* Среднеквадратичная ошибка.

Таблица 18

Содержание некоторых групп органического вещества в планктонных водорослях Черного моря, выращенных в культурах
(по Ланской и Пшениной (1961))

Планктонные организмы	Зола	Суммарное содержание органического вещества	N органический	Белок	Жиры	Углеводы
В % на сухое вещество						
Диатомеи	51—63	37—49	1,3—3,5	8,0—21,9	6,1—10,1	7,8—19,6
Динофлагелляты	24—31	68—75	2,0—5,2	12,4—32,6	3,4—5,1	37—57
Мелкие жгутиковые	19—23	77—81	2,0—2,7	12,6—16,8	3,1—3,6	61—62
В % на органическое вещество						
Диатомеи			7,4—10,0	43,5—62,4	14,8—20,7	21,1—33,0
Динофлагелляты			2,8—5,3	17,6—33,1	4,9—7,5	60,8—76,8
Мелкие жгутиковые			2,6—3,3	16,2—20,8	3,9—4,4	75,3—79,4

при пересчете азота на органическое вещество наибольшее содержание белка характерно для диатомей, что является результатом большого содержания в них золы. Найденное наиболее высокое содержание жира у диатомей согласуется с другими опубликованными данными. Весьма значительно отличается вычисленное (по разности) содержание углеводов в разных видах исследованных организмов; оценка этих данных возможна лишь на основании результатов прямого определения углеводов.

Таким образом, биохимический состав отдельных видов планктона, выращенных в культурах и собранных в море в периоды массового их развития и абсолютного их преобладания в смешанном планктоне при сходных температурах, достаточно однороден (Пицык, 1968).

В массовых видах фитопланктона Черного моря, выращенного в культурах, был найден витамин B_{12} : его содержание у одних и тех же видов водорослей, выделенных из моря в различные месяцы (Супрунов, Ланская, Бенжицкий, 1968), отчетливо изменялось. Крайние значения его количества в разных водорослях, собранных в разное время, колеблются от 70 до 500 нг в грамме материала на сырое вещество. Изучалось также содержание витамина B_{12} и в крупных массовых беспозвоночных Черного моря (Мигаль, 1968).

Рассмотренные данные по биохимическому составу планктонных организмов имеют важное значение для оценки результатов анализа находящегося в воде фотического слоя органического вещества и его минеральных производных.

Дюзер (Deuser, 1970a) определял содержание стабильного изотопа ^{13}C в черноморском планктоне, обитающем в слое 0—100 м (табл. 19); измерения проведены при различном соотношении содержания зоопланктона и фитопланктона (по объему).

Таблица 19

Относительное содержание изотопа углерода ^{13}C ($\delta^{13}\text{C}_{\text{‰}}$)*

Отношение зоопланктона к фитопланктону	$\delta^{13}\text{C}$	Отношение зоопланктона к фитопланктону	$\delta^{13}\text{C}$
101	-23.1	102	-23.3
101	-23.2	10-4	-21.8
100	-23.1	101	-23.7
100	-23.4	101	-24.1
10-2	22.0	102	-22.4

Примечание. Порядок расположения полученных данных — по автору.

$$* \delta^{13}\text{C}_{\text{‰}} = \left[\frac{^{13}\text{C} / ^{12}\text{C} \text{ в пробе}}{^{13}\text{C} / ^{12}\text{C} \text{ в стандарте}} - 1 \right] \cdot 1000.$$

Отмечено довольно однообразное распределение величин $\delta^{13}\text{C}$ по всей исследованной акватории моря; различие в соотношении численности зоопланктона и фитопланктона мало сказывается на этой величине, как это наблюдалось и в океанах.

Наименьшая величина $\delta^{13}\text{C}$, равная $-21,8\text{‰}$, была найдена во время цветения фитопланктона.

В заключение в табл. 20 и 21 приведены принятые в 1957 г. величины эквивалентов для расчета некоторых характеристик планктона (Cushing et al., 1958); их применение облегчает необходимые пересчеты.

Таблица 20

Эквиваленты для фитопланктона

	Органиче- ский углерод (1 мг)	Сухое органическое вещество (1 мг)	Кислородный эквивалент (1 мл)	Биомасса планктона (1 мг)	Сухой планктон (1 мг)
Углерод, мг	1	0,43	0,53	0,024	0,30
Сухое органиче- ское вещество, мг	2,3	1	1,2	0,055	0,69
Кислородный эк- вивалент, мл	1,9	0,83	1	0,046	0,57
Биомасса планк- тона, мг	42	18	22	1	13
Сухой планктон, мг	3,3	1,4	1,8	0,08	1

Таблица 21

Эквиваленты для зоопланктона

	Органиче- ский угле- род (1 мг)	Органический азот (1 мг)	Органический фосфор (1 мг)	Биомасса планктона (1 мг)	Сухой планктон (1 мг)
Органический уг- лерод, мг	1	6,0	75	0,12	0,60
Органический азот, мг	0,17	1	13	0,020	0,10
Органический фосфор, мг	0,013	0,078	1	0,0016	0,008
Биомасса планк- тона, мг	8,3	50	620	1	5,0
Сухой планктон, мг	1,7	10	130	0,20	1

6.4. Бактерии

Известна ведущая роль бактерий в круговороте вещества в водоемах; особенно это проявляется в водоемах с замедленным водообменом, где нередко возникают анаэробные условия.

В ряде глав будет рассмотрено влияние жизнедеятельности некоторых бактерий на химический состав вод Черного моря. В этом разделе будут приведены данные по общему числу бактерий (определяемому по методу прямого счета), видовому составу преобладающих форм, их биомассе и продукции, что имеет значение при проведении ряда количественных расчетов.

Верхние слои воды кислородной зоны Черного моря населены бактериями, типичными для аналогичных вод морей, не содержащих сероводород. Характерными для сероводородсодержащих вод Черного моря* являются следующие микроорганизмы: 1) сульфатредуцирующие бактерии, которые были найдены в илах моря и его лиманов уже в первый период изучения Черного моря (Зелинский, 1893; Егунов, 1895) и несколько позже (Issatchenko, 1924). 2) тионовые (серные) бактерии, окисляющие восстановленные соединения серы. Обязательность их наличия на стыке кислородной и сероводородной зон была очевидной уже при обнаружении сероводорода в Черном море. Однако констатировать их активную деятельность удалось лишь при условии применения соответствующей питательной среды с пониженным значением окислительно-восстановительного потенциала (при очень малом содержании кислорода или нитратов). Такие исследования были осуществлены Ю. И. Сорокиным (1962г. 1965), применившим восстановленные соединения серы, содержащие радиоизотоп ^{35}S .

Помимо названных бактерий, в воде и в донных отложениях моря были найдены бактерии: азотфиксаторы, сапрофиты и среди последних — бактерии, разлагающие белки, углеводы, хитин (Исаченко, 1914 и 1929; Копп, 1948; Копп и Маркинович, 1950; Крисс, 1954 и 1959). Бактерии, разрушающие клетчатку, найдены только в прибрежных илах, а в глубоководных осадках не обнаружены (Исаченко, 1929). Поиски бактерий, восстанавливающих фосфаты до фосфитов и гипофосфитов, не дали положительных результатов (Осницкая, 1952). А. Е. Крисс (1954, 1959), А. Е. Крисс и М. Н. Лебедева (1968) обнаружили в воде сероводородной зоны Черного моря пурпурные серобактерии, окисляющие сероводород, а на дне — тионовые бактерии, окисляющие сероводород, и нитрифицирующие бактерии, окисляющие аммоний. Ими было высказано предположение о вероятности окислительных процессов в глубоководной части моря. Источником

* Как и для всякого сероводородсодержащего водоема

кислорода для жизнедеятельности этих бактерий могла быть свободная CO_2 или вода, а источником энергии — энергия распада радиоактивного изотопа (явление радиосинтеза). Эти предположения экспериментально не были подтверждены; они подверглись критике (Кузнецов, 1956; Сорокин, 1962г). В экспериментах, проведенных с радиоактивным углеродом (^{14}C), бактериальной ассимиляции CO_2 в глубинных водах Черного моря обнаружить не удалось. Это свидетельствует об отсутствии в них автотрофных бактерий.

Общее число бактерий по всей вертикали Черного моря было определено А. Е. Криссом и М. Н. Лебедевой (1953) и Ю. И. Сорокиным (1962г, 1965 и 1970а) по методу прямого счета на мембранных фильтрах; вода отбиралась в первом случае гидрологическим батометром и во втором — стеклянным стерильным баллоном. В табл. 22 приведена средняя численность бактерий на отдельных глубинах моря. В той же табл. 22 для сравнения помещены данные по общему числу бактерий, полученные А. Е. Криссом (1959) в северо-западной части Тихого океана и Ю. И. Сорокиным (1962д, 1971б) в центральной части Тихого океана. Из приведенных в табл. 22 данных следует, что общее число бактерий в воде кислородной зоны Черного моря близко у обоих авторов: наибольшая концентрация — в поверхностных слоях, а ниже 50 м она убывала. В промежуточной зоне их число возрастало, и по Ю. И. Сорокину оно было примерно в 3—6 раз больше, нежели найдено А. Е. Криссом. В сероводородной зоне наблюдается обратное соотношение. Таким образом, во всей толще Черного моря имеется два максимума числа бактерий. Первый, расположенный в слое фотосинтеза, наблюдался обоими авторами; он обусловлен развитием гетеротрофной микрофлоры, использующей продукты жизнедеятельности обитающих в этом слое планктонных организмов и их посмертные остатки. Второй максимум, по А. Е. Криссу, расположен во всей сероводородной зоне, и он обусловлен развитием своеобразных микробных форм — нитевидных бактерий; по Ю. И. Сорокину, второй максимум расположен в слое сосуществования кислорода и сероводорода и в прилегающих к нему водах. Согласно последнему автору, сапрофитные бактерии в наибольшем количестве обнаружены в слоях максимального содержания общего числа бактерий; глубинные воды бедны сапрофитными бактериями. Для выяснения причин указанного расхождения в вертикальном распределении бактерий Ю. И. Сорокиным был осуществлен параллельный отбор проб воды в стерильные баллоны и обычные гидрологические батометры. При пользовании последними сапрофитные бактерии были найдены и в глубинных водах моря, а общее число бактерий в десятки и сотни раз превышало их число в пробах воды, взятых с тех же глубин стерильными бато-

метрами. По мнению Ю. И. Сорокина, стенки металлических нестерилизованных батометров при многократном их использовании загрязняются органическим веществом и на них развиваются бактерии, которые потом попадают в отбираемую батометрами воду. Обрастание внутренних стенок батометров сапрофитными бактериями также было установлено А. Н. Бого-
явленским (1965).

Таблица 22

Общее число бактерий в водах Черного моря и Тихого океана
(в тысячах в 1 мл воды) (средние данные)

Черное море				
по А. Е. Криссу и М. Н. Лебеде- вой (1953)		по Ю. И. Сорокину		
глубина, м	число бактерий	глубина, м	число бактерий	
			1962г	1970а
0—50	167	0	80	} 60—150
50—100	38	50	33	
		100	28	
100—200	54	150	60	} 200—400
		200	102	
		250	144	
200—500	69	300	159	} 10—20
		500	9,3	
500—1000	63	1000	10	
1000—1500	56	1500	5,0	
1500—2000	58	2000	7,6	

Тихий океан			
по А. Е. Криссу (1959)		по Ю. И. Сорокину (1962г)	
глубина, м	число бактерий	глубина, м	число бактерий
0—50	125	0	121
50—100	53	50	93
		100	60
100—200	26	150	70
		200	67
200—500	6	300	16
		400	6,7
500—750	1,2	500	2,5
750—1000	2,0	800	1,0
1000—1500	1,9	1000	1,1
1500—2000	1,4	2000	0,77
2000—3000	0,4	3000	0,86
3000—4000	0,3	4000	0,40
4000—5000	0,2	5000	0,73

На основании результатов своих экспериментальных иссле-
дований А. Е. Крисс и М. Н. Лебедева (1968) полагают, что

гидрологические батометры пригодны для микробиологических целей. Они полагают, что в периоды усиления водообмена между поверхностными и нижележащими слоями из сероводородной зоны выносятся в кислородную зону бактериальные нити в значительных количествах. Здесь они становятся источником пищи для зоопланктонных организмов. По их мнению, биомасса бактерий под 1 м^2 в глубоководной части моря почти вдвое превышает суммарную биомассу зоо- и фитопланктона. Таким образом, в Черном море, в отличие от других морских водоемов, первичная продукция органического вещества, синтезируемого фитопланктоном, значительно ниже той, которая создается бактериями. Это обусловлено большим содержанием усвояемого органического вещества в водной толще Черного моря, вследствие того, что в этом море (в отличие от других морей и океанов) остатки животных и растений могут использоваться только бактериями ввиду отсутствия в сероводородной зоне других организмов.

Работая в центральной части Тихого океана и отбирая пробы воды и стерильными баллонами, и металлическими нестерилизованными батометрами, Ю. И. Сорокин получал значительно большее количество бактерий в последнем случае. В табл. 22 приведены его данные, полученные при пользовании стерильными баллонами; характерно, что в данном случае общее число бактерий, найденное обоими авторами, близко.

Такое положение, по Ю. И. Сорокину, обусловлено тем, что А. Е. Крисс работал в северо-западной части Тихого океана, где температура воздуха и воды верхних слоев ниже, что и приводит к замедлению роста бактерий на стенках батометров. Однако вполне вероятно, что в северо-западной части Тихого океана были применены новые батометры.

Максимум сапрофитной микрофлоры в водах Тихого океана также наблюдался в верхних слоях (в зоне фотосинтеза); в глубинных водах их численность мала. Если же воду отбирали металлическим нестерилизованным батометром, то число сапрофитов по вертикали было иным, и в ряде случаев их количество в глубинных водах не отличалось от того, какое наблюдалось в верхних слоях.

Большой интерес представляет описание результатов исследования вертикального распределения бактерий в водах Черного моря и Тихого океана и их сопоставление. Для этого использованы данные, полученные при анализе проб воды, взятых стерильными баллонами в двух экспедициях на Черном море и в двух экспедициях на Тихом океане.

По данным экспедиционных исследований, выполненных в Черном море в 1960 г. (Сорокин, 1962г и 1965), средняя биомасса бактерий составляла от $9\text{--}11 \text{ мг/м}^3$ в халистатике до 20 мг/м^3 на стыке течений; в расчете на столб воды от поверх-

ности до 2000 и до 2150 м биомасса бактерий равна 18,1 и 35,5 г/м² соответственно. В экспедиции, проведенной в 1964 г. (Сорокин, 1970а), было установлено, что в кислородной зоне при общем числе бактерий, составляющем $60 \cdot 10^3$ — $150 \cdot 10^3$ в 1 мл, их биомасса равнялась 10—30 мг/м³, а суточная продукция колебалась в пределах 2—10 мг/м³ биомассы, или 0,4—2 мкг/л сухого органического вещества.

В промежуточной зоне моря, где общее число бактерий достигает максимума, составляя $200 \cdot 10^3$ — $400 \cdot 10^3$ в 1 мл, их биомасса по сравнению с кислородной зоной возрастает в 4—6 раз и их клетки вдвое крупнее. Здесь продукция бактерий, обусловленная преимущественно процессом хемосинтеза за счет окисления восстановленных соединений серы, достигает 40—60 мг сырой биомассы в 1 м³ в сутки.

В сероводородной зоне общее число бактерий уменьшается в 5—10 раз; с 700—1000 м они находятся преимущественно в латентном или отмершем состоянии. Жизнедеятельность бактерий-сапрофитов здесь затухает: попытка определения их продукции в этих водах чаще всего давала отрицательные результаты. Такое состояние объяснено недостатком усвояемого органического вещества. Некоторые исследователи полагают, что в глубинных водах Черного моря сказывается токсическое действие сероводорода. Однако в придонном слое численность бактерий и их потенциальная активность возрастают. Если на 50-метровой глубине от дна общее число бактерий равно $25 \cdot 10^3$ в 1 мл, то на 6,3 и 1 м над дном их число соответственно составляло $112 \cdot 10^3$, $138 \cdot 10^3$ и $392 \cdot 10^3$ в 1 мл.

В экспедиции, проведенной на Тихом океане в 1961 г. (Сорокин, 1962д), было установлено, что в пределах зоны фотосинтеза при общей численности бактерий от $40 \cdot 10^3$ до $280 \cdot 10^3$ в 1 мл их биомасса составляла от 7 до 40 мг/м³. Ниже зоны фотосинтеза число бактерий резко снижается; их биомасса на глубине от 1000 до 5000 м составляла не более 0,2 мг/м³ при общей численности в несколько сотен клеток в 1 мл.

Материалы, полученные Ю. И. Сорокиным (1971б) во второй экспедиции, в целом подтвердили общую схему распределения бактерий в толще вод океана, полученную в 1961 г.: численность и активность бактерий в водах пассатных течений обычно имеют два максимума — один у поверхности и второй в зоне кислородного минимума на глубинах 300—500 м. Глубинные воды чрезвычайно бедны микрофлорой и активность ее там крайне низка. Если в поверхностных водах продукция бактерий составляет 10—30 мг/м³ биомассы в сутки, или 0,06—0,1 мгС/м³, то в глубинных водах общее число бактерий составляет всего $2 \cdot 10^3$ — $4 \cdot 10^3$ в 1 мл, что в 10—20 раз ниже их числа в слое максимума. Биомасса бактерий здесь составляет 0,5—1,5 мг/м³.

а для их клеток характерны малые размеры. Слабая активность микрофлоры в этих водах объяснена низкой температурой и «большей степенью минерализованности органического вещества глубинных вод». Гетеротрофная ассимиляция, учитываемая радиоуглеродным методом при температуре, близкой к температуре в глубинных водах океана, находится на грани чувствительности.

Из приведенных в табл. 22 данных, а также из описания полученных результатов следует, что в фотосинтетической зоне Черного моря и Тихого океана до 150 м общее число бактерий (и их биомасса) довольно близко. В слое 150—300 м отмечается значительное возрастание числа бактерий и их биомассы в Черном море и убыль их в Тихом океане. На последующих глубинах вплоть до наибольшей общее число бактерий и их биомасса убывают и в Черном море, и в океане, однако абсолютное их содержание в воде Черного моря остается в несколько раз больше, чем в воде Тихого океана.

Совершенно различный характер вертикального распределения общего числа бактерий наглядно иллюстрируют приведенные в табл. 23 данные по их относительному содержанию в отдельных слоях воды.

Таблица 23

Относительное содержание бактерий в отдельных слоях воды

Черного моря и Тихого океана (в % от общего содержания

во всем столбе воды под 1 м²) (по средним данным Ю. И. Сорокина, 1962г, д)

Глубина, м	Черное море (1962г)	Тихий океан (1962д)	Глубина, м	Черное море (1962г)	Тихий океан (1962д)
0—50	6,5	22	400—450	3,5	1
50—100	4,0	16	450—500	3,5	1
100—150	4,9	12	500—1000	13	5
150—200	11	14	1000—1500	6,8	} 5
200—250	14	6	1500—2000	6,4	
250—300	12	6	2000—3000		5
300—350	7,3	2	3000—4000		3
350—400	7,3	2	Сумма	100	100

Согласно табл. 23, в верхнем 0—1000-метровом слое Черного моря и Тихого океана сосредоточено практически одинаковое относительное количество бактерий: около 87% общего их числа во всем столбе воды под 1 м². Однако в верхних 0—200 м относительное содержание бактерий в воде Черного моря в 2,5 раза меньше, в слое от 200 до 300 м в 2 раза больше и в слое от 300 до 1000 м в 3 раза больше, нежели в океане. Согласно Ю. И. Сорокину, пониженная активность бактерий в воде Чер-

ного моря начинается с 700—1000 м. Таким образом, большее содержание бактерий в верхней половине Черного моря дает основание говорить о том, что ее воды богаче усвояемым органическим веществом по сравнению с такой же толщей вод в Тихом океане.

Относительное содержание бактерий в толще воды под 1 м² от 1000 м до дна и в Черном море, и в Тихом океане составляет около 13% всего их числа в столбе воды от поверхности до дна. Но в Черном море эти величины приходятся на толщу в 1000 м, а в океане — на 3000—4000 м.

Если исходить из того, что общее число бактерий коррелирует с концентрацией в воде усвояемого органического вещества (а в действительности это так и есть), то, следовательно, глубинные воды Тихого океана (как, очевидно, и других океанов) значительно беднее усвояемым органическим веществом по сравнению с глубинными водами Черного моря.

Нам представляется, что важным подтверждением этой точки зрения могут быть результаты изучения микрофлоры в донных отложениях.

В Черном море в поверхностном слое ила общее число бактерий по А. Е. Криссу и др. (1950, 1951) составляет от $1,5 \cdot 10^9$ до $3,0 \cdot 10^9$ и по Ю. И. Сорокину (19626) от $0,8 \cdot 10^9$ до $5 \cdot 10^9$ бактерий, а сапрофитов соответственно от $10 \cdot 10^3$ до $50 \cdot 10^3$ и от $6,5 \cdot 10^3$ до $130 \cdot 10^3$ в 1 г сырого ила. Данные обоих исследователей практически одинаковы.

Наибольшая численность характерна для периферийных областей моря; здесь их биомасса больше 0,5 г в 1 кг сырого ила, что свойственно высокопродуктивным илам озер и водохранилищ. На глубоководных станциях, где численность бактерий $\approx 1 \cdot 10^9$, их биомасса равна 0,14—0,16 г/кг сырого ила (Сорокин, 19626).

В северной и южной котловинах Тихого океана общее число бактерий в поверхностном слое ила колебалось в пределах нескольких десятков миллионов, а число сапрофитных бактерий — от 20 до 400 колоний в 1 см³ сырого ила. Биомасса бактерий в поверхностном слое этих осадков составляет от 3 до 30 мг в 1 л сырого ила (Сорокин, 1963). Близкие величины были получены и в последующей экспедиции (Сорокин, 1970г): общее число бактерий от $4 \cdot 10^6$ до $84 \cdot 10^6$ и число сапрофитов от 4 до 400 колоний в 1 см³ сырого ила; биомасса бактерий от 3,3 до 39 мг в 1 л и продукция от 0,04 до 4,8 мг/л в сутки. Столь малая численность (а также и активность) бактерий в пелагических осадках Тихого океана (особенно сапрофитов) соответствует малому содержанию в осадках органического углерода по сравнению с Черным морем, а также коррелирует и с меньшей концентрацией (числом бактерий) в водах Тихого океана, начиная

с глубины 1000 м. Хотя микрофлора в глубоководных илах Черного моря и находится в угнетенном состоянии (Сорокин, 1962б), но все же столь высокая ее численность в поверхностном слое ила и повышенное число в придонных слоях воды, очевидно, могут свидетельствовать о значительно большем (по сравнению с океаном) содержании в них легкоусвояемого органического вещества. Очевидно, именно благодаря его наличию и возможен процесс сульфатредукции на дне Черного моря вопреки токсичности сероводорода. Напомним, что главным источником усвояемого органического вещества в глубинных водах являются падающие взвешенные частицы, в основном органической природы, которые не проходят через кишечник глубоководных (как в «обычном» море) организмов. Очевидно, они и создают на дне ту «питательную среду», которая обеспечивает более интенсивную жизнедеятельность бактерий на дне Черного моря.

В главе 5 рассмотрены результаты проведенного А. Е. Криссом и др. (1951) исследования органических остатков на дне открытой части Черного моря; среди них значительно количество малоразложившихся остатков. Едва ли падающие взвешенные частицы стерильны; учет количества бактерий, находящихся на взвесах, наряду с проводимым определением их числа в водной среде, по-видимому, может дать ценный материал для познания относительной степени усвояемости органического вещества взвешенных в воде частиц.

Рассмотренные здесь различия в вертикальном распределении бактерий в воде Черного моря и Тихого океана, а также их количества в поверхностном слое ила весьма примечательны: ведь средние величины фотосинтетической продукции в море и в океане близки (см. раздел 6.1). Особенно характерно для Черного моря различие физиологической характеристики бактерий — обитателей аэробной и анаэробной зон.

II

ХИМИЯ ВОД ЧЕРНОГО МОРЯ

Глава 7

ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО

7.1. Методы определения

Как известно, ввиду отсутствия прямого метода определения содержания органического вещества (ОВ) в природных водах пользуются косвенными методами. Из них наиболее показательным является определение органического углерода, который составляет около 50% всего ОВ. Определяют также органический азот и органический фосфор, содержание которых в ОВ природных вод соответственно меньше по сравнению с органическим углеродом примерно на один и два порядка. Однако число полученных данных по этим методам в воде Черного моря еще мало; поэтому приходится использовать и результаты определения перманганатной окисляемости, полученные на значительно большем числе проб черноморской воды. Этот метод дает представление о количестве кислорода, идущего на (частичное) окисление ОВ.

В настоящее время перманганатный метод применяется и за рубежом (Carlberg, 1972; Gillbricht, 1957; Szekiolda, 1968); несмотря на условность получаемых результатов, он позволяет быстро получить хотя бы ориентировочную оценку содержания в воде ОВ.

Для определения относительного содержания в воде биохимически нестойкого ОВ применяется метод биохимического потребления кислорода за 5 суток (БПК₅)

Органический углерод. Первые определения содержания органического углерода в воде Черного моря были выполнены В. Г. Дацко по методу мокрого сжигания с хромовой смесью (Krogh and Keys, 1934). В. Г. Дацко также применил разработанный им метод колориметрического определения органического углерода в морских водах в районах влияния речных вод; он основан на появлении окраски при действии крепкой серной кислоты на гумус терригенного происхождения (1940). Более широкое применение получил разработанный им другой метод.

основанный на сожжении ОВ в плаве селитры (Дацко и Дацко, 1950). Л. П. Крыловой (1956) был предложен метод сухого сожжения, в основу которого положен скоростной метод определения углерода и водорода, разработанный М. О. Коршун и Н. Е. Гельман (1949). В Морском гидрофизическом институте АН СССР была применена модификация упомянутого метода Л. П. Крыловой (Скопинцев и Тимофеева, 1961).

Во всех этих методах проба исследуемой воды предварительно упаривается при $50-60^{\circ}\text{C}$ досуха, и определение углерода проводится в сухом остатке. Расчет, подтвержденный экспериментальными исследованиями (Скопинцев, Тимофеева, Вершинина, 1966), показал, что в природных кислородсодержащих водах максимально возможная потеря ОВ (в виде летучей при $50-60^{\circ}\text{C}$ фракции) не превышает 10—15% суммы ОВ.

Д. М. Витюк (1965) проверил величину потери ОВ путем упаривания воды при $50-60^{\circ}\text{C}$ и при упаривании ее в эксикаторе над серной кислотой при комнатной температуре. Эта потеря в среднем составляла для поверхностной воды, взятой вне Севастопольской бухты, 17%, взятой в Севастопольской бухте — 20% и при двухсуточном хранении последней с водорослями — 24%. Эти результаты согласуются с вышеприведенными; вполне естественно, что потери возрастают при наличии в воде организмов. Во время экспедиций свежесобранные пробы воды упаривались в судовой лаборатории. Дюзер (Deuser, 1971) определял органический углерод в воде Черного моря по персульфатному методу, в котором окисление ОВ проводится непосредственно в воде (Menzel and Vaccaro, 1964).

В проводившихся экспериментальных исследованиях для определения в опытной воде органического углерода был применен оптический метод в коротковолновой части спектра — 260 мкм (Khailov and Burlakova, 1969). При пользовании кюветой длиной 5 см и при заполнении другой кюветы исходной (до опыта) морской водой зависимость между содержанием в воде органического углерода (C) и величиной показателя ослабления излучения ϵ выражалась уравнением $C = 100\epsilon$.

Органический азот. При работах на Черном море применяется классический метод Кьельдаля, в котором ОВ окисляется серной кислотой, или ОВ окисляют в присутствии щелочи в токе водорода (Krogh and Keys, 1934). Определение проводится непосредственно в исследуемой воде; аммиачный азот или предварительно из вод отгоняют, или определяют его отдельно, и найденное количество вычитают из полученной суммы органического и аммиачного азота.

Органический фосфор. И в этом случае окисление ОВ проводится при помощи серной кислоты; для практического применения использовано или кипячение воды, или нагревание ее

в автоклаве при повышенном давлении в присутствии кислоты.

Перманганатная окисляемость. Вследствие содержания в морской воде большого количества галоидов определение перманганатной окисляемости проводится в щелочной (щелочная окисляемость) или в нейтральной среде (нейтральная окисляемость). Предложено несколько вариантов метода щелочной окисляемости, которые отличаются главным образом по количеству щелочи (NaOH), прибавляемой к 100 мл морской воды; количество добавляемого окислителя обычно постоянно — 10 мл 0,01 н. раствора KMnO_4 . В наиболее распространенном варианте Шульца (Schultze) применяется 0,5 мл 33%-ного раствора NaOH . При внесении 5 мл 20%-ного раствора NaOH (Скопинцев, 1934; Скопинцев, 1948) результаты определения щелочной окисляемости пресных вод близки к тем, которые получают по перманганатному методу Кубеля (кислая окисляемость). Дальнейшая разработка этого метода (Николаева и Скопинцев, 1965) позволила найти условия*, в которых щелочная окисляемость в новом варианте составляла в речных и озерных водах в среднем 93 и 95% по отношению к кислой окисляемости. Эти оба варианта и применялись в опубликованных работах Морского гидрофизического института АН СССР.

Как показали результаты многочисленных определений перманганатной окисляемости по Кубелю и органического углерода в различных пресных водах, величина отношения кислорода окисляемости к органическому углероду ($\text{O}:\text{C}$) близка к 1,0 (Крылова, 1956). Эта величина доходит до 1,2 в окрашенных водах, богатых гумусовыми веществами болотного или почвенного происхождения, что обусловлено высокой степенью окисления этих веществ перманганатом (Скопинцев, 1950). В водах малоцветных и бесцветных, где преобладает органика планктонного происхождения, величина указанного отношения меньше 1,0, и ее крайнее значение было равно 0,65.

Если принимать, что в ОВ природных вод относительное содержание С, Н и О приближается к таковым в углеводах, то при средней величине отношения кислорода окисляемости к органическому углероду равной 1,0, кислая и щелочная окисляемость обеспечивает окисление ОВ вод суши примерно на 40%. При величине указанного отношения, равной 1,2 и 0,65, и при указанном допущении крайние величины степени окисления ОВ вод суши по методу щелочной окисляемости составляют 45 и 25%. Можно было ожидать, что и в водах океана, где преобладает органическое вещество планктонного происхождения, величина отношения $\text{O}:\text{C}$ также будет $<1,0$. Результаты

* На 100 мл исследуемой воды вносили 3,0 мл раствора NaOH (33%).

многочисленных сравнительных определений, проведенных в пробах воды, взятых с различных глубин Атлантического океана и Норвежского моря (Скопинцев, Тимофеева, Вершинина, 1966; Скопинцев, Роменская, Соколова, 1968), показали, что величина этого отношения колеблется от 0,35 до 0,75 и в среднем равна 0,55. Естественно, что при определении нейтральной окисляемости величина отношения $O : C$ будет еще меньше. В водах Атлантики эта величина колебалась от 0,11 до 0,20 и в среднем составляла 0,15, а величина отношения нейтральной окисляемости к щелочной в тех же водах в среднем составляла 25%. Следует подчеркнуть, что для этого варианта характерна хорошая воспроизводимость (Скопинцев, 1948).

Средняя величина отношения кислорода нейтральной окисляемости к кислороду щелочной окисляемости различна в разных морях: она возрастает с увеличением доли участия ОВ почвенно-болотного происхождения в водах рек, питающих моря. Это иллюстрируется приведенными в табл. 24 средними данными (Скопинцев, 1966).

Таблица 24

Средние величины отношения кислорода нейтральной окисляемости к кислороду щелочной окисляемости

Водоем	Величина отношения	Водоем	Величина отношения
Атлантический океан	0,25	Баренцево море (Кольский залив)	0,36
То же + вытяжка из планктона	0,33	Каспийское море	0,57
То же + болотная вода	0,59	Белое море	0,67

Примечание. Доля участия ОВ почвенно-болотного происхождения в водах речного стока возрастает от океана к Белому морю.

Таким образом, применение метода перманганатной окисляемости не только позволяет быстро и достаточно надежно получить ориентировочную оценку содержания в воде ОВ, но также и иметь некоторое представление о его происхождении. Интересная модификация метода перманганатной окисляемости была предложена М. В. Пироговой (1950); после предварительной обработки проб воды щелочью нейтральная окисляемость вод верхнего слоя Черного моря в среднем составляла 75% полного окисления ОВ.

Биохимическое потребление кислорода. Определение проводилось по общепринятой методике: объем склянок колебался примерно от 150 до 300 мл, а время инкубации составляло в зависимости от поставленной задачи от 5 суток до более продолжительного времени.

7.2. Общее содержание в воде органического вещества

Почти все рассматриваемые ниже результаты определения ОВ в воде Черного моря получены в натуральной (нефильтрованной) воде. Для тех работ, где взвешенные частицы выделялись, сделана соответствующая оговорка. В настоящее время для отделения взвесей воду фильтруют через ультрафильтры с диаметром пор 0,45—0,50 мк. Согласно проведенным исследованиям, в глубинных водах океанов среднее содержание взвешенного ОВ составляет несколько процентов от общего; в верхних слоях его относительное содержание несколько выше. Понятно, что одним из главных условий получения достоверных результатов изучения ОВ природных вод является непродолжительность времени хранения проб воды до анализа. Если такой возможности нет, то пользуются реактивами-консервантами; но, к сожалению, их действие не всегда эффективно. Более действенным является замораживание воды; однако здесь надо иметь в виду, что после размораживания вода, предварительно профильтрованная через мембранный фильтр, содержит взвешенные частицы; это следствие денатурации органических комплексов. Подобное явление наблюдалось нами (1950), и на то же указывает К. М. Хайлов (1971).

Органический углерод. Первые определения органического углерода в воде Черного моря носили эпизодический характер. Согласно В. Г. Дацко (1939), в консервированных пробах черноморской воды с 25 и 300 м содержание растворенного органического углерода, определенного по методу мокрого сжигания с сернохромовой смесью, было равно 2,4 и 2,3 мг/л. При определении по методу сухого сжигания содержание суммарного органического углерода также в хранившейся черноморской воде равно 2,94 и 3,00 мг/л (Крылова, 1956).

Значительное количество данных по органическому углероду было получено В. Г. Дацко, проводившим окисление органического вещества черноморской воды в плаве селитры (1954, 1959).

В табл. 25 приведены соответствующие средние данные по 4 станциям, полученные им в пробах воды, собранных в 1950 г.; в этом случае был отдельно определен углерод растворенного ОВ и углерод ОВ, перешедшего в осадок при хранении проб воды, законсервированных сулемой.

Полученные результаты дали основание считать, что ОВ в воде Черного моря распределено по вертикали довольно равномерно; среднее его содержание несколько уменьшается в глубинах моря. По мнению В. Г. Дацко, это свидетельствует о том, что минерализация ОВ в водной толще анаэробной зоны моря и в его грунтах протекает достаточно активно при участии бактерий, использующих падающие органические остатки как

многочисленных сравнительных определений, проведенных в пробах воды, взятых с различных глубин Атлантического океана и Норвежского моря (Скопинцев, Тимофеева, Вершинина, 1966; Скопинцев, Роменская, Соколова, 1968), показали, что величина этого отношения колеблется от 0,35 до 0,75 и в среднем равна 0,55. Естественно, что при определении нейтральной окисляемости величина отношения $O : C$ будет еще меньше. В водах Атлантики эта величина колебалась от 0,11 до 0,20 и в среднем составляла 0,15, а величина отношения нейтральной окисляемости к щелочной в тех же водах в среднем составляла 25%. Следует подчеркнуть, что для этого варианта характерна хорошая воспроизводимость (Скопинцев, 1948).

Средняя величина отношения кислорода нейтральной окисляемости к кислороду щелочной окисляемости различна в разных морях: она возрастает с увеличением доли участия ОВ почвенно-болотного происхождения в водах рек, питающих моря. Это иллюстрируется приведенными в табл. 24 средними данными (Скопинцев, 1966).

Таблица 24

Средние величины отношения кислорода нейтральной окисляемости к кислороду щелочной окисляемости

Водоем	Величина отношения	Водоем	Величина отношения
Атлантический океан	0,25	Баренцево море (Кольский залив)	0,36
То же + вытяжка из планктона	0,33	Каспийское море	0,57
То же + болотная вода	0,59	Белое море	0,67

Примечание. Доля участия ОВ почвенно-болотного происхождения в водах речного стока возрастает от океана к Белому морю.

Таким образом, применение метода перманганатной окисляемости не только позволяет быстро и достаточно надежно получить ориентировочную оценку содержания в воде ОВ, но также и иметь некоторое представление о его происхождении. Интересная модификация метода перманганатной окисляемости была предложена М. В. Пироговой (1950); после предварительной обработки проб воды щелочью нейтральная окисляемость вод верхнего слоя Черного моря в среднем составляла 75% полного окисления ОВ.

Биохимическое потребление кислорода. Определение проводилось по общепринятой методике: объем склянок колебался примерно от 150 до 300 мл, а время инкубации составляло в зависимости от поставленной задачи от 5 суток до более продолжительного времени.

7.2. Общее содержание в воде органического вещества

Почти все рассматриваемые ниже результаты определения ОВ в воде Черного моря получены в натуральной (нефильтрованной) воде. Для тех работ, где взвешенные частицы выделялись, сделана соответствующая оговорка. В настоящее время для отделения взвесей воду фильтруют через ультрафильтры с диаметром пор 0,45—0,50 мк. Согласно проведенным исследованиям, в глубинных водах океанов среднее содержание взвешенного ОВ составляет несколько процентов от общего; в верхних слоях его относительное содержание несколько выше. Понятно, что одним из главных условий получения достоверных результатов изучения ОВ природных вод является непродолжительность времени хранения проб воды до анализа. Если такой возможности нет, то пользуются реактивами-консервантами; но, к сожалению, их действие не всегда эффективно. Более действенным является замораживание воды; однако здесь надо иметь в виду, что после размораживания вода, предварительно профильтрованная через мембранный фильтр, содержит взвешенные частицы; это следствие денатурации органических комплексов. Подобное явление наблюдалось нами (1950), и на то же указывает К. М. Хайлов (1971).

Органический углерод. Первые определения органического углерода в воде Черного моря носили эпизодический характер. Согласно В. Г. Дацко (1939), в консервированных пробах черноморской воды с 25 и 300 м содержание растворенного органического углерода, определенного по методу мокрого сжигания с сернохромовой смесью, было равно 2,4 и 2,3 мг/л. При определении по методу сухого сжигания содержание суммарного органического углерода также в хранившейся черноморской воде равно 2,94 и 3,00 мг/л (Крылова, 1956).

Значительное количество данных по органическому углероду было получено В. Г. Дацко, проводившим окисление органического вещества черноморской воды в плаве селитры (1954, 1959).

В табл. 25 приведены соответствующие средние данные по 4 станциям, полученные им в пробах воды, собранных в 1950 г.; в этом случае был отдельно определен углерод растворенного ОВ и углерод ОВ, перешедшего в осадок при хранении проб воды, законсервированных сулемой.

Полученные результаты дали основание считать, что ОВ в воде Черного моря распределено по вертикали довольно равномерно; среднее его содержание несколько уменьшается в глубинах моря. По мнению В. Г. Дацко, это свидетельствует о том, что минерализация ОВ в водной толще анаэробной зоны моря и в его грунтах протекает достаточно активно при участии бактерий, использующих падающие органические остатки как

Таблица 25

Вертикальное распределение органического углерода в воде
Черного моря в 1950 г. (в мг/л)

Глубина, м	Углерод			Глубина, м	Углерод		
	суммарный	выпавший в осадок			суммарный	выпавший в осадок	
		мг/л	%			мг/л	%
0	3,30	0,19	6	300	3,61	0,32	9
10	3,60	0,24	7	500	3,49	0,36	10
25	3,64	0,29	8	1000	3,34	0,31	9
50	3,60	0,34	9	1500	3,26	0,28	8
75	3,38	0,22	6	1750	3,03	0,18	6
100	3,66	0,51	14	2000	3,10	0,27	9
200	3,53	0,30	8				

Примечание. Определения на глубине 1750 и 2000 м были единичными.

источник энергии. Углерод взвешенных частиц, выпавших при хранении проб воды, колеблется в небольших пределах и только на 100 м составляет более 10% общего.

Для выделения взвешенного и коллоидно-растворенного ОВ пробы воды с двух станций были обработаны гидроокисью алюминия; в табл. 26 приведены средние данные.

Таблица 26

Содержание органического углерода коллоидно-растворенного
и взвешенного органического вещества в воде Черного моря (в мг/л)

Глубина, м	Углерод			Глубина, м	Углерод		
	суммарный	в коллоидной и взвешенной фракциях			суммарный	в коллоидной и взвешенной фракциях	
		мг/л	%			мг/л	%
0	3,18	0,70	22	200	3,39	0,83	25
10	3,42	0,88	26	300	3,48	0,69	20
25	3,47	0,83	24	500	3,37	0,68	20
50	3,21	0,72	22	1000	3,37	0,48	14
75	3,06	0,68	22	1500	3,27	0,33	10
100	3,38	0,65	20	2000	3,10	0,27	9

Согласно данным табл. 26, содержание коллоидной и взвешенной фракций с глубиной убывает, что является совершенно естественным. Отмечается повышение этой фракции на 200 м. Сопоставление данных этой и предыдущей таблиц позволяет говорить о заметном содержании коллоидно-растворенной фракции ОВ в воде моря.

Большое количество определений органического углерода было проведено в верхнем 300-метровом слое моря (Дацко, 1951, 1955, 1959); полученные результаты для 0—50-метровой части этого слоя помещены в табл. 27. Они получены за ряд лет, совпадающих с теми годами, когда в воде была определена и перманганатная окисляемость в нейтральной среде (см. табл. 34).

Таблица 27

Среднее содержание суммарного органического углерода в 0—50-метровом слое воды Черного моря (в мг/л)

	Годы					
	1948	1949	1950	1951	1952	1953
Органический углерод	4,3	3,9	3,6	3,3	3,0	3,3
Отношение кислорода нейтральной окисляемости к углероду	0,47	0,43	0,28	0,25	0,28	0,30

Характерно, что наиболее высокое среднее содержание органического углерода в поверхностном слое приходилось на те же годы (1948 и 1949), в которые была найдена и наибольшая нейтральная окисляемость (см. табл. 34). Эти результаты однозначно свидетельствуют о повышенном содержании в воде ОВ в указанные годы.

В 1948 г. было отмечено повышенное содержание фосфатов в этом же слое, а в конце августа—начале сентября — очень высокое содержание нитритов, достигавшее 20—30 мг N/м³. В эти же месяцы наблюдалась высокая биомасса зоопланктона, хотя содержание в воде фитопланктона не было повышенным. В. Г. Дацко предполагал, что в 1948 г. интенсивно протекала хемосинтетическая продукция ОВ в результате возросшего поступления в промежуточный слой сероводорода из верхней части анаэробной зоны, чему способствовало усиление подъема вод. Среднее содержание органического углерода в 0—50-метровом слое Черного моря в 1948—1953 гг. составляло 3,6 мг/л, а по табл. 34 средняя нейтральная окисляемость в этом слое в эти годы равна 1,22 мг О₂/л; отсюда величина отношения кислорода окисляемости к углероду в среднем равна 0,34. В Атлантическом океане эти характеристики в этом же слое представляются следующим образом соответственно: 2,06 мгС/л, 0,31 мгО₂/л и 0,15 (Скопинцев, 1966).

Большая величина отношения $O : C$ в воде Черного моря по сравнению с Атлантикой, что имеет место и для величины отношения кислорода нейтральной окисляемости к щелочной в водах других морей по сравнению с океаном (табл. 24), очевидно, также связана с большим участием ОВ речного стока в Черном море. Это следует из результатов экспериментальных данных: при добавлении к океанской воде вытяжки из планктона величина отношения $O : C$ равна 0,29, а при добавлении болотной воды она возросла до 0,80.

Результаты определения суммарного органического углерода, выполненного по варианту метода сухого сжигания (Скопинцев и Тимофеева, 1960; Скопинцев, Тимофеева, Даниленко, Соколова, 1967), сведены в табл. 28.

Таблица 28

Среднее содержание суммарного органического углерода
в воде Черного моря (в мг/л)

Глубина, м	Северная часть моря, весна 1959 г., 2 станции	Центральная часть, лето 1960 г., 4 станции	Среднее	Среднее с учетом данных В. Г. Дацко
0—10	3,77	3,61	3,69	3,59
50	3,63	3,40	3,51	3,55
100	3,25	3,39	3,32	3,50
150		3,47	3,47	—
200	3,45	3,54	3,50	3,51
300	3,05	3,05	3,05	3,33
500	2,85	2,86	2,86	3,17
1000	2,62	2,45	2,53	2,94
1250		2,35	2,35	—
1500	2,43	2,28	2,35	2,80
1750	2,52	—	2,52	2,77
2000	2,30	2,21	2,25	2,67

Абсолютное содержание суммарного органического углерода в кислородной зоне по нашим данным (табл. 28) и по исследованиям В. Г. Дацко сходны. В обоих случаях после снижения его концентрации в верхней части этой зоны отмечается повышение его содержания в ее нижней части. Примерно на этой же глубине располагается второй скачок плотности (см. главу 4), что приводит к некоторому скоплению падающих органических остатков. Здесь же наблюдается и повышение численности микроорганизмов, окисляющих восстановленные соединения серы.

По данным В. Г. Дацко, ниже 200 м убыль содержания в воде органического углерода невелика по сравнению с результатами наших исследований в 1959 и 1960 гг. Вычисленное среднее содержание органического углерода в воде Черного моря по

нашим данным и данным В. Г. Дацко равно 3,12 мг/л, а в Атлантическом океане 1,54 мг/л, т. е. почти в 2 раза меньше. В слое 0—150 м концентрация углерода в водах Черного моря и Атлантики (Скопинцев, Тимофеева и др., 1966) в среднем соответственно убывает в 1,05 и 1,3 раза, а от 0 до 2000 м — в 1,3 и 1,5 раза, т. е. снижение ОВ по вертикали в Черном море и в океане близко.

Содержание взвешенного ОВ, собранного З. З. Финенко (1965) на мембранных фильтрах, покрытых стеклянным порошком, и определенного методом бихроматной окисляемости, приведено в табл. 29.

Таблица 29

Содержание взвешенного органического вещества в воде западной открытой части Черного моря с мая по октябрь 1962 г. (в углероде)

Глубина, м	Число проб	Концентрация, мгС/л	Глубина, м	Число проб	Концентрация, мгС/л
0	9	0,26 (0,23—0,30)	20	6	0,23 (0,22—0,24)
5	4	0,23 (0,22—0,27)	50	5	0,28 (0,24—0,61)
10	6	0,27 (0,24—0,29)	75	5	0,35 (0,27—0,42)

Эти величины близки к данным В. Г. Дацко (табл. 25), и они выше найденного содержания взвешенного углерода в Атлантическом океане.

Согласно расчетам З. З. Финенко, во взвешенном веществе 0—200-метрового слоя Черного моря на долю фитопланктона приходится 0,2—0,8%; зоопланктона 5—20%; бактерий 0,4% и на детрит 80—94% суммы взвешенного органического углерода.

Совершенно иные данные по содержанию органического углерода были получены Дьюзером (Deuser, 1971) на четырех станциях центральной и восточной частей Черного моря. Отобранные пробы воды были отфильтрованы и законсервированы сулемой, углерод определялся на берегу по персульфатному методу (Menzel and Vassago, 1964). Средние данные из четырех определений приведены в табл. 30.

По сравнению с отечественными данными содержание углерода в воде Черного моря по американским данным ниже в кислородной зоне и значительно выше в сероводородной зоне. По мнению Дьюзера, это обусловлено некоторой потерей ОВ при подготовке проб воды к анализу по методу сухого сжигания, т. е. при ее упаривании. Безусловно, необходимо продолжение этих исследований.

Таблица 30

Содержание растворенного органического углерода в воде Черного моря,
по Дьюзеру (в мг/л)

Глубина, м	С	Глубина, м	С
0	2,4	200	2,3
50	2,4	500	3,6
100	2,3	1000	4,6
150	2,0	2140	6,0
		(придонная вода)	

Примечание Цифровые данные, относящиеся и к глубине взятия проб воды, и к содержанию углерода, сняты с рисунка, поэтому они имеют приближенный характер.

Органический азот. По В. Г. Дацко (1939), применившему метод Крога и Кейса (Krogh and Keys, 1934), содержание органического азота в воде Черного моря после предварительной отгонки аммиачного азота было равно на 25 м 0,22 мг/л и на 500 м 0,27 мг/л. Согласно А. В. Симолину и Т. Ю. Зелениной (1967), применившим этот же метод, количество органического азота на разных глубинах составляло от 0,15 до 0,25 мг/л.

Содержание органического азота в пробах натуральной воды в августе 1960 г. представлено в табл. 31; там же показано среднее его содержание, приведенное к стандартным глубинам (Скопинцев, Тимофеева и др., 1967). Из анализированных проб предварительно отгонялся солевой аммиак путем кипячения при $pH \approx 7,5$; окисление ОВ производилось по Кьельдалю; определение аммиака — по гипобромитному методу (Скопинцев, Карпов, Тимофеева, 1963).

Как видим, данные вышеупомянутых авторов сходятся между собой. С глубиной содержание органического азота несколько убывает: от 0 до 2000 м почти в 1,2 раза и в слое 0—150 м в 1,1 раза, т. е. практически так же, как и для органического углерода. Средняя величина отношения органических углерода и азота изменяется от 15 в верхнем слое до 11 в нижнем. В Тихом океане (Robinson and Wirth, 1934) среднее содержание азота по всей вертикали на 4 глубоководных станциях равно 0,08 мг/л, при крайних отклонениях от 0,04 до 0,12 мг/л. В Северной Атлантике (Duizma, 1961) среднее содержание органического азота по всей вертикали весной на 9 станциях было равно 0,15 мг/л, при крайних отклонениях от 0,01 до 0,26 мг/л, и летом на 10 станциях соответственно — 0,20 мг/л, при крайних

отклонениях от 0,04 до 0,44 мг/л; очевидно, эти данные надо считать завышенными.

Таблица 31

**Органический азот в водах открытой части Черного моря
в августе 1960 г. (в мг/л)**

Ст. 4740		Ст. 4744		Ст. 4751		Ст. 4753		Среднее	
глубина, м	N	глубина, м	N	глубина, м	N	глубина, м	N	глубина, м	N
12	0,230	12	0,254	10	0,217	0	0,242	10	0,236
50	0,257	49	0,250	42	0,286	62	0,195	50	0,248
96	0,235	97	0,201	92	0,256	107	0,238	100	0,226
192	0,183	196	0,270	197	0,193	187	0,161	200	0,202
289	0,165	297	0,250	289	0,220	298	0,219	300	0,213
471	0,201	494	0,291	552	0,238	526	0,151	500	0,222
940	0,260	—	—	874	0,193	1053	0,246	1000	0,223
1176	0,232	1223	0,187	1129	0,175	1304	0,270	1250	0,212
1413	0,184	1514	0,172	1350	0,183			1500	0,180
1882	0,199	2011	0,250	1925	0,169			~ 2000	0,206

Органический фосфор. Как известно, количество органического фосфора в природных водах находят по разнице между общим и неорганическим, а так как последний, за исключением верхних слоев, значительно преобладает, то данные по органическому фосфору имеют меньшую точность. Они скорее дают представление о порядке величин. Поэтому в табл. 32 приведены не только данные по органическому фосфору, но также по общему и минеральному фосфору.

Из приведенных в табл. 32 данных следует, что в 1954 и 1955 гг. содержание органического фосфора было значительно больше, чем в 1964 г., когда его концентрация глубже 500 м была около 30 мкг/л и далее почти не менялась. Такое различие обусловлено более высоким содержанием общего фосфора в 1955 г. по сравнению с 1954 и 1964 гг. и меньшим содержанием минерального фосфора в 1954 г. по сравнению с другими годами, когда разница в содержании последнего на всех глубинах была небольшой. Наименьшее содержание органического фосфора найдено в 1960 г., когда количество общего фосфора было значительно меньше, чем в 1954 и 1955 гг., а содержание минерального фосфора было несколько больше, чем в другие годы, и довольно близко к величинам, полученным Сен-Гапта (Sen-Gupta, 1971) (табл. 32). По-видимому, данные по

Таблица 32

Среднее содержание органического фосфора в воде Черного моря (в мкг/л)

Глубина, м	По данным Е. М. Любимовой (1959г)						По данным Б. А. Скопинцева, А. В. Карпова (1956)			По данным Б. А. Скопинцева, С. Н. Тимофеевой, А. Ф. Даниленко, М. В. Соколовой (1967)			По данным Сен-Гапта (Sen-Gupta, 1971)	
	общий		минеральный		органический		общий	минеральный		органический	общий	минеральный		
	1954 г.	1955 г.	1954 г.	1955 г.	1954 г.	1955 г.	1960 г.							1964 г.
0-10	25.4	22.1	6.7	5.2	18.7	16.4	5	2.5	2.5	8	3.8	4.2	3	3
50	27.4	28.7	7.2	13.5	20.2	15.2	12	9	3	24	20	4	6.5	6.5
100	42.7	72.3	20.7	37.7	22.0	34.6	56	47	9	47	32	15	36	36
200	163	200	132	149	31	51	149	146	3	159	134	25	142	142
300	174	210	136	168	38	42	164	158	6	199	172	27	161	161
500	207	233	162	186	45	47	203	192	11	216	188	28	199	199
1000	250	265	183	214	67	51	229	226	3	251	217	34	237	237
1250	251	265	190	222	61	43	243	234	9	—	—	—	243	243
1500	259	260	208	216	51	44	251	240	11	253	222	31	250	250
1750	262	273	206	217	56	56	—	—	—	259	226	33	—	—
2000	258	283	197	206	61	77	268	253	15	264	231	33	227	227

органическому фосфору, полученные в 1960 г., ближе к истинным. Это согласуется с результатами определения органического фосфора в водах океана. Так, в воде Северной Атлантики среднее количество органического фосфора равнялось 12 мкг/л (Seiwell, Seiwell, 1934), а по Е. Дюрсма (Duursma, 1961) — от 0 до 7,5 мкг/л. По определениям Б. А. Скопинцева и А. В. Карпова (1966), во всей толще вод Атлантики органический фосфор колебался от 0 до 8 мкг/л.

Следует подчеркнуть, что по отечественным данным в Черном море содержание органического углерода, азота и фосфора не возрастало с глубиной, как это было найдено Дьюзером (Deuser, 1971) для углерода.

Перманганатная окисляемость. Наибольшее число данных в Черном море было получено по методу нейтральной окисляемости.* В результате накопился большой материал за время с 1948 по 1962 г. для кислородной зоны (Гололобов, 1949 и 1955; Дацко, 1959; Добржанская, 1956, 1963б; Пирогова, 1950; Скопинцев, 1952; Рождественский, 1961). В табл. 33 приведены средние результаты ежемесячного определения окисляемости вне пределов бухты на трех горизонтах в слое 0—14 м (Добржанская, 1958).

Найденные изменения окисляемости в течение года согласуются с сезонным изменением фотосинтетической продукции в море; в известной степени это подтверждает возможность эффективного применения данного метода для получения приближенной оценки содержания в воде ОВ.

Приведенные в табл. 34 среднегодовые данные свидетельствуют о значительном колебании среднего содержания ОВ в верхнем слое за отдельные годы.

Из приведенных в табл. 34 данных следует, что наиболее высокая окисляемость была в 1948 г. в обеих половинах моря, и она была получена различными аналитиками. Она значительно снизилась к 1950 г., когда определение также проводилось на разных судах. Таким образом, наблюдавшееся изменение окисляемости не было следствием методической ошибки. В последующие годы наблюдались колебания, но они имели меньший размер, и даже наблюдалась тенденция к некоторой стабильности окисляемости в течение нескольких последующих лет. По Я. К. Гололобову, снижение окисляемости воды в 1955—

* Как было отмечено выше, этот вариант обеспечивает хорошо воспроизводимые результаты. Поэтому хотя рассматриваемые ниже данные и имеют относительное значение, они позволили получить убедительное представление об изменении содержания в воде ОВ в течение суток, в отдельные сезоны и за ряд лет. Таких результатов, полученных другими методами, к сожалению, не имеется.

Ежемесячные данные по нейтральной окисляемости воды Черного моря в слое 0—14 м (в мгО/л)

1954 г.				1955 г.								
IX	X	XI	XII	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
0.89	1.01	0.79	0.75	0.70	0.74	0.97	0.82	0.89	1.05	1.03	0.97	1.02

Таблица 34

Среднегодовые данные по нейтральной окисляемости в воде Черного моря в слое 0—50 м (в мгО/л)

[illegible]

1958 гг. сопровождалось уменьшением концентрации силикатов и заметным понижением солености воды. Это было следствием снижения интенсивности вертикального водообмена, что уменьшило поставку биогенных элементов из нижнего слоя моря и привело к снижению биологической продуктивности. Противоположная картина наблюдалась в 1960—1962 гг. Таким образом, данные по окисляемости свидетельствуют о меняющейся по годам интенсивности биологической продуктивности в фотическом слое Черного моря. В вегетационный период нейтральная окисляемость, равная в верхнем слое 0,9—1,1 мгО/л, убывает до 0,4—0,6 мгО/л в слое над верхней границей сероводородной зоны.

По наблюдениям М. А. Добржанской, выполненным в 1953—1954 гг. (1956) и в дальнейшем продолженным до 1961 г. (Витюк, Добржанская, Супрунов, 1967) сезонные и суточные изменения нейтральной окисляемости отчетливо проявлялись на поверхности в прибрежной зоне. Зимой она была в среднем равна 0,6 мгО/л и в летне-осенний период, т. е. в период наибольшей интенсивности фотосинтеза, достигала 1,9 мгО/л и несколько больше. Суточные изменения величин перманганатной окисляемости соответствовали колебаниям суточной фотосинтетической продукции кислорода. Максимальные значения обеих величин отмечались с мая—июня по август в дневные часы. Амплитуда колебаний менялась в разные годы.

В открытом море в слое фотосинтеза нейтральная окисляемость в апреле составляла 0,9 мгО/л и в августе достигала 1,3 мгО/л.

Исследования, проведенные по всей акватории моря в синхронных экспедициях 1951 и 1952 гг., позволили установить следующие закономерности пространственного распределения нейтральной окисляемости воды Черного моря (Добржанская, 1963 б). Наибольшая окисляемость была приурочена к районам с наиболее высокой степенью насыщенности воды растворенным кислородом, что соответствовало и наибольшей интенсивности фотосинтеза. Районам с наименьшим относительным содержанием кислорода соответствовали и наименьшие величины нейтральной окисляемости. Ниже кислородной зоны изменения окисляемости воды обуславливаются в основном динамическими процессами.

В Атлантическом океане (Скопинцев, Тимофеева, Вершинина, 1966) средняя нейтральная окисляемость воды в слое 0—50 м равна 0,31 мгО/л, т. е. она меньше, чем в воде того же слоя Черного моря, в 2—3 раза.

Рассмотренные здесь результаты определения нейтральной окисляемости в воде Черного моря дают представление о колебаниях содержания ОВ в верхней части его кислородной зоны.

Распределение его содержания по всей вертикали моря было рассмотрено выше по результатам определения органических углерода, азота и фосфора.

Биохимическое потребление кислорода (БПК). Здесь будут рассмотрены соответствующие данные по БПК за пятисуточный срок при температуре около 20°C . В 20—30 милях от берега БПК₅ на 0, 25 и 50 м было равно от 0,53 до 0,66 мгО/л, на 75 м — от 2,1 до 2,3 мгО/л, на 100 и 150 м — 0,62 и 0,77 мгО/л и на 200 м — от 0,38 до 0,44 мгО/л (Потеряев, 1938). Значительное увеличение БПК₅ на 75 м объяснено скоплением взвешенных органических остатков в результате увеличения плотности в этом слое. Проведенные в 1954—1961 гг. ежемесячные определения БПК₅ на суточных станциях в прибрежном районе Крыма (Добржанская, 1972) позволили установить сезонные и суточные колебания БПК. Наибольшие величины БПК₅, достигающие в среднем более 3 мгО/л, наблюдались на поверхности в мае—июне; наименьшие значения в том же слое, равные 0,6—0,7 мгО/л, были в ноябре—декабре. Наибольшие величины БПК₅ в течение суток в весенне-летний период в большинстве случаев приходились на конец дня, ночью БПК₅ снижается, достигая минимума перед рассветом. Сезонные и суточные колебания величины БПК₅ наблюдались во всей толще вод района работ, вплоть до 14 м, однако на этой глубине амплитуда этих изменений резко снижалась. Средняя многолетняя величина БПК₅ для поверхностного слоя составляла 1,8 мгО/л и на глубине 10 м 1,1 мгО/л.

Установлена корреляция между суточным и сезонным изменениями величины БПК₅ и интенсивностью фотосинтеза фитопланктона, которая определялась одновременно. Высказано предположение, что повышение величины БПК₅ обусловлено поступлением в воду некоторой части органического вещества, фотосинтезируемого фитопланктоном. Это согласуется с выше отмеченными сезонным и суточным изменениями величин перманганатной окисляемости в нейтральной среде и свидетельствует о существовании, особенно в поверхностном слое, сезонного и суточного ритма поступления в воду нестойкого ОВ — метаболитов, выделяемых организмами при их жизни и после смерти.

Ввиду отсутствия данных по БПК в водах открытой части Черного моря нами произведен расчет, исходя из установленной убыли органического углерода в пробах черноморской воды, хранившихся длительное время в темноте при комнатной температуре (Скопинцев, Тимофеева и др., 1967). Убыль углерода за время с августа 1960 г. по июль 1961 г. соответственно составляла на 10, 50, 100, 200 м 0,85; 1,14; 1,05 и 0,89 мгС/л. Исходя из кислородного эквивалента для морской воды с учетом нитрифи-

кации, равного 3,0 (Скопинцев, 1947), получаем следующие величины расчетного БПК_{ззо}: 2,55; 3,42; 3,15 и 2,67 мгО/л. И в данном случае максимальные значения БПК характерны для 50 и 100 м.

В открытой части Атлантики БПК₅ при 18°С на двух станциях на глубинах 10, 150, 600, 1150 и 1500 м соответственно составляло (Новоселов, 1962) 0,33 и 0,19, 0,31, 0,43, 0,13 и 0,31 мгО/л; оно было меньше, чем в Черном море. БПК₂₀₀ в Атлантике при 18°С на 10, 150 и 1500 м соответственно равно 2,12, 1,82 и 1,67 мгО/л.

Здесь уместно отметить сделанное А. Г. Колесниковым (1963) предложение использовать данные по содержанию в воде растворенного кислорода и ОВ для определения интенсивности турбулентной диффузии. Основой для такого приема является описанный им способ расчета биохимического потребления кислорода, идущего на окисление ОВ.

7.3. Содержание отдельных компонентов органического вещества

Углеводы. Содержание и состав углеводов в воде и во взвешенных частицах (и в грунте) были определены Н. Д. Стариковой и О. Г. Яблоковой (1972) в пробах, собранных на глубоководных станциях осенью 1968 г. Взвеси собирались на мембранных фильтрах с диаметром пор $\approx 0,5$ мк; фильтры были покрыты тонкоизмельченным кварцевым песком. Вода упаривалась под вакуумом при температуре 30—40°С до сухого остатка. Высушенная в вакууме взвесь и сухой остаток подвергались гидролизу 1 н. серной кислотой в течение 12 ч при температуре 100°С. Гидролизаты обессоливались на ионообменных колонках. Разделение и определение полученных моносахаридов производилось методом бумажной хроматографии. Для проявления сахаров на хроматограммах был применен анилинфталат. Оптическая плотность элюированных с хроматограмм углеводов измерялась в фотоэлектроколориметре при длине волны 490 нм. Полученные результаты приведены в табл. 35.

Наибольшее содержание углеводов в воде и во взвесах наблюдается в верхнем 0—50-метровом слое; в промежуточных слоях их количество на одной станции несколько возрастает, на другой убывает. В глубинных горизонтах содержание несколько возрастает. Среднее содержание суммы углеводов в воде 1752 мкг/л и во взвесах 68 мкг/л. Углерод углеводов в среднем составляет около 20% суммарного содержания органического углерода в воде (по отечественным данным). Содержание углеводов в водах океанов меньше: от 0,11 до 0,45 мг/л в восточной

Таблица 35

Содержание углеводов в Черном море (в мкг/л)
(после кислотного гидролиза)

№ станции, горизонт, м	Углеводы		№ станции, горизонт, м	Углеводы	
	в воде	во взвесах		в воде	во взвесах
Ст. 6			Ст. 14		
Поверхность	2140	96,9	Поверхность	2394	81,2
15	941	82,6	16	1355	89,6
50		121,2	50	2998	26,6
100	1842	15,6	100	1465	35,1
200	1719	40,5	200	2009	35,3
1000	1343	49,0	1000		39,0
2000	931	67,0	2000	1896	22,8

части Тихого океана и от 0,20 до 0,60 мг/л в Индийском океане; это согласуется с меньшим содержанием органического углерода в водах океана по сравнению с водами Черного моря: в среднем около 1,5 мг/л и около 3,0 мг/л соответственно. В составе углеводной части ОВ взвеси и воды найдены пентозы и гексозы; последние преобладают.

Аминокислоты. Аминокислоты были определены в пробах воды, собранных осенью 1968 г. на двух глубоководных станциях (Старикова, Коржикова, 1972). Вода была отфильтрована через покрытый гальком мембранный фильтр с диаметром пор $\approx 0,5$ мк; фильтрат упаривался до сухого состояния под вакуумом при 20—25° С. Находящиеся во взвеси и в сухом остатке аминокислоты подвергались гидролизу 6 н. HCl в атмосфере азота при 105° С в течение 24 ч. После обессоливания аминокислоты количественно определялись и идентифицировались методом нисходящей бумажной хроматографии. Полученные результаты приведены в табл. 36.

Наибольшее содержание аминокислот в воде и взвеси, как и углеводов (и общего органического углерода и азота), найдено в слое 0—50 м. На 100—200 м наблюдается небольшая убыль, а глубже содержание аминокислот возрастает примерно в 1,5—2 раза; напомним, что для углеводов такого увеличения не наблюдалось. Если по примеру Гидрохимического института (Семенов, 1967) пересчитать содержание аминокислот на азот при помощи коэффициента 6,25, то можно вычислить процентное их содержание к общему органическому азоту в воде Черного моря. Последнее, как показано в табл. 31, колеблется по всей вертикали от 0,180 до 0,248 мг/л и в среднем равно

Таблица 36

**Содержание аминокислот в воде и взвеси Черного моря (в мкг/л)
(после кислотного гидролиза)**

№ станции, горизонт, м	Аминокислоты		№ станции, горизонт, м	Аминокислоты	
	в воде	во взвеси		в воде	во взвеси
Ст. 6			Ст. 14		
Поверхность	199	44	Поверхность	166	34
15	643	26	16	225	33
50	257	91	50	161	28
100	258	27	100	111	19
200	221	21	200	166	20
1000	432	27	1000	172	33
2000	338	31	2000	227	30

0,217 мгN/л. Среднее содержание аминокислот в воде Черного моря равно в воде 256,3 мкг/л и во взвешях 33,3 мкг/л, а в сумме 290 мкг/л, или 0,046 мгN/л, что составляет около 20% общего органического азота. Необходимо отметить, что аминокислоты в воде моря в преобладающей степени были не свободными, а входили в органический комплекс. В водах суши, по данным ряда исследователей (Скопинцев, 1971б), сумма свободных и связанных аминокислот в среднем также составляет не более 20% общего органического азота.

В водах Курило-Камчатского желоба (Старикова, Коржикова, 1970) содержание свободных и связанных аминокислот колебалось от 52 до 144 мкг/л и в среднем равно 85 мкг/л, а во взвешях — от 11 до 116 мкг/л и в среднем 30 мкг/л. Таким образом, сумма аминокислот в среднем равна 115 мкг/л, или 0,018 мгN/л, т. е. в 2,5 раза меньше, чем в Черном море. Если принимать, что содержание органического азота в водах океана в среднем равно около 0,1 мг/л, то в этом случае азот свободных и связанных аминокислот составляет около 20% общего органического азота.

Жирные кислоты. Данные о содержании жирных кислот в воде Черного моря были получены Д. Н. Ушаковым и др. (1966), и Д. М. Витюком (1967). Эти соединения извлекались этилацетатом или непосредственно из подкисленной морской воды, или из осадка, который получался после добавления к подщелоченной морской воде раствора хлорного железа. Ввиду того что при таком соосаждении в осадок переходит лишь около 60% наличных жирных кислот, в полученные результаты вносились поправка.

После ряда последовательных операций выделенное из морской воды ОВ растворяли в диэтиловом эфире и метилировали свежеприготовленным диазометаном. Полученную смесь метиловых эфиров экстрагировали бензолом и подвергали газохроматографическому анализу. Полученные результаты приведены в табл. 37. Применение тонкослойной хроматографии позволило выделить и идентифицировать 15 насыщенных и ненасыщенных жирных кислот с 11—20 атомами углерода в цепи. К сожалению, ввиду относительно высокой летучести жирных кислот, содержащих ≤ 10 атомов углерода в цепи, обнаружить их этим методом не удалось.

Таблица 37

**Суммарное содержание и состав жирнокислотных фракций воды
Черного моря**

Дата и место взятия проб воды	Глубина, м	Суммарное содержание жирных кислот в пересчете на метиловые эфиры, мкг/л	Относительное количество в составе жирнокислотной фракции, %		Относительное количество ненасыщенных кислот, %
			кислот с 11—15 атомами углерода в цепи	кислот с 16 и более атомами углерода в цепи	
1	2	3	4	5	6
1963 г., август; в 10 милях от М. Херсонес	0	342—500	11,4	73,4	30,1
1964 г., ноябрь:	200	177	93,6	6,1	48,9
открытое море	500	250	94,1	5,9	48,3
	2000	200	96,1	3,9	44,9

Примечание. Разность от вычитания из 100% суммы цифр из колонок 4 и 5 отвечает неидентифицированным кислотам.

Из полученных данных следует, что на глубине 2000 м содержание жирных кислот меньше, нежели в поверхностном слое. Большее их содержание в поверхностном слое, очевидно, связано с жизнедеятельностью организмов. Косвенным подтверждением этого служат результаты изучения воды, образовавшейся из отстойной морской пены (Скопинцев, 1939): при переносе такой воды в мерную колбу в ее горле на поверхности собирался маслянистый слой.

Следует отметить, что при разделении жирнокислотной фракции найдено относительно высокое содержание ненасыщенных кислот, количество которых практически не отличается от содержания насыщенных кислот.

Характерно, что в поверхностном слое жирнокислотная фракция растворенного ОВ воды состоит преимущественно из кислот, молекулы которых содержат 16 и более атомов углерода. В глубинных водах преобладают кислоты с 11—15 атомами углерода в цепи, количество которых постепенно возрастает. По мнению исследователей, укорачивание углеродных цепей и накапливание низкомолекулярных гомологов может быть одним из следствий медленно текущих процессов распада органического вещества.

Витамин В₁₂. Содержание этого витамина в воде Черного моря было определено в 1965 г. по микробиологическому методу на станциях, расположенных в 5, 20 и 50 милях от берега (Супрунов, Бенжицкий, Бугаева, 1967). Его количество в 0—1000-метровом слое колебалось от 0,00 до 4,86 нг/л, т. е. оно было того же порядка, как и в прибрежных районах Мирового океана. По мере удаления от берега его содержание возрастало: в слое 0—75 м в 5 милях от берега количество витамина В₁₂ было равно 0,55 нг/л, а в 50 милях — 1,80 нг/л. Оно также возрастало с глубиной; среднее его содержание на 0, 25, 50, 75 и 100 м равно соответственно 0,22; 0,43; 0,89; 1,67 и 3,16 нг/л; установлены колебания его концентрации в мае и августе.

В открытой части моря его содержание снижается, что связывают с большей численностью в прибрежных водах основных продуцентов этого соединения — бактерий; с другой стороны, этот витамин необходим и для развития водорослей.

Также установлено его содержание и в воде сероводородной зоны (табл. 38).

Таблица 38

Содержание витамина В₁₂ (в нг/л) в анаэробной зоне Черного моря (Супрунов, Бенжицкий, Бугаева, 1967)

Глубина взятия пробы воды, м	Ст. 9, в 20 милях от берега; глубина 800 м	Ст. 7, в 50 милях от берега; глубина 2200 м
150	0,36	0,50
250	2,23	0,12
500	0,00	0,13
750	0,31	
1000		0,00

Предположено, что в этой зоне витамин поступает в воду при разложении остатков организмов.

Другие соединения. Несомненный интерес представляют результаты изучения качественного состава ОВ, экстрагирован-

ного петролейным эфиром и этилацетатом из подкисленной морской воды кислородсодержащего и сероводородсодержащего слоев озера-фиорда Нитинет (Adams and Richards, 1968). Полярные органические соединения найдены в аэробной зоне; их не было в анаэробной зоне. При помощи хроматографического метода были идентифицированы в водах обеих зон: стеролы или их эфиры, холинсодержащие липиды и соединения, дающие положительную реакцию с нингидрином. В то же время неполярные соединения и полярные нелетучие меркаптаны были найдены только в анаэробных водах.

Приведенные в этой главе данные характеризуют только часть растворенного в воде органического вещества. Несомненно, что дальнейшие исследования позволят выявить и другие органические соединения. И в этом плане надо считать весьма перспективным метод гель-фильтрации, который позволяет концентрировать ОВ морской воды и проводить последующее разделение смеси выделенных соединений. Инициатором использования этого метода в нашей стране применительно к морской воде является К. М. Хайлов (Хайлов и Бурлакова, 1965). Для этого применяют специальные фильтры органической природы: сефадексы-ионообменники и нейтральные сефадексы; они позволяют и обессолить выделенные фракции ОВ. В результате из морской воды выделен разнообразный набор гидрофильных макромолекул с молекулярной массой от 5000 до 200 000; к органическим соединениям с большой молекулярной массой относятся белковые комплексы, полисахариды, макромолекулы водного гумуса и т. д. (Хайлов, 1968).

Проведенное исследование воды из незагрязненной бухты Черного моря показало, что в составе выделенных органических анионов не было соединений с высокой молекулярной массой (Хайлов, 1970). Весьма плодотворным оказалось применение сефадексов к разделению поверхностноактивных органических веществ прибрежной морской воды и пены (Хайлов, 1971).

7.4. Происхождение органического вещества, его образование при разложении органических остатков планктона и его убыль

Содержание настоящей главы тесно связано с содержанием глав 5, 6 и др. Поэтому во избежание повторения некоторые разделы здесь будут изложены кратко.

В воде Черного моря, как в других морях и в океане, основным источником ОВ являются обитающие в нем организмы. Воды речного стока приносят ОВ терригенного происхождения (аллохтонное) в значительно меньшем количестве.

Другим источником аллохтонного ОВ являются атмосферные

осадки и ОВ золотого происхождения. Согласно еще немногочисленным материалам, содержание органического углерода в атмосферных осадках вне больших населенных пунктов равно 1—3 мг/л (Скопинцев, Бакулина, Мельникова, 1971), а вблизи и в самих городах — до 24 мг/л (Семенов и др., 1967).

Эти величины уже близки к содержанию органического углерода в воде Черного моря. Но ведь имеется и вынос ОВ с водной поверхности. Напомним, что в тонком поверхностном слое незагрязненных участков водоемов концентрация ОВ сильно возрастает.

Так, в Северной Атлантике в 0,15-миллиметровом слое нейтральная перманганатная окисляемость по всему широтному разрезу была в среднем почти в 8 раз больше, нежели на полуметровой глубине (Балашов и др., 1974). В хлороформенном экстракте из воды такого же поверхностного слоя были найдены свободные жирные кислоты, эфиры жирных кислот, спирты жирного ряда, углеводороды (Garret, 1967). В пене Каспийского моря нейтральная перманганатная окисляемость была в 10—30 раз больше по сравнению с морской водой (Скопинцев, 1939). Наблюдения, проведенные в Керченском проливе (Бабков, 1965), показали, что наличие на поверхности моря участков, где ветровая рябь сглажена, связано со скоплением планктона. В результате жизнедеятельности последнего тонкий поверхностный слой воды обогащается поверхностноактивными органическими соединениями, которые и гасят ветровую рябь. Проведенные измерения показали, что в полосе легкого «узора» на поверхности моря, вызванного неодинаковым распределением мелкой ряби, поверхностное натяжение воды понижено до 50 дин/см вместо 73 дин/см, соответствующих чистой поверхности воды (Шулейкин, 1941). Это еще одно доказательство концентрирования некоторых органических соединений на поверхности моря.

Ввиду отсутствия достаточных данных условно примем, что обмен ОВ на границе море—атмосфера примерно сбалансирован.

В Черном море автохтонные ОВ продуцируются не только вследствие фотосинтеза, но также в результате хемосинтетической деятельности бактерий в промежуточной зоне моря. После их отмирания образовавшееся ОВ разлагается и минерализуется, очевидно, так же, как это характерно для ОВ планктона.

Фитопланктон, будучи в водоемах первичным продуцентом автохтонного ОВ, определяет специфические его свойства, значительно отличающиеся от свойств терригенного ОВ, в котором преобладают гумусовые соединения почвенного и болотного происхождения. Последние представляют собой новообразованное ОВ многокомпонентного состава, образующееся вследствие разложения (при участии бактерий) отмерших высших растений и их остатков: оно характеризуется относи-

тельно высокой биохимической стойкостью. Как показали натурные наблюдения и специальные эксперименты, такова же судьба прижизненных выделений и отмерших остатков планктона (отличающихся по биохимическому составу от наземных растений).

Непременность и повсеместность существования гумуса Ваксман (1937) сформулировал так: «...Гумус — это природное тело, образующееся везде, где растительные и животные остатки подвергаются разложению». При разложении отмершего ОВ фитопланктона (также в результате биохимических процессов при участии бактерий, а в начальной стадии и зоопланктона) в воде накапливаются не только минеральные соединения, но в некотором количестве и новообразованные сложные органические комплексы, также характеризующиеся относительно высокой биохимической устойчивостью. Это — водный гумус планктонного происхождения, частично растворимый в воде, но в большей части остающийся во взвешенном состоянии и осаждающийся на дно. При длительном содержании в темноте воды, в которой процесс разложения внесенного первичного ОВ закончился, даже при комнатной температуре общее содержание органического углерода уменьшается медленно.

В литературе (Jewell and McCarty, 1971) приводится и другое представление, развиваемое некоторыми исследователями, которые на основании натурных наблюдений полагают, что ОВ планктона в ряде водоемов разлагается почти полностью. Однако такой взгляд противоречит естественному положению. Говоря об устойчивости минералов углерода, В. И. Вернадский (1934) писал: «Всюду в живом веществе можно наблюдать образование таких устойчивых и косных углеродных тел. Они собираются в его остатках после смерти».

Для расчета количества ОВ, поступающего в воду вследствие разложения продуктов прижизненных выделений планктона и его посмертных остатков, здесь будут использованы данные соответствующих экспериментов. Учет интенсивности разложения органики может проводиться как по убыли исходного ОВ, так и по накоплению минеральных продуктов его распада — соединений азота и фосфора. В настоящее время имеется ряд работ, посвященных изучению данного вопроса, естественно, что условия постановки таких опытов должны быть возможно ближе к природным. Но и в таком случае получаемые количественные характеристики должны рассматриваться как приближенные. Значительным отклонением от природных условий являются те опыты, в которых имели место: а) высокая концентрация планктона, вносимого в опытные склянки; это делает обязательной постоянную продувку воздухом, что приводит к потере летучей фракции ОВ и к новообразованию взвесей; б) предварительное

умерщвление организмов разными способами; в) применение в опытах малых склянок и потому малое время наблюдения; г) использование только культур водорослей; д) применение для опыта той воды, в которой длительное время выращивался планктон, что приводит к обогащению воды нестойким и особенно стойким ОВ.

Эти работы рассмотрены в статье (Skopintsev, 1975).

Ниже будут рассмотрены результаты тех опытов, в которых использовалась чистая природная вода, хранившаяся долгое время в темноте; перед опытом в ней определялось содержание ОВ и биогенных элементов. Наблюдения проводились в больших склянках, не заполненных водой до верху; в них вносилось определенное количество свежесобранного в море планктона.

Он подвергался необходимым химическим анализам. Инкубационные склянки хранились в темноте при периодическом встряхивании для поддержания аэробных условий.

Уже первые опыты зарубежных исследователей (Cooreg, 1935; Brand et al., 1937) выявили определенные закономерности процесса накопления минеральных соединений N и P, образующихся при разложении ОВ морского планктона. Математическая обработка полученных данных (Скопинцев, 1938) позволила установить, что закономерности накопления $N-NH_3$ и $P-PO_4^{3-}$ могут быть описаны уравнением реакции первого порядка, как это характерно и для вод, загрязненных хозяйственно-бытовыми стоками. Вычисленные величины констант скорости аммонификации при 20—25° С в смешанном планктоне составляли 0,056 и 0,092 и констант скорости фосфатофикации при 15—19° С — 0,064 и 0,063. Они были того же порядка, что и ранее установленные во многих опытах при определении константы скорости БПК в водах, загрязненных хозяйственно-бытовыми стоками: при 20° С величина этой константы была около 0,10. Во всех расчетах использовались десятичные логарифмы.

Аналогичные результаты были получены в опытах на пресноводном планктоне, собранном в подмосковном водоеме (Скопинцев и Брук, 1940) и в оз. Байкал (Вотинцев, 1948, 1953).

Согласно результатам этих опытов ко времени стабилизации распадающегося ОВ, т. е. когда его концентрация в воде изменяется очень мало, оно минерализуется в среднем на 80%. Остальные 20% представляют собой новообразованное относительно стойкое ОВ. Это — водный гумус. В преобладающей части он находится в твердом состоянии и на растворенную фракцию приходится около 5% всего гумуса. Можно полагать, что около 80% ОВ планктона и бактерий представлено легкоусвояемым ОВ. В природных условиях при наличии в воде зоопланктона процент усвояемости продуцируемого ОВ выше (Хайлов, 1971).

Подобные результаты были получены и в опыте по разложе-

нию смешанного черноморского планктона в аэробных и анаэробных условиях (Скопинцев, Любимова, Тимофеева, 1964). В этом опыте в фитопланктоне преобладали диатомеи и в зоопланктоне — копеподы. В первые 7 месяцев склянки с опытной водой хранились в темноте при средней температуре 14° С, в последующие 1715 дней — при 7° С. В анаэробных условиях наблюдались характерные изменения химического состава воды: накапливался сероводород (на 20, 220 и 1935-й день соответственно 23, 48 и 54 мгH₂S/л), возрастала щелочность, аммиачный азот и убывали сульфаты. Количество образовавшихся сульфидов практически соответствовало убыли сульфатов, и оно было близко к рассчитанному по уменьшению содержания в воде органического углерода.

На 60-й день еще имелась разница в интенсивности минерализации ОВ: она была на 10—15% меньше в анаэробной обстановке. В последующие сроки дальнейшая убыль органики и образование минеральных соединений N и P были небольшими. Степень минерализации ОВ в анаэробных и аэробных условиях была практически одинаковой, составляя 75—80% исходной органики. Таким образом, в описанных опытных условиях при длительных сроках инкубации и при образовании сероводорода интенсивность минерализации планктонного ОВ мало отличается от таковой при наличии в воде кислорода. Остальные 20—25% исходного ОВ, представленные главным образом взвешенной фракцией, биохимически мало подвижны.

Согласно Краузу (Krause, 1959), в опытах при 18—20° С по разложению в аэробных и анаэробных условиях «убитого» пресноводного зоопланктона (пятиминутная обработка при 40° С) общая потеря исходного вещества на 30-й день в аэробных условиях составляла 71% и в анаэробных 79%. В анаэробных условиях наблюдалась более интенсивная убыль органического азота, а также и углеводов; жиры (липиды) разлагались быстрее в аэробных условиях.

Таким образом, и в этих опытах наличие сероводорода не оказало значительного токсического влияния на минерализацию ОВ отмершего планктона. На первый взгляд это не согласуется с известным фактом накопления органических остатков в донных отложениях сероводородсодержащих водоемов.

Сопоставим результаты описанных выше опытов по минерализации ОВ отмершего планктона с натурными наблюдениями. В свое время на основании вычисленных констант скорости аммонификации указанного ОВ с учетом приближенно рассчитанного времени падения органических остатков в морской воде были вычислены глубины, на которых эти остатки достигают разложения на 50 и 90% (Скопинцев, 1949). При этих расчетах был сделан ряд допущений: органические остатки имеют форму

шара, плотность воды по вертикали изменяется мало, перемещение воды невелико, и уменьшение размера остатков по мере разложения не учитывалось.

Получены следующие ориентировочные результаты: 1) отмершие организмы и их остатки с диаметром ≥ 1 мм достигают больших глубин океана, будучи разложенными примерно на 50%; 2) остатки меньших размеров, особенно те, которые составляют доли миллиметра, разлагаются в верхних сотнях метров. Согласно натурным наблюдениям, основная масса органики, продуцируемой фитопланктоном, используется зоопланктоном и бактериями в верхних 200 м. Количественное распределение зоопланктона по вертикали в общих чертах одинаково по всей акватории океана, и оно определяется количеством пищи (Виноградов, 1968): с глубиной его численность убывает. В табл. 39 приведены средние данные по распределению зоопланктона в Атлантике (Яшнов, 1962), которое сходно с таковым в Тихом океане (Виноградов, 1960). Там же помещены данные по численности бактерий (Сорокин, 1962д), которая сходна в общих чертах с вертикальным распределением зоопланктона, но имеются и некоторые различия: в слое 0—200 м бактерий больше, глубже преобладает зоопланктон. Это подтверждает отмеченную выше большую роль последнего в использовании органических остатков. Исходя из этих закономерностей вертикального распределения зоопланктона и бактерий и величины годовой первичной продукции было рассчитано поступление легкоусвояемого ОВ в глубинные воды океанов и годовое потребление кислорода в них (Скопинцев, 1964, 1966).

Таблица 39

Средняя численность зоопланктона в отдельных слоях воды в Северной Атлантике и бактерий в водах центральной части Тихого океана (в ‰ от общего их содержания во всем столбе воды)

Слой воды, м	Зоопланктон	Бактерии	Слой воды, м	Зоопланктон	Бактерии
0—50	18	22	500—1000	16	5
50—100	13	16	1000—2000	12	5
100—200	12	26	2000—3000	7	5
200—500	21	18	3000—4000	1	3

Данные по вертикальному распределению бактерий в воде Черного моря приведены в разделе 6.4.

В Черном море, как уже отмечалось, участие зоопланктона ограничено верхними 0—200 м, где, следовательно, его относительная концентрация выше, чем в таком же слое океана.

и процесс круговорота ОВ очень напряжен (Петипа, 1968). И этот фактор, очевидно, играет главную роль в значительном проникновении (поступлении) неполностью разложившихся остатков на дно Черного моря. Потому особо важная роль в этом море

по разложению этих остатков принадлежит бактериям.

На рис. 10 приведено относительное число бактерий в воде Черного моря и для сравнения в воде Тихого океана. Оно совершенно различно, хотя в верхнем 0—1000-метровом слое моря и океана сосредоточено практически одинаковое количество бактерий: около 90% общего их числа во всем столбе воды под 1 м². В Черном море в слое 0—200 м относительное содержание бактерий меньше, чем в океане.

Исходя из отмеченного ранее представления Ю. И. Сорокина о том, что понижение активности бактерий в воде Черного моря начинается с 700—1000 м, можно полагать, что находящаяся выше этого слоя значительная часть лабильного ОВ будет разложена. Остальное доходит до дна, где оно используется и бактериями-де-сульфуризаторами, которые, согласно Ю. И. Сорокину, потребляют главным образом нестойкую часть ОВ.

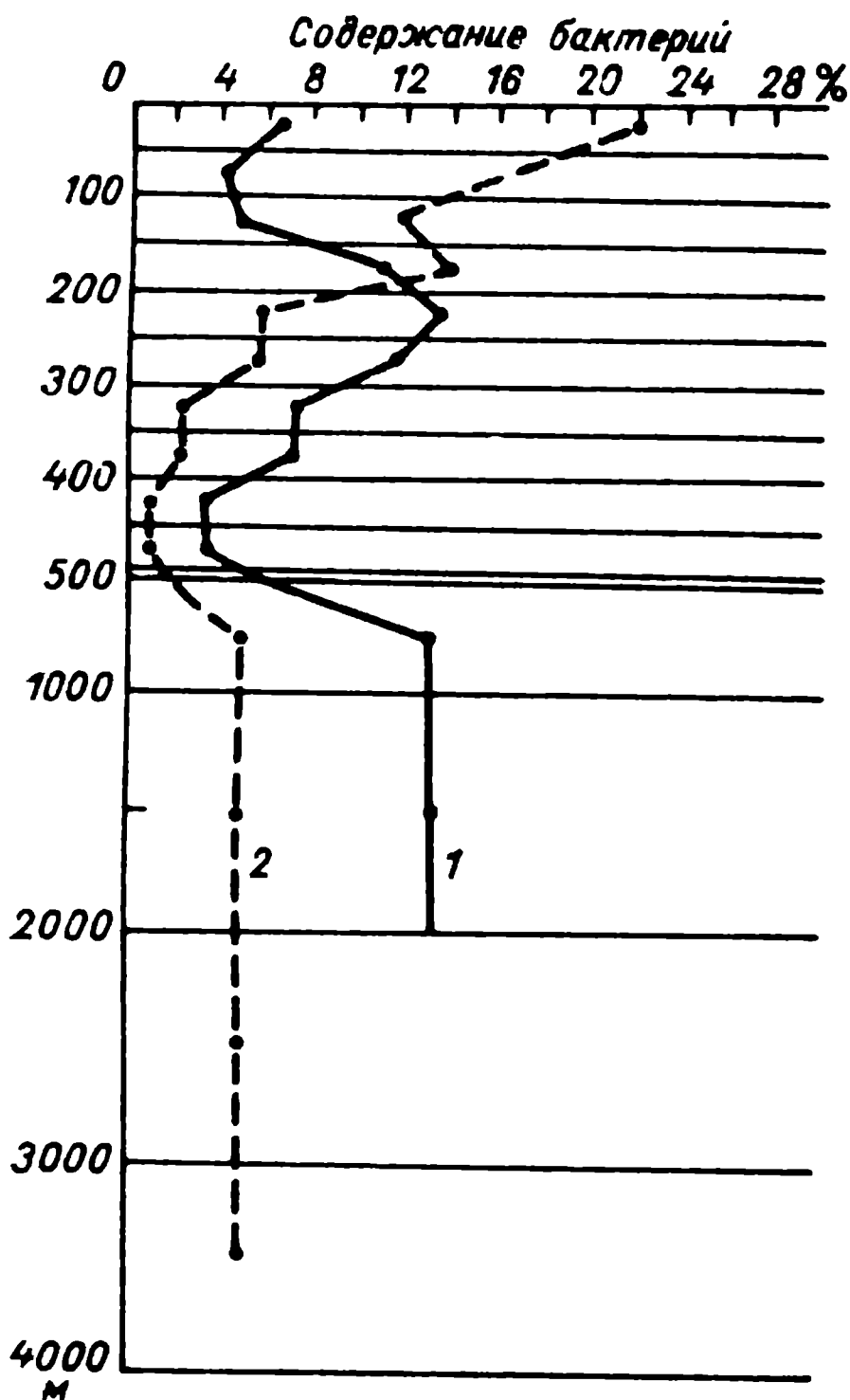


Рис. 10. Средняя численность бактерий в каждом слое воды Черного моря (1) и Тихого океана (2) в процентах от общего их содержания во всем столбе воды (по Сорокину, 1962г и 6).

Ввиду отсутствия более детальных данных по изучению поступления и минерализации ОВ отмершего планктона в условиях, близких к анаэробной обстановке в водоемах, пока нет возможности получить хотя бы приближенную количественную оценку этого процесса. Однако имеются материалы, полученные американскими исследователями (Redfield et al., 1963; Richards et al., 1956, 1965), которые дают представление о расчетных и фактических величинах отношений количества образующегося

при сульфатредукции сероводорода к накапливающимся некоторым продуктам минерализации ОВ планктона. Они были вычислены для ряда сероводородсодержащих водоемов и частично для Черного моря.

В этих расчетах исследователи исходили из установленного постоянства средних величин отношений главных биогенных элементов, входящих в состав ОВ планктона. Они близки для фито- и зоопланктона и в атомном выражении представляются следующим образом: $C:N:P=106:16:1$. Как известно, величины среднего отношения содержания в водах океанов таких минеральных продуктов распада ОВ планктона, как углерод бикарбонатов, азот нитратов и фосфор фосфатов, довольно постоянны и они в атомном выражении составляют $C:N:P=105:15:1$, что близко к вышеприведенным величинам. Это весьма примечательное обстоятельство С. В. Бруевич (1953) объяснял «филогенетически развившейся приспособленностью планктонных организмов к характеру среды».

Таким образом, накапливающиеся при разложении органического вещества отмершего планктона углерод-, азот-, фосфорсодержащие минеральные продукты в среднем должны быть в таком же соотношении, в каком эти элементы находятся в ОВ планктона. Вследствие вертикального перемещения вод в Черном море это должно найти отражение в пропорциональной убыли концентраций названных минеральных продуктов распада по вертикали анаэробной зоны моря от дна. Для расчета в этом случае пользуются не абсолютными их концентрациями, а разницей (Δ) содержания отдельных соединений на определенных глубинах, по которым и вычисляют величины взаимных отношений концентраций исследуемых соединений (выраженных в атомах). Для оценки протекающего процесса распада ОВ найденные величины отношений сравнивают с величинами соответствующих отношений концентраций интересующих элементов в ОВ планктона. Полагая, что при окислении ОВ планктона на один атом углерода расходуется 2 атома кислорода, принято такое соотношение: $O:C:N:P=212:106:16:1$ и с учетом нитрификации $276:106:16:1$ (Richards et al., 1956). Исходя из того, что в планктоне, помимо углеводов, имеются белок и жиры, нами был произведен соответствующий пересчет кислородного эквивалента и оказалось, что он равен 3,0 мгО на 1 мг углерода в весовом выражении (Скопинцев, 1947). Отсюда величины указанного соотношения равны в атомном выражении $240:106:16:1$ (без учета нитрификации).

Как было показано выше, элементный и биохимический состав черноморского планктона близок к океаническому, поэтому и к нему могут быть применены приведенные соотношения. Они показывают, что эффективное окисление органических остатков

планктона в кислородной зоне Черного моря может происходить в верхней ее половине.

Ниже будут рассмотрены условия разложения в воде анаэробной зоны Черного моря органических остатков. Для облегчения последующих сопоставлений будем исходить из соотношения $O : C : N : P = 212 : 106 : 16 : 1$, заменив в нем кислород на серу, поскольку источником кислорода в анаэробных условиях моря является кислород сульфатов. Так как при сульфатредукции отношение $S : C$ равно $0,5^*$, общее соотношение атомов $S : C : N : P$, участвующих в процессе разложения, будет следующим: $53 : 106 : 16 : 1$ (Richards et al., 1965), вместо вычисленного нами (1968) $60 : 106 : 16 : 1$, что по сере (или кислороду) примерно на 10% больше.

В табл. 40 приведены концентрации элементов, участвующих в процессе распада ОВ в анаэробной зоне; для этого использованы средние данные, приведенные в соответствующих главах.

Таблица 40

Содержание сероводорода, биогенных элементов в воде сероводородной зоны Черного моря (в мг-атомах/м³) и хлорность (‰)

Глубина, м	H ₂ S — S	ΣCO ₂ — C	NH ₃ — N	PO ₄ ³⁻ — P	Cl ‰
200	24,4	3400	18,6	4,4	11,73
300	68,6	3490	27,5	5,1	12,00
500	148	3790	58,3	6,0	12,17
1000	249	4100	81,5	7,0	12,31
1250			83,0	7,7	
1500	281	4222	87,2	7,7	12,83
1750		4280		7,3	
2000	282	4280	96,0	7,8	12,34

Убывание концентрации всех приведенных в табл. 40 элементов от 2000 к 200 м дает основание в первую очередь говорить об их постепенном поступлении снизу кверху вследствие вертикального перемещения вод. В табл. 41 проводится сопоставление разниц (Δ) между фактическим содержанием элементов на разных глубинах и расчетным. При таком расчете содержание фосфора принято за единицу, а содержание других элементов вычислено по указанному отношению $S : C : N : P$.

* Схематически этот процесс описывается следующим образом:

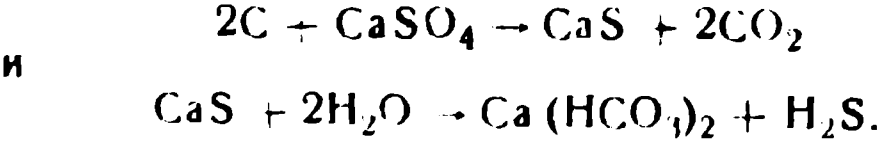


Таблица 41

Разница (Δ) содержания сероводорода, продуктов разложения ОВ на различных глубинах сероводородной зоны Черного моря (в мг-атомах/м³) и хлорность

	Фактические данные			Расчетные данные		
	(Δ) между глубинами, м					
	500 и 200	1000 и 200	2000 и 200	500 и 200	1000 и 200	2000 и 200
$\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$	1,6	2,6	3,4	1,6	2,6	3,4
$\text{S}^{2-} - \text{S}$	123,6	224,6	257,6	84,8	137,8	180,2
$\sum \text{CO}_2 - \text{C}$	390	700	880	170	276	360
$\text{NH}_3 - \text{N}$	39,7	62,9	77,4	25,6	41,6	54,4
$\text{Cl}^{0}/_{\text{‰}}$	0,44	0,58	0,61			

На основании этих данных вычислены величины отношения разниц (Δ) содержания на отдельных глубинах продуктов разложения ОВ (табл. 42).

Таблица 42

Сопоставление величин отношений разниц (Δ) расчетного и фактического содержания продуктов разложения ОВ на избранных глубинах (в атомах)

Отношения	По расчетным данным	По фактическим данным между глубинами, м		
		500 и 200	1000 и 200	2000 и 200
$\Delta \text{H}_2\text{S} - \text{S} : \Delta \Sigma \text{CO}_2 - \text{C}$	0,50 : 1	0,32 : 1	0,32 : 1	0,29 : 1
$\Delta \text{H}_2\text{S} - \text{S} : \Delta \text{NH}_3 - \text{N}$	3,3 : 1	3,1 : 1	3,6 : 1	3,3 : 1
$\Delta \text{H}_2\text{S} - \text{S} : \Delta \text{PO}_4^{3-} - \text{P}$	53 : 1	77 : 1	86 : 1	75 : 1
$\Delta \Sigma \text{CO}_2 - \text{C} : \Delta \text{NH}_3 - \text{N}$	6,6 : 1	9,8 : 1	11,2 : 1	11,4 : 1
$\Delta \Sigma \text{CO}_2 - \text{C} : \Delta \text{PO}_4^{3-} - \text{P}$	106 : 1	244 : 1	270 : 1	260 : 1
$\Delta \text{NH}_3 - \text{N} : \Delta \text{PO}_4^{3-} - \text{P}$	16 : 1	24,8 : 1	24,2 : 1	22,7 : 1

Из данных табл. 42 следует, что только соотношение $\Delta \text{S} : \Delta \text{N}$, рассчитанное по фактическим и расчетным данным, практически одинаково на всей вертикали. Фактические величины отношения меньше для $\Delta \text{S} : \Delta \text{C}$, что указывает на избыток фактического содержания минеральных соединений углерода; это же привело и к большим величинам отношения $\Delta \text{C} : \Delta \text{N}$. Как будет показано ниже (см. раздел 15.2), это, по-видимому, обу-

словлено растворением карбонатов в глубинах Черного моря. Величины отношений $\Delta S : \Delta P$, а также $\Delta N : \Delta P$ и особенно $\Delta C : \Delta P$ больше по фактическим данным, что указывает на некоторый недостаток фосфатов; наибольшее различие величин отношения $\Delta C : \Delta P$ обусловлено и упомянутым выше избытком содержания минеральных соединений углерода. Расчеты американских исследователей дали близкие результаты величин отношения Δ продуктов разложения, которые они изучали.

Отмеченный выше избыток фактического содержания минеральных соединений углерода в глубинных водах Черного моря мог сформироваться лишь в том случае, если в его глубинах имеется другой источник CO_2 . По предположению Ричардса и др. (Richards et al., 1965), таким источником в озере-фиорде Нитинет мог быть процесс брожения в анаэробных условиях; в этом процессе бактерии используют для получения необходимой энергии окислительно-восстановительную перестройку органических соединений. Тот же процесс, очевидно, имеет место в Черном море. Как следует из приведенной величины отношения $\Delta S : \Delta C$, интенсивность данного процесса разложения ОВ на дне Черного моря составляет $1/3$ суммарного процесса.

Для объяснения причины вышеупомянутого меньшего фактического содержания фосфатов в глубинных сероводородсодержащих водах по сравнению с расчетным рядом авторов высказано несколько предположений. Упомянем некоторые из них: 1) пересыщение этих вод фосфатом кальция, что должно приводить к частичному выпадению их на дно; наши расчеты (см. раздел 20.2) показали, что глубинные воды Черного моря недонасыщены трехкальциевым фосфатом; 2) возможность восстановления в анаэробных условиях фосфатов до фосфитов и гипофосфитов; как отмечено в разделе 6.4, поиски соответствующих бактерий не дали положительных результатов. Также высказано предположение о возможности значительного потребления фосфатов анаэробными бактериями.

Здесь уместно отметить, что в сероводородсодержащих водах Готландской впадины Балтийского моря величина отношения $\Delta H_2S - S : \Delta PO_4^{3-} - P$ равна 4,35 (Fonselius, 1963; Gieskes and Grasshoff, 1969). Едва ли повышенное в этом случае содержание в воде фосфатов обусловлено существованием другого механизма окисления органических остатков планктона. Здесь необходимо отметить, что для этих же вод характерны очень малые величины отношений абсолютного содержания в воде минерального азота и фосфора: в атомном выражении они доходят до 1 : 1. По-видимому, здесь содержание в воде фосфатов в значительной степени контролируется физико-химическими процессами (см. раздел 20.4).

Для Черного моря необходимо еще отметить следующее: разности (Δ) содержания С, N, P и S на 500 и 200, 1000 и 200 м возрастают в процентном отношении к Δ на 2000 и 200 м почти на одинаковую величину. Величины $\Delta\text{Cl}\text{‰}$ на этих же глубинах различаются значительно меньше. Ведь в последнем случае скаывается только разбавление глубинных более соленых вод верхними менее солеными, а концентрация биогенных элементов кверху убывает еще (и главным образом) вследствие химических и биохимических процессов, протекающих в промежуточной и кислородной зонах.

Как будет показано в главе 13, ежегодное среднее образование сероводорода на дне моря составляет $12 \text{ гH}_2\text{S/м}^2$ в год, т. е. $0,35 \text{ г-атомS/м}^2$. Так как при сульфатредукции отношение $\text{S}:\text{N}=3,3:1$, то ежегодное образование $\text{NH}_3\text{—N}$ должно быть $0,12 \text{ г-атомN/м}^2$ в год, или 120 мг-атомN/м^3 , а это близко к фактическому содержанию $\text{NH}_3\text{—N}$ на 2000 м (96 мг-атом/м^3).

Весьма показательно содержание стабильных изотопов углерода в сумме минеральных его соединений в воде Черного моря (Deuser, 1970в). Величина отношения $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, т. е. величина $\delta^{13}\text{C}\text{‰}$, изменяется от $+0,5\text{‰}$ в верхнем слое моря до 0‰ на глубине около 100 м; на 500, 1000 и 1500 м она соответственно равнялась -4 , $-5,5$ и $6,5\text{‰}$. Особенно значительное уменьшение $\delta^{13}\text{C}\text{‰}$ в сероводородной зоне свидетельствует о возрастающем участии в ΣCO_2 легкого изотопа углерода, образующегося при распаде на дне падающих остатков организмов. Последние обогащены легким изотопом углерода; в черноморских планктонных организмах величина $\delta^{13}\text{C}$ в среднем равна -23‰ (см. стр. 53).

Как уже отмечалось, согласно опытам, при распаде ОВ выделений организмов и их отмерших остатков накапливается новообразованная трудноразлагаемая органика, составляющая 20—25% исходной; на воднорастворимую ее фракцию приходится около 5% (от исходной).

Критерием ее относительной стойкости является небольшое отличие фактического содержания кислорода от расчетного в большинстве глубинных вод океанов (за исключением слоя кислородного минимума). Практически это находит подтверждение в лабораторном определении БПК, о чем уже вкратце упоминалось выше. Ниже приведены дополнительные данные результатов определения БПК. Так, осенью 1957 г. и в конце лета 1958 г. БПК_{20} в североатлантических водах при 18°C равно на 1150 м $0,74 \text{ мгO/л}$ и на 1500 м $1,05 \text{ мгO/л}$. Это составляет 16 и 22% общего БПК, рассчитанного по содержанию в воде органического углерода путем умножения на кислородный эквивалент. БПК_5 при той же температуре в этих водах было меньше 10%. На глубине 900 и 1700 м при 5°C БПК_5 составляет соответственно 0,01 и $0,03 \text{ мгO/л}$, а БПК_{20} — 0,04 и $0,03 \text{ мгO/л}$.

(Новоселов, 1962). Согласно опытам в водах, содержащих нестойкое ОВ хозяйственно-бытовых сточных вод, при 20°С за 5 суток разлагается около 70% исходного ОВ.

Таким образом, приведенные результаты определения БПК в глубинных морских водах дают основание говорить, что даже в оптимальных условиях окисляется лишь небольшая часть наличного ОВ, а при температуре *in situ* величины БПК в десятки раз меньше; это и свидетельствует о преобладании относительно стойкого ОВ. Об этом также может свидетельствовать вертикальное распределение в океане зоопланктона и бактерий, которые являются главными потребителями усвояемого ОВ. Согласно расчетам (Скопинцев, 1964 и 1968), среднее содержание зоопланктона в Атлантике и бактерий в Тихом океане составляет: в слое 0—200 м 43 и 64%, в слое 0—500 м 64 и 82% и в слое 0—2000 м 92 и 92%; это дает косвенное представление о вертикальном распределении нестойкого ОВ в океане. Таким образом, в толще вод от 2000 до 4000 м находится менее 8% усвояемого ОВ. Рассчитанное по поступлению усвояемого ОВ потребление кислорода в глубинных водах океана (даже без введения поправки на понижение температуры в этих водах) составляет в слоях 1000—2000, 2000—3000, 3000—4000 м соответственно 0,025, 0,017 и 0,006 мгО/л в год.

Для характеристики состояния ОВ в воде Черного моря могут служить данные табл. 43. По истечении 11 месяцев пробы воды начиная с 200 м содержали сероводород, щелочность в них увеличилась до 10% по сравнению с исходной, а углерод убывал.

Таблица 43

Изменение содержания общего органического углерода в черноморской воде при хранении при комнатной температуре

Глубина, м	Углерод, мг/л		Убыль	
	VIII 1960	VIII 1961	мг/л	%
10	3,68	2,83	0,85	22
50	3,63	2,49	1,14	32
100	3,44	2,39	1,05	30
200	3,51	2,72	0,89	25
300	3,06	2,39	0,67	22
500	2,82	2,12	0,70	25
1000	2,51	1,98	0,53	21
1250	2,40	1,91	0,49	20
1500	2,32	1,77	0,55	23
2000	2,19	1,21	0,48	22

Примечание. Перед отбором проб воды осевшая на стенках склянок органика соскабливалась стеклянной палочкой.

Как следует из табл. 43, убыль органического углерода за столь большой срок в оптимизированных условиях сравнительно невелика, что также свидетельствует о значительной стойкости ОВ вод Черного моря. Характерно, что относительная убыль углерода была практически одинаковой в пробах воды, взятых во всех трех зонах моря.

Имеется мнение о том, что БПК как критерий стойкости ОВ глубинных вод недостаточно убедительно, так как «в этих пробах благоприятные условия для развития получают не все группы бактерий, потенциально способные к утилизации всех форм органических соединений, а лишь отдельные их группы, которые могут утилизировать только небольшую часть органических веществ» (Хайлов, 1971).

В настоящее время можно использовать другой, более строгий критерий качественного состава ОВ вод океанов: это результаты определения известных органических соединений. Они приводят к выводу о том, что сумма свободных аминокислот, углеводов, жирных кислот и фенолов в морской воде мала: меньше 10% общего содержания ОВ в воде (Degens, 1970). По мнению Уильямса (Williams, 1970), остальные 90% могут быть отнесены к гумусовым соединениям. Приведенные выше данные по содержанию в глубинных водах Черного моря углеводов и аминокислот, относящихся к группе наиболее лабильных органических соединений, при пересчете на углерод и азот составляют оксло 20% общего содержания в воде органического углерода и азота. Здесь следует напомнить, что преобладающая часть этих соединений находится в воде не в свободном, а в связанном состоянии, т. е. входит в сложный органический комплекс, распадающийся лишь в жестких условиях.

Большое значение имеют исследования, посвященные вопросу о пороговых, т. е. лимитирующих, концентрациях отдельных лабильных органических соединений, необходимых для роста морских бактерий. Экспериментальным путем показано, что принципиально такие пороговые концентрации изученных соединений имеются, и они выше содержания этих соединений в океанской воде. Ниже этих лимитирующих концентраций рост исследованных бактерий прекращается (Jannasch, 1967). По мнению этого автора, в естественной обстановке, т. е. в океане, при низких концентрациях органических соединений, развитие бактерий может быть интенсифицировано другими факторами, которые отсутствуют в культурах. В качестве косвенного примера роли некоторых факторов в процессе потребления кислорода можно привести результаты определения БПК в атлантических водах при 5°С (Новоселов, 1962) (стр. 96). В этом случае, очевидно, сказывалось концентрирование органических со-

единений на стеклах склянок, так как другие пути расчета БПК дают значительно меньшие величины (Скопинцев, 1971a).

Помимо рассмотренного выше биохимического окисления ОВ, его убыль в морской воде вызывается и другими факторами. Сюда следует отнести химическое окисление, особенно при участии экзоэнзимов, и ряд физико-химических факторов, например сорбцию на взвешенных частицах, агрегацию коллоидно-растворенной фракции с последующим выпадением и осаждением образовавшихся частиц и т. д.

В заключение уместно остановиться на рассмотрении возможных причин высокого содержания органического углерода в донных отложениях Черного моря, что имеет место как в современных, так и в древнечерноморских осадках. Нам представляется, что в данном случае можно в известной степени проводить аналогию с результатами описанных выше опытов по изучению минерализации ОВ отмершего планктона в больших бутылках.

Как отмечалось выше, опускающиеся на дно остатки животных и растений в Черном море, в отличие от других морей, не становятся достоянием глубоководной фауны, а являются в сероводородной области объектом действия только микроорганизмов, и эта область составляет более 80% всего объема моря. В результате в большей части толщи моря не проявляется деятельность зоопланктона, а на большой площади дна нет организмов бентоса. А ведь эти потребители органики в кислородсодержащих водоемах обладают специфическими особенностями его использования. Так, если бактерии и грибы (микрoконсументы) разлагают сложные составные компоненты мертвой протоплазмы, абсорбируют продукты распада и освобождают простые вещества, то зоопланктон (мелкий потребитель) поедает фитопланктон, и крупные потребители (макрoконсументы) пожирают другие организмы или измельчают органические вещества (Одум, 1968). Говоря о потребителях детрита, этот автор пишет, что мелкие, питающиеся детритом животные, а также бактерии и грибки «работают совместно, так как превращение животными больших кусков в мелкие делает пищу более доступной для микроорганизмов*, которые в свою очередь готовят пищу для мелких животных». И, наконец, «при полном отсутствии непосредственных потребителей живых растений может накопиться чересчур много детрита, и будет задержано выделение и круговорот минеральных веществ. Микроорганизмы

* Это высказывание подтверждается новым исследованием: согласно Харгрейву (Hargrave, 1972), в экспериментальных условиях скорость потребления кислорода детритом и донными отложениями возрастает не только с увеличением содержания в них ОВ, но и с уменьшением размерности частиц.

могут оказаться неспособными разлагать растительные остатки, ...если они пересыхают или попадают в анаэробные условия» (Одум, 1968).

Но возможно, что еще более значительна роль донных (бентосных) организмов, которые используют те органические остатки, которые достигают дна. Обитающие здесь организмы способны питаться теми взвешенными органическими частицами (детритом), которые присутствуют в придонной воде (сестоноеды) и которые находятся как на поверхности дна, так и в самом дне (детритоеды); в таком случае эта группа организмов безвыборочно заглатывает грунт. К последней группе бентосных животных относятся плотоядные, которые используют живую добычу и трупы. Об интенсивном использовании ОВ взвесей можно судить по его содержанию во взвесах и в донных отложениях: во взвесах его количество колеблется от 20 до 30% на сухое вещество, а в донных осадках океанов — менее 1% (Riley, 1972). В результате использования ОВ самих осадков бактериями и беспозвоночными в ископаемое состояние переходит не более половины его первоначального содержания (Соколова, 1959). В то же время в экспериментах установлено, что в присутствии трипсина, химотрипсина и амилазы гидролизуются лишь около 20% ОВ взвесей из глубинных вод океана (Gordon, 1970).

Весьма показателен в этом плане анализ органической части содержимого пищеварительного тракта некоторых донных беспозвоночных (Бордовский и др., 1974). Концентрация органического углерода в нем в среднем в 7 раз больше, чем в донных отложениях Курило-Камчатского желоба, где были собраны эти организмы. Это говорит о том, что последние должны перерабатывать большое количество грунта. Естественно, что изменялся и биохимический состав ОВ по сравнению с исходным.

Как показал подсчет биомассы донных организмов в ряде морей и океанов, ее количество на глубине от 1000 до 3000 м в пределах 100 миль от берега колеблется в среднем от 5,6 до 87,6 г/м² (Зенкевич, Барсанова, Беляев, 1960). Если бы в Черном море вертикальная циркуляция доходила до дна, то на большей части его дна численность бентосных организмов достигала бы указанных величин. В таком случае, очевидно, содержание органического углерода в донных отложениях было бы невысоким, как это и имело место в новозвксинское время.

Отсутствие бентосных организмов и малое содержание зоопланктона в тех опытных склянках, которые инкубировались при изучении минерализации ОВ отмершего планктона, очевидно, также обуславливают накопление повышенного количе-

ства водного гумуса, особенно в его твердой фракции. Это имело место и при наличии в воде кислорода, и сероводорода.

И все же, несмотря на присутствие в воде сероводорода, ОВ на дне Черного моря разлагается с образованием минеральных соединений азота, фосфора и др. Как будет показано в главе 20, их накопление в глубинных водах достигает большого количества. Естественно, что в верхнем слое моря ежегодный круговорот ОВ и оборачиваемость биогенных элементов весьма значительны. В качестве примера приведем данные В. Г. Дацко (1959) по Азовскому морю: в его трофическом слое оборачиваемость биогенных элементов может достигать 8 раз в год. Складывается впечатление, что токсическое действие сероводорода в основном проявляется по отношению к зоопланктону и бентосу, препятствуя их развитию; на анаэробных бактериях оно сказывается меньше. Нарушение в анаэробной зоне того вертикального цикла пищевых цепей, который имеется в кислородсодержащих морях и океанах, очевидно, и является главной причиной повышенного содержания ОВ в донных отложениях современного Черного моря и древнечерноморского бассейна. В Черном море полный цикл пищевых цепей по «лестнице миграций» осуществляется лишь в пределах 200 м, и из него выбывает остальная толща в 1800—1900 м. И поэтому до дна доходит значительное количество остатков планктона, а также фекальные комки. О богатстве последних нестойким ОВ можно судить по большой их кормовой ценности (Беклемишев, 1957; Johannes et al., 1966). К. В. Беклемишев отмечает, что особенно сильно возрастает кормовая ценность фекальных комков при избыточном питании зоопланктона; а ведь такое явление, очевидно, может иметь место в верхней стометровой части аэробной зоны Черного моря.

7.5. Распределение и баланс органического вещества в воде Черного моря

Несмотря на иногда наблюдающееся заметное отклонение крайних величин содержания органического углерода на отдельных глубинах Черного моря от вычисленных средних концентраций, имеется определенная закономерность в его сравнительно равномерном распределении. То же характерно и для вод океанов.

И в Черном море, и в океане основным источником ОВ является фитопланктон, а затем уже ОВ речного стока, что и обуславливает наибольшую концентрацию углерода в верхних слоях. И если в неглубоких морях и над шельфом в океанах разложение падающих органических остатков происходит по всей вертикали, то в открытом океане и особенно в открытой

части Черного моря интенсивное разложение ОВ ограничивается верхними слоями.

Каким же образом осуществляется распределение образующегося водного гумуса в толще вод Черного моря? Очевидно, что механизм этого процесса в основном определяется гидродинамическими факторами, т. е. условиями перемещения (транспорта) вод. Этот механизм до некоторой степени освещен для вод океана. Основные массы глубинных вод Мирового океана образуются на его поверхности в умеренных широтах в областях Северного и Южного полярных фронтов (Зубов, 1938). Это особенно отчетливо прослежено в Атлантическом океане. В указанных областях происходит смешение теплых тропических вод, продвигающихся к полярным областям, и холодных полярных вод, продвигающихся к экватору. Для этих областей характерна высокая продуктивность фитопланктона. Охлажденные смешанные воды опускаются на глубину и перемещаются в приэкваториальные районы. Имеются и другие области мощного схождения течений и опускания осолоненных вод в глубины океана. Именно этими механизмами объясняется постоянное пополнение глубинных вод кислородом и биогенными элементами, образующимися при разложении органики (Redfield et al., 1963). Несомненно, что опускающиеся в указанных областях океанов водные массы несут и остатки организмов, и образовавшийся водный гумус (Скопинцев, 1950; 1972а). Кроме того, определенное значение имеет и поступление органических остатков сверху в глубинные воды на всей акватории океана.

Естественно, что и в Черном море распределение водного гумуса во всей толще вод определяется существующим в нем механизмом вертикального и адвекционного перемещения вод. Вкратце механизм водообмена (специфический для этого моря) был рассмотрен в главе 4. Весьма показательно в этом плане распределение в воде Черного моря кислорода, сероводорода, биогенных элементов и др.; оно в значительной степени определяется гидродинамическими факторами. Можно полагать, что имеющаяся закономерность вертикального распределения ОВ в водах Черного моря является дополнительным подтверждением водообмена во всей его толще.

Напомним, что на периферии Черного моря вследствие конвергенции дрейфовых потоков преобладают процессы опускания вод (Филиппов, 1968), что также должно способствовать переносу органики. Роль пищевых цепей в этом процессе, связанных с вертикальной миграцией зоопланктона (Виноградов, 1968), естественно, невелика по сравнению с океаном.

Понятно, что для установления баланса ОВ в воде Черного моря надо знать отдельные его составляющие; ввиду неоднородной полноты имеющихся данных по отдельным статьям такого

баланса он может дать лишь ориентировочное представление. Для расчета баланса ОВ в Черном море в качестве исходного материала в основном использованы те данные, которые приведены в соответствующих главах этой книги. Остальные взяты из ранее опубликованных работ (Дацко, 1959; Скопинцев, 1964; Скопинцев, Тимофеева, Даниленко, 1970), где были рассмотрены некоторые элементы такого баланса.

В настоящее время можно полагать, что в Черном море, как и в океане, гумус аллохтонного и автохтонного происхождения, как и минеральные соединения, находится в состоянии динамического равновесия; таким образом, ежегодное поступление его растворимой фракции практически равно ежегодной убыли (Скопинцев, 1950). Если принять, что среднее содержание суммарного органического углерода в водах речного стока равно 10 мг/л, то ежегодное поступление его в Черное море составляет $346 \text{ км}^3 \times 10 \text{ г/м}^3 = 3,5 \cdot 10^{12} \text{ г}$. В основном оно представлено относительно устойчивыми гумусовыми соединениями. Такое же количество ОВ ежегодно убывает из воды моря вследствие частичной агрегации с последующим осаждением на дно и в результате биохимического окисления. Ежегодно обмен органическим углеродом между прилегающими морями представляется следующим образом: а) из Мраморного моря поступает 176 км^3 воды, содержащей около $1,5 \text{ гС/м}^3$ и в сумме $2,6 \cdot 10^{11} \text{ гС}$; б) из Азовского моря — соответственно 53 км^3 воды, содержащей $6,3 \text{ гС/м}^3$, а в сумме $3,4 \cdot 10^{11} \text{ гС}$. Из Черного моря в Босфор поступает 340 км^3 воды, содержащей $3,5 \text{ гС/м}^3$ и в сумме $12 \cdot 10^{11} \text{ гС}$; в Азовское море поступает 32 км^3 черноморской воды, содержащей $3,5 \text{ гС/м}^3$ и в сумме $1,1 \cdot 10^{11} \text{ гС}$. В итоге этого обмена в Черное море поступает $6,0 \cdot 10^{11} \text{ гС}$ и уходит $13,1 \cdot 10^{11} \text{ гС}$, т. е. ежегодная потеря составляет $7 \cdot 10^{11} \text{ гС}$.

Переходим к автохтонному ОВ. Ежегодную фотосинтетическую его продукцию, обусловленную жизнедеятельностью фитопланктона, принимаем равной $50 \cdot 10^{12} \text{ гС}$ (см. раздел 6.1).

Согласно опытам (раздел 7.4), из этого количества в результате бактериальной жизнедеятельности ежегодно минерализуется около 80% ОВ, т. е. около $40 \cdot 10^{12} \text{ гС}$, которые представляют собой легкоусвояемую фракцию ОВ. Остальные 20% следует отнести к более стойкому ОВ, из которого 5% находится в растворенном состоянии, а остальные 15% — во взвешенном состоянии. Непосредственно в Черном море в усвоении продуцируемого ОВ в аэробной зоне участвует и зоопланктон; принимаем, что суммарное усвоение ОВ (бактериями и зоопланктоном) ежегодно составляет 85% продуцируемого ОВ, из которых 5% доходит до дна, где оно используется сульфатредуцирующими и другими бактериями. Это количество получаем, исходя из того, что для обеспечения ежегодного среднего

образования сероводорода в количестве $12 \text{ гН}_2\text{S/м}^2$, или $0,35 \text{ г-атомН}_2\text{S—S/м}^2$ (см. главу 13), требуется двойное (в атомном выражении) количество углерода легкоусвояемого ОВ, т. е. $0,70 \text{ г-атомаС/м}^2$, или $8,5 \text{ гС/м}^2$. На всю площадь дна Черного моря с глубинами $\geq 200 \text{ м}$ это составит $8,5 \text{ гС/м}^2 \times (3,10 \cdot 10^5 \text{ км}^2) = 2,5 \cdot 10^{12} \text{ гС}$.

Остальные 15% ежегодно продуцируемого ОВ относятся к трудноусвояемой его форме, из которой, как упоминалось выше, 5%, или $2,5 \cdot 10^{12} \text{ гС}$, составляют водорастворимую фракцию. Равное ей количество водного гумуса планктонного происхождения ежегодно убывает из воды вследствие окисления и сорбции на взвесах. Последние 10% ежегодно продуцируемого ОВ достигают дна, где подвергаются более замедленному разложению, трансформации и захоронению в донных отложениях.

Траск (Trask, 1955) считает, что в океане до дна доходит менее 5% продуцируемого ОВ. По Ю. А. Богданову, А. П. Лисицину и Е. А. Романкевич (1971), в умеренных и высоких широтах северного полушария Тихого океана и в его приантарктической зоне дна достигает более 10% ОВ, продуцируемого в поверхностном слое. В тропических водах и в водах умеренных широт южного полушария Тихого океана до дна доходит менее 5%. Значительная часть ОВ используется уже на поверхности дна.

Здесь еще остается упомянуть о другом источнике автохтонного ОВ в Черном море, которое образуется в результате хемосинтеза при окислении сероводорода в промежуточной зоне моря. В главе 14 принято, что в этой зоне ежегодно окисляется около $24 \text{ гН}_2\text{S/м}^2$. По Ю. И. Сорокину, при хемосинтезе количество образующегося ОВ составляет около $\frac{1}{3}$ весового количества окисленного сероводорода, т. е. в данном случае 8 гС/м^2 , и на всю площадь сероводородной зоны моря $2,5 \cdot 10^{12} \text{ гС}$, или 5% углерода ежегодно фотосинтезируемого ОВ.

Принимаем, что преобладающая часть ежегодно хемосинтезируемого ОВ также минерализуется.

В табл. 44 сведены все элементы баланса ОВ в Черном море. Расчет среднего времени пребывания ОВ в воде Черного моря по нашим данным изложен в главе 21.

В. Г. Дацко (1959) при расчете баланса ОВ в Черном море исходил из ежегодной продукции фитопланктона, равной $100 \cdot 10^6 \text{ т}$ ОВ на сухое вещество. По отношению к этой величине продукция макрофитов составляла 2,4%, а поступление ОВ с водами рек и при водообмене с морями равно 9%. В расходной части на ежегодную минерализацию ОВ приходилось 86%, на вынос его при водообмене с другими морями около 3% и на отложение в грунт около 11% суммарного поступления ОВ (на сухое вещество) в Черное море.

Таблица 44

**Ориентировочный годовой баланс органического вещества в Черном море
(в гС · 10¹²)**

Приход	Расход
1. При водообмене между морями	
Из Мраморного моря — 0,26 Из Азовского моря — 0,34	В Мраморное море — 1,20 В Азовское море — 0,11
2 Терригенное органическое вещество	
С речным стоком — 3,5	Разложение и осаждение — 3,5
3. Органическое вещество, образующееся при фотосинтезе	
Продукция фитопланктона — 50	Разложение нестойкой части ОВ в фитопланктоне: а) в кислородной зоне — 40 б) на дне моря в результате сульфатредукции — 2,5 Убыль водорастворимого гумуса — 2,5 Осаждение на дно — 5,0
4. Органическое вещество, образующееся при хемосинтезе	
В результате окисления сероводорода — 2,5	Разложение нестойкой части органического вещества — 2,0
Итого 57	Итого — 57

Дьюзер (Deuser, 1971) вычислил годовой баланс ОВ в Черном море в расчете на углерод на 1 м² за последние 2000 лет. Ежегодная продукция фитопланктона принята равной 100 гС/м². По отношению к этой величине поступление органического углерода с водами рек и при обмене с морями было равно 7% и образование углерода при хемосинтезе — менее 15%. В расходной части на ежегодную минерализацию приходилось в аэробной зоне 75% и в анаэробной 9%, на водообмен с другими морями ≈ 3%, на переход растворимого ОВ в воду ≈ 5% и на захоронение в грунт ≈ 4% суммарного поступления в море ОВ (без учета хемосинтетического углерода). Результаты всех трех расчетов годового баланса ОВ в Черном море довольно близки.

Глава 8

РАСТВОРЕННЫЕ ГАЗЫ

Эта глава посвящена изложению результатов определения в черноморской воде кислорода, азота, двуокиси углерода и метана; данные по сероводороду рассмотрены отдельно.

8.1. Кислород

Методика. Во всех рассматриваемых здесь работах растворенный кислород определен по методу Винклера; для устранения мешающего действия восстановленных соединений серы в пробу воды предварительно добавляют насыщенный раствор сулемы (Данильченко и Чигирин, 1927). При такой обработке сульфиды образуют практически нерастворимую сернистую ртуть, а образующийся тиосульфат ртути распадается с образованием сернистой ртути и сульфита ртути — малорастворимых соединений (Некрасов, 1967). При наличии сульфита в слое сосуществования кислорода и сероводорода его количество обычно очень небольшое (раздел 12.2). При определении того малого количества кислорода, которое содержится в этом слое, применим метод колориметрического определения сине-голубой окраски, которая появляется при добавлении крахмала после растворения окислов марганца в кислоте (Смирнов и Роменская, 1967). Расчет степени насыщения воды кислородом проводился по соответствующим таблицам Фокса; если при этом не учитывать атмосферного давления и упругости водяных паров (влажности воздуха), то, по наблюдениям А. К. Богдановой (1959а), относительное содержание кислорода в августе 1951 г. было меньше истинного на 1—3%.

Содержание и распределение. Обнаружение сероводорода и в глубинных водах Черного моря (Андрусов, 1890), естественно, привело к предположению об ограниченном распространении кислорода в этом море.

Проведенные в 1922—1927 гг. исследования в экспедициях Главного гидрографического управления, Севастопольской биологической станции АН СССР (Никитин, 1926; 1945 и 1949; Чигирин, 1930а) и Азово-Черноморской научно-промысловой экспедиции (Книпович, 1930 и 1932) позволили установить границу вертикального распределения кислорода в Черном море. Оказалось, что изоксигена с содержанием кислорода, приближающимся к нулю, практически совпадает с нижней границей

вертикального распределения зоопланктона, залегая несколько ниже верхней границы распространения в воде сероводорода. Обе эти изоповерхности имеют куполообразное строение с выпуклостью в центрах обеих халистатических областей и понижением на периферии моря (см. главу 12).

В среднем содержание кислорода в верхних 0—50 м может достигать 80—120% полного насыщения; наибольшая его концентрация наблюдается на 10—25 м. Этот слой максимального содержания кислорода — его аккумуляции — характерен для теплого времени года. На 70—80 м содержание кислорода резко снижается до 10—15% и глубже убывает до нуля (Чигирин, 1930а). Для иллюстрации в табл. 45 и на рис. 11 приведены средние данные по вертикальному распределению кислорода, а также температуры и солености воды для лета.

Таблица 45

Содержание кислорода, соленость и температура воды в открытой части Черного моря (средние данные)

Глубина, м	Кислород		Температура, °С	Соленость, ‰
	м.л.	% от полного насыщения		
0	5,60 (5,32—5,78)	100 (98—101)	21,93	18,21
15—20	7,76 (6,56—8,37)	111 (106—122)	9,51	18,37
50	5,38 (3,12—6,86)	71 (41—91)	7,63	18,77
75	1,89 (0,61—5,21)	27 (8—69)	7,76	19,56
100	0,81 (0,21—2,46)	11 (3—33)	8,05	20,09
150	0,19 (0,05—0,46)	3 (1—6)	8,49	20,84
200	0,07 (0,04—0,11)	0,3 (0—1,5)	8,64	21,31
300	0,0	0,0	8,79	21,70

Примечание Цифры в скобках — крайние величины содержания кислорода.

Такое распределение кислорода связано с нижней границей вертикальной циркуляции воды (см. главу 4). Согласно Н. М. Книповичу (1930), условная плотность на нижней границе этого слоя (слой термоклина) в 1923—1927 гг. была равна 14,58—14,68. На 100 м содержание кислорода составляло 3—15% полного насыщения, и на 150—200 м оно приближалось к нулю; здесь же имелся сероводород в малом количестве. По В. Н. Никитину и Е. Ф. Скворцову (1925), в 1923 и 1924 гг. условная плотность на 200 м составляла 16,49. В верхнем слое моря наблюдались сезонные колебания содержания кислорода, обусловленные как различной интенсивностью развития фитопланктона, так и различием температуры воды. Исследования,

проведенные в последующие годы (Бруевич, 1953), подтвердили прежние результаты и позволили сделать ряд новых заключений (Богданова, 1959а; Добржанская, 1959).

Вертикальное распределение кислорода в центральной части Черного моря в различные сезоны представлено на рис. 12 (Добржанская, 1959). Особенно примечательно положение слоя

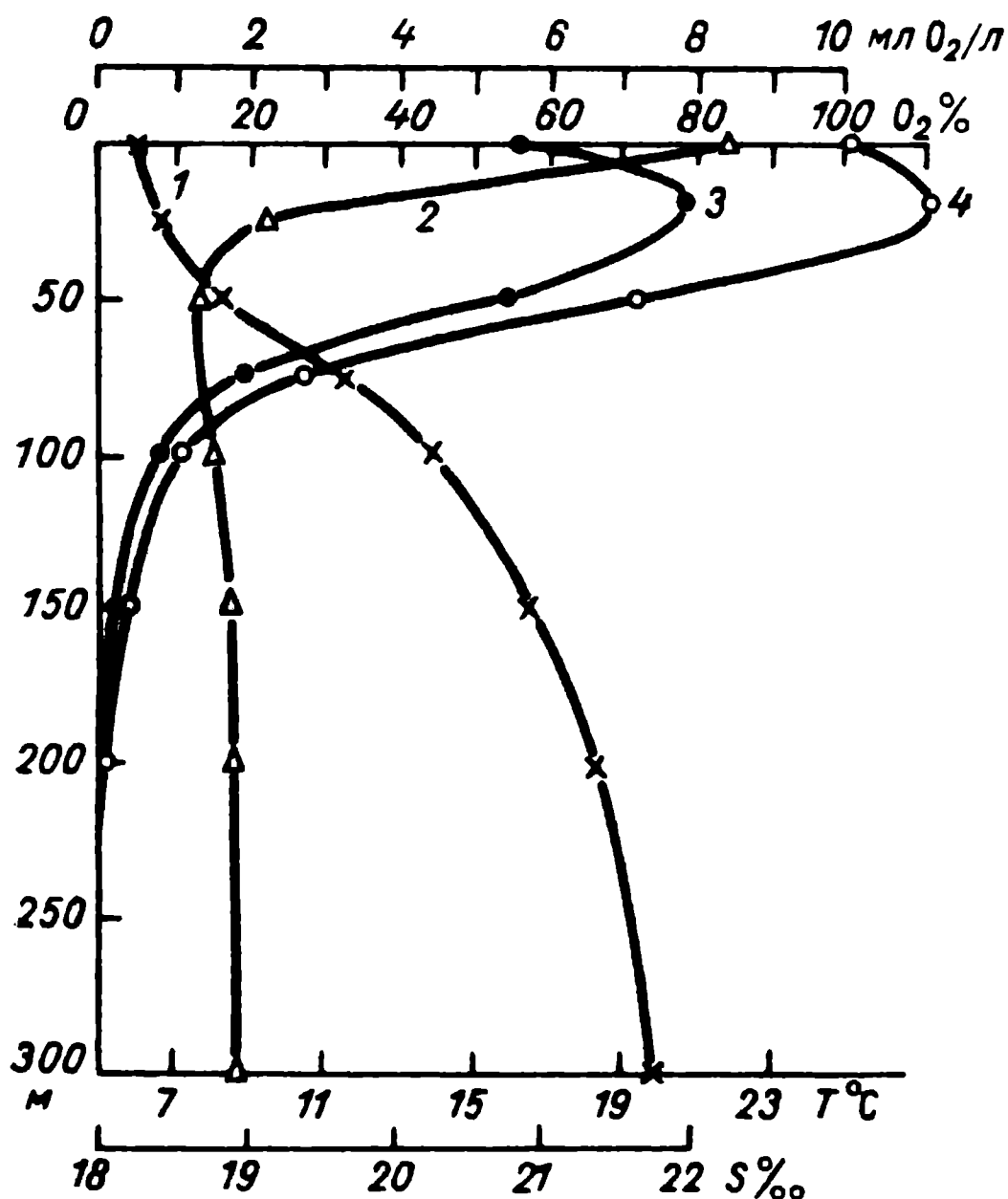


Рис 11. Среднее содержание кислорода в мл/л (3) и в процентах от полного насыщения (4), соленость (1) и температура воды (2) летом в центральной части Черного моря.

кислородного максимума. Весной он небольшой (5—10 м) и располагается между 10 и 15 м от поверхности моря; степень насыщения кислородом в нем 103—104%. Летом, в период ясно выраженного температурного расслоения, степень максимального насыщения кислорода достигает 120—140%, и этот слой располагается на глубине 20—25 м; толщина его 15—20 м. Осенью он опускается до 25—30 м, и содержание в нем кислорода несколько ниже, чем летом, но все же степень насыщения больше 100%. Зимой содержание кислорода в верхних 40—50 м практически однородно вследствие вертикальной циркуляции воды, приводящей к исчезновению температурного расслоения.

Возникновение слоя кислородного максимума в теплое время года обусловлено фотосинтетической деятельностью фитопланктона; в этот сезон имеет место не только некоторая отдача кислорода в атмосферу, но и поступление его под слой скачка

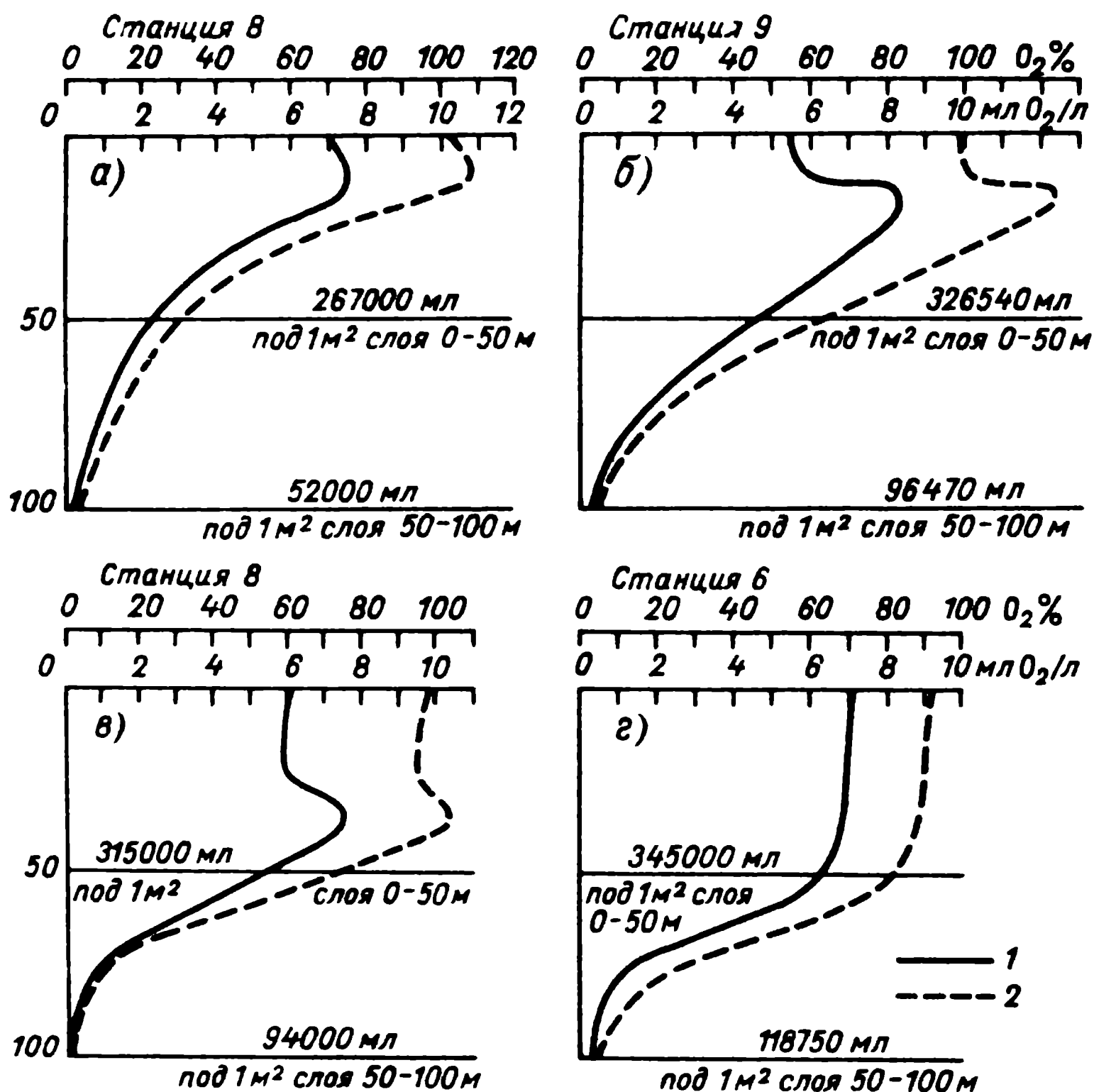


Рис. 12. Вертикальное распределение кислорода в воде Черного моря и его содержание в мл под 1 м² в слое 0—50 и 50—100 м (по Добржанской, 1959).

а — в апреле 1952 г.; б — в августе 1951 г.; в — в ноябре 1951 г.; г — в феврале 1952 г. 1 — кислород в мл/л, 2 — кислород в процентах от полного насыщения

плотности, который соответствует температурному скачку (Книпович, 1930). Большой интерес представляют приведенные на рис. 12 данные по содержанию кислорода в столбе воды от 0 до 100 м; оно непостоянно в разные сезоны года. Это обусловлено влиянием разных факторов: в верхнем 0—50-метровом слое — различием температуры воды, поступлением, частичной отдачей в атмосферу при избыточном его содержании, проникновением под слой скачка и затрат на дыхание и на окисление ОВ.

В слое 50—100 м поступающий из вышележащего слоя кислород расходуется на дыхание и на окисление ОВ, а также, возможно, и на окисление восстановленных соединений серы; интенсивность этих процессов в разные сезоны меняется. В случае нарушения слоя температурного скачка (обусловленного динамическими факторами) смещается и максимум содержания кислорода (Богданова, 1959а). А. К. Богданова считает, что образование слоя кислородного максимума в Черном море обусловлено не столько фотосинтетической деятельностью фитопланктона, сколько уменьшением вертикального обмена в устойчивом слое температурного скачка. В то же время она полагает, что кислород ниже зоны фотосинтеза в Черном море поступает из верхних слоев в процессе турбулентного перемешивания.

Очевидно, что изменение интенсивности этого процесса будет сказываться и на распределении кислорода под слоем температурного скачка, что в свою очередь будет определять и скорость окисления сероводорода. Характерно, что вертикальное распределение кислорода ниже зоны фотосинтеза хорошо согласуется с распределением солёности, что, несомненно, является следствием обмена вод зоны фотосинтеза с водами нижележащих глубин. На рис. 13 приведена средняя кривая связи между содержанием в воде растворенного кислорода и солёностью в слое 25—200 м; там же помещены и значения крайних отклонений от среднего. Такой разброс точек в основном определяется неконсервативностью кислорода, в отличие от солёности. Выше говорилось о тех негидрологических факторах, которые приводят к изменению содержания в воде кислорода. На графике ясно выделяются два участка, в которых зависимость между сопоставляемыми параметрами сильно отличается. Первый участок характерен для слоя воды солёностью от 18,00 до 19,60‰, что соответствует глубине от 0 до 60—70 м; это в открытой части моря свойственно области с циклонической системой циркуляции вод. Второй участок кривой соответствует в указанной области моря слою от 65 до 150—160 м. Как следует из рисунка, для первого участка кривой характерно быстрое нарастание солёности и быстрое уменьшение кислорода. Для обоих участков кривой составлены уравнения связи между содержанием в воде кислорода и солёностью. Весьма показательно различие вертикального распределения кислорода в областях, охваченных циклонической циркуляцией, где имеет место подъем вод, и в областях, расположенных в районе антициклонической циркуляции, где преобладает опускание вод (Книпович, 1930, 1932; Богданова, 1959а). Глубина проникновения кислорода в первом случае составляет 120—130 м и во втором ≥ 200 м; величина максимального градиента кислорода на 1 м глубины равна соответственно 0,15—0,3 и 0,09 мл/л. Содержание раст-

воренного кислорода на 50, 100 и 200 м в первом случае составляет соответственно от 2 до 3,5 и от 0,1 до 0,2 мл/л, а на 200 м кислород отсутствует. При антициклонической циркуляции, где имеет место более глубокое проникновение кислорода, его содержание достигает: на 50 м 6—6,7 мл/л, на 100 м 3—4 мл/л и на 200 м 0,5—0,7 мл/л.

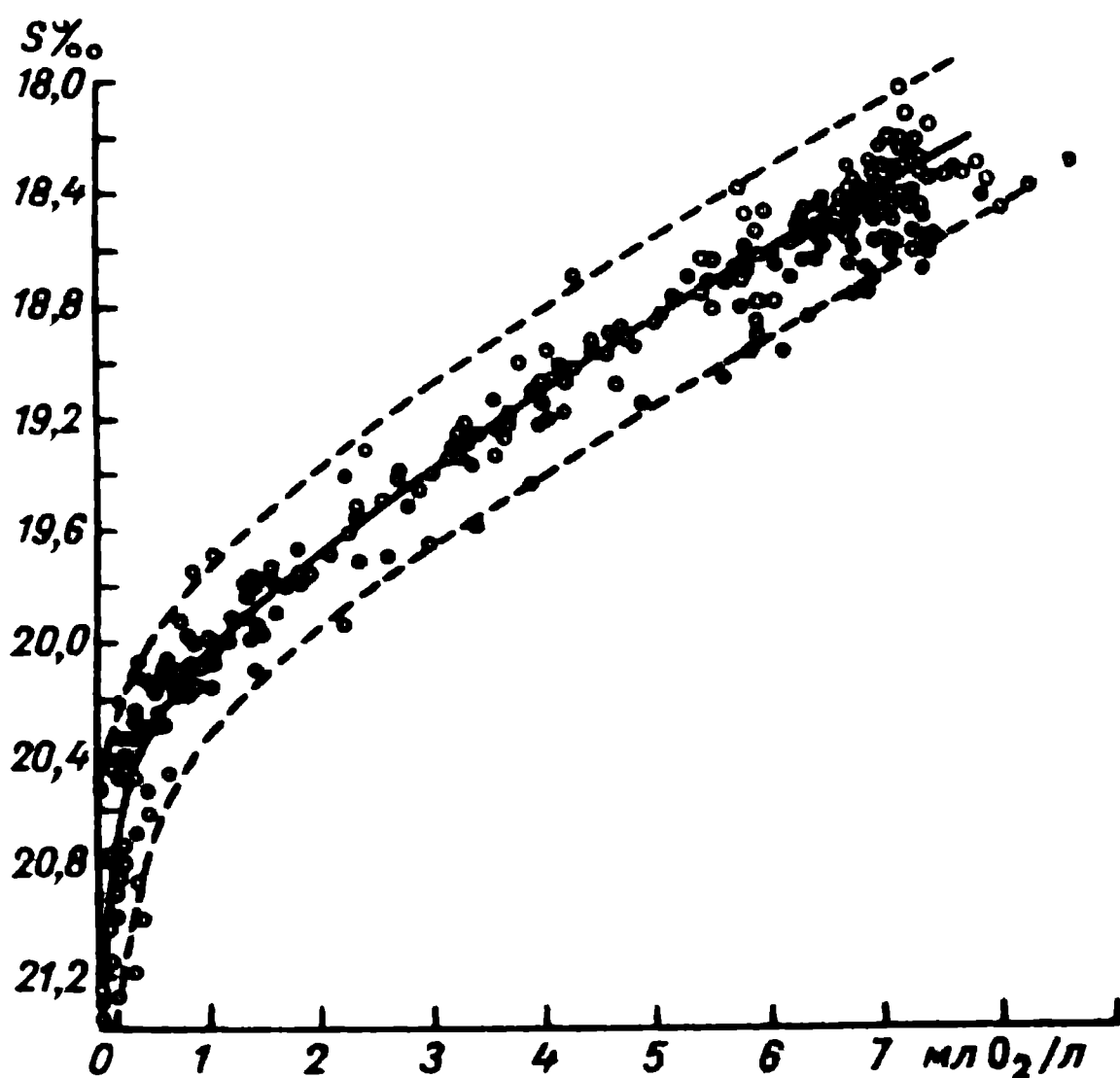


Рис. 13. Кривая связи между содержанием в воде Черного моря кислорода и соленостью (по Богдановой, 1959а).

В сентябре 1963 г. в глубоководной части моря наименьшая глубина залегания вод с содержанием кислорода, равным 1 мл/л, была отмечена в зоне подъема вод и была равна 62 м. Наибольшая глубина залегания вод с таким содержанием кислорода была равна 160 м (Гололобов и др., 1968).

При изучении пространственного распределения кислорода уже в начальный период работ на Черном море было установлено, что толщина кислородной зоны не одинакова на всей акватории моря. Она наименьшая (около 125 м) в центральных областях обеих половин моря, к периферии моря возрастает, достигая 200—225 м вблизи береговой полосы; возрастает она и на линии, разделяющей западную и восточную циркуляции вод.

Синхронные исследования Черного моря, проведенные в 1951—1956 гг. (Добржанская, 1967а и в), показали, что конфи-

гурация и пространственное распределение изооксиген подвержены в разные сезоны и годы заметным перемещениям; это, в частности, относится и к географическому положению зон подъема вод. Ниже зоны интенсивного фотосинтеза пространственное распределение изооксиген соответствует распределению солености, фосфатов и сероводорода вплоть до 300—500 м. Эта аналогия обусловлена общностью причин, определяющих их

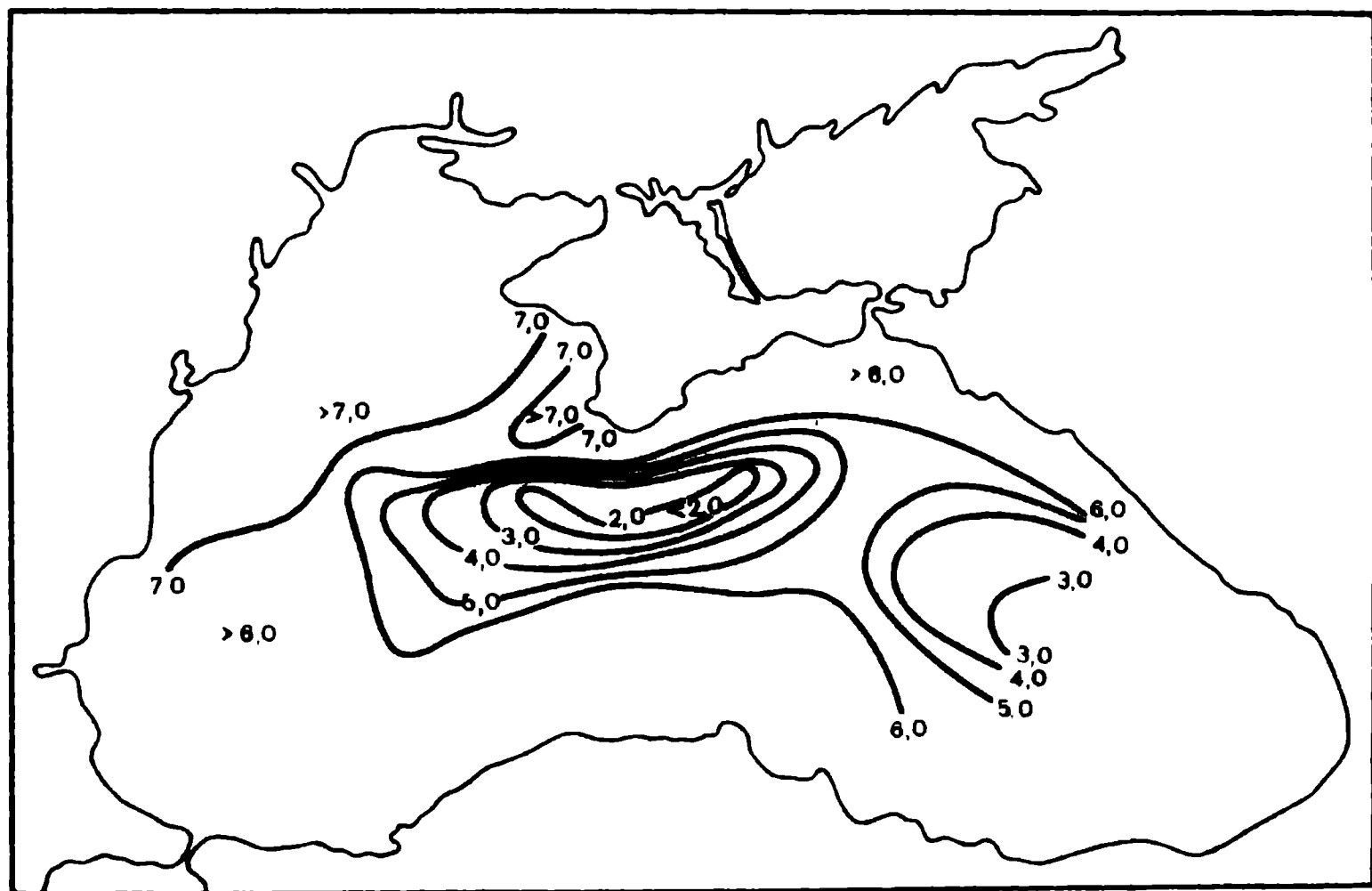


Рис. 14. Распределение кислорода (в мл/л) на горизонте 50 м в апреле 1952 г (по Добржанской, 1967а).

распределение, а именно преобладающей ролью движения (перемещения) водных масс. Для примера приведем глубины залегания изооксигены 0,5 мл/л: в районе наибольшего подъема вод она располагалась в разные сезоны на глубине от 70 до 90 м, в прибрежных районах — на глубинах более 150—200 м. На рис. 14—17 приведены данные по распределению кислорода на 50 и 150 м. Имеющиеся различия в расположении изооксиген на одинаковых глубинах в различные сезоны в свою очередь свидетельствуют о значительном обмене вод в этом слое, который граничит со слоем сосуществования кислорода и сероводорода, где происходит окисление последнего. Отсюда естественно предположить, что скорость этого процесса на одних и тех же глубинах будет различной в разные сезоны (см. главу 12).

В этом плане показательно положение изоповерхностей гидрологических и химических характеристик в юго-восточной части Черного моря, на что уже было обращено внимание в ранний

период его изучения (Филиппов, 1968). В центре этого района изоповерхности вогнуты, они имеют вид чаши, что указывает на наличие здесь антициклонического круговорота. По Я. К. Го-

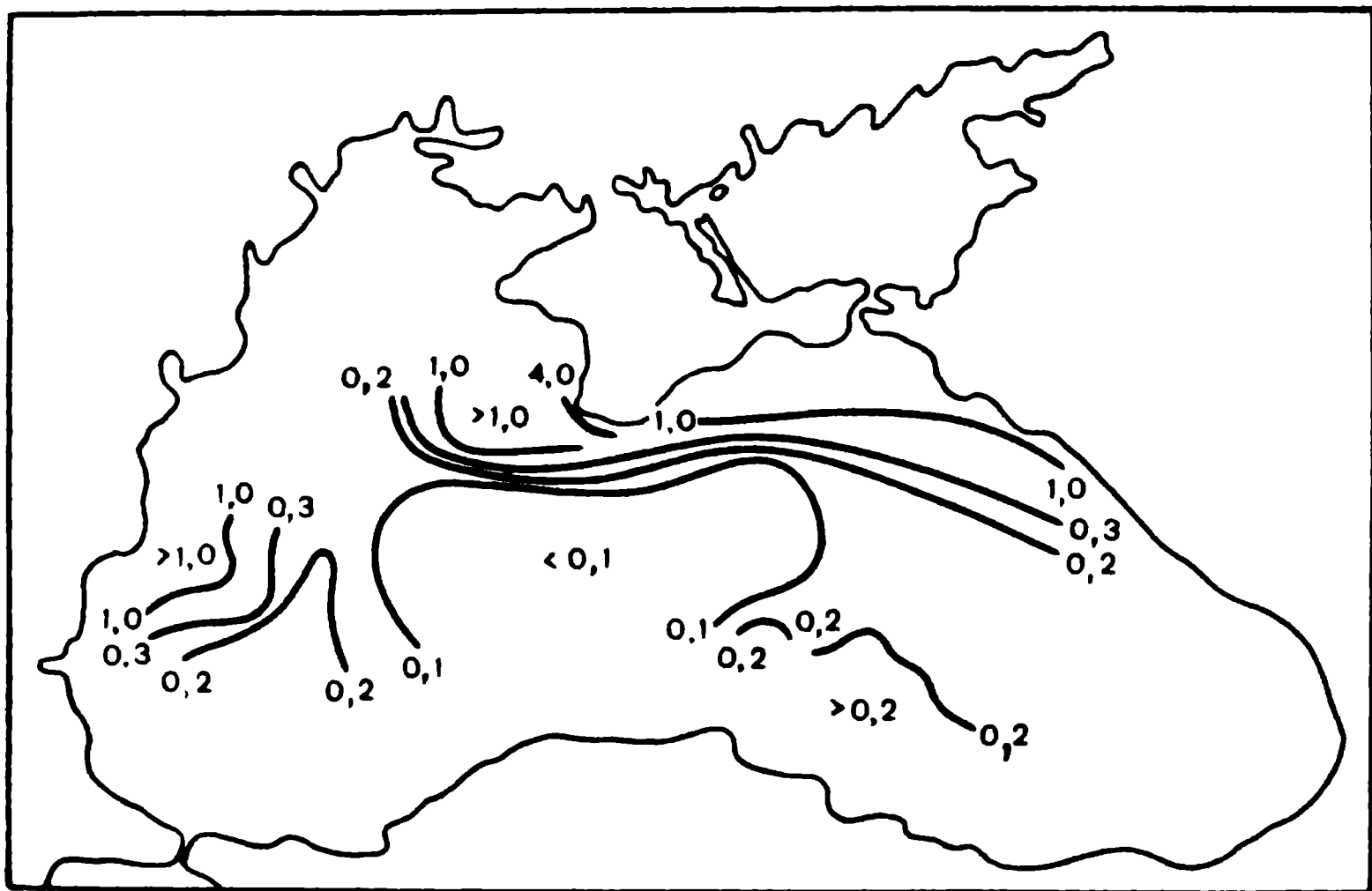


Рис. 15. Распределение кислорода (в мл/л) на горизонте 150 м в апреле 1952 г. (по Добжанской, 1967в).

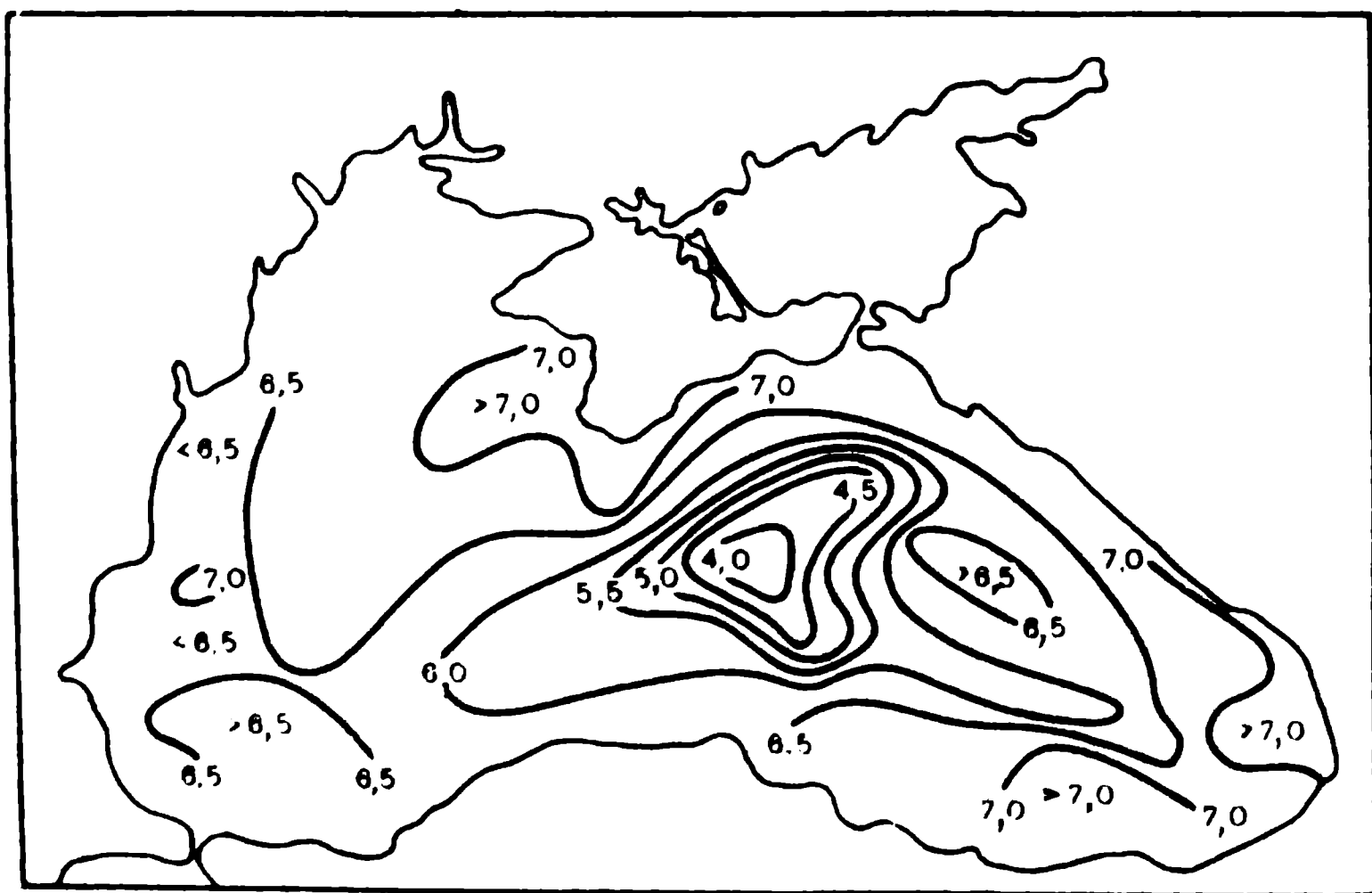


Рис. 16. Распределение кислорода (в мл/л) на горизонте 50 м в ноябре 1954 г. (по Добжанской, 1967в).

лолобову (1953), на разрезе от г. Батуми в море слой сосуществования кислорода и сероводорода расположен глубоко (до 225 м) и имеет наибольшую мощность (до 35 м). На периферии этого района слой сосуществования расположен значительно выше и имеет малую мощность (рис. 18). Это также свидетельствует о том, что указанный разрез пересекал антициклонический круговорот, гидрологические особенности которого и определили специфику расположения указанного слоя сосуществования. Проведенные исследования в этом районе Черного моря

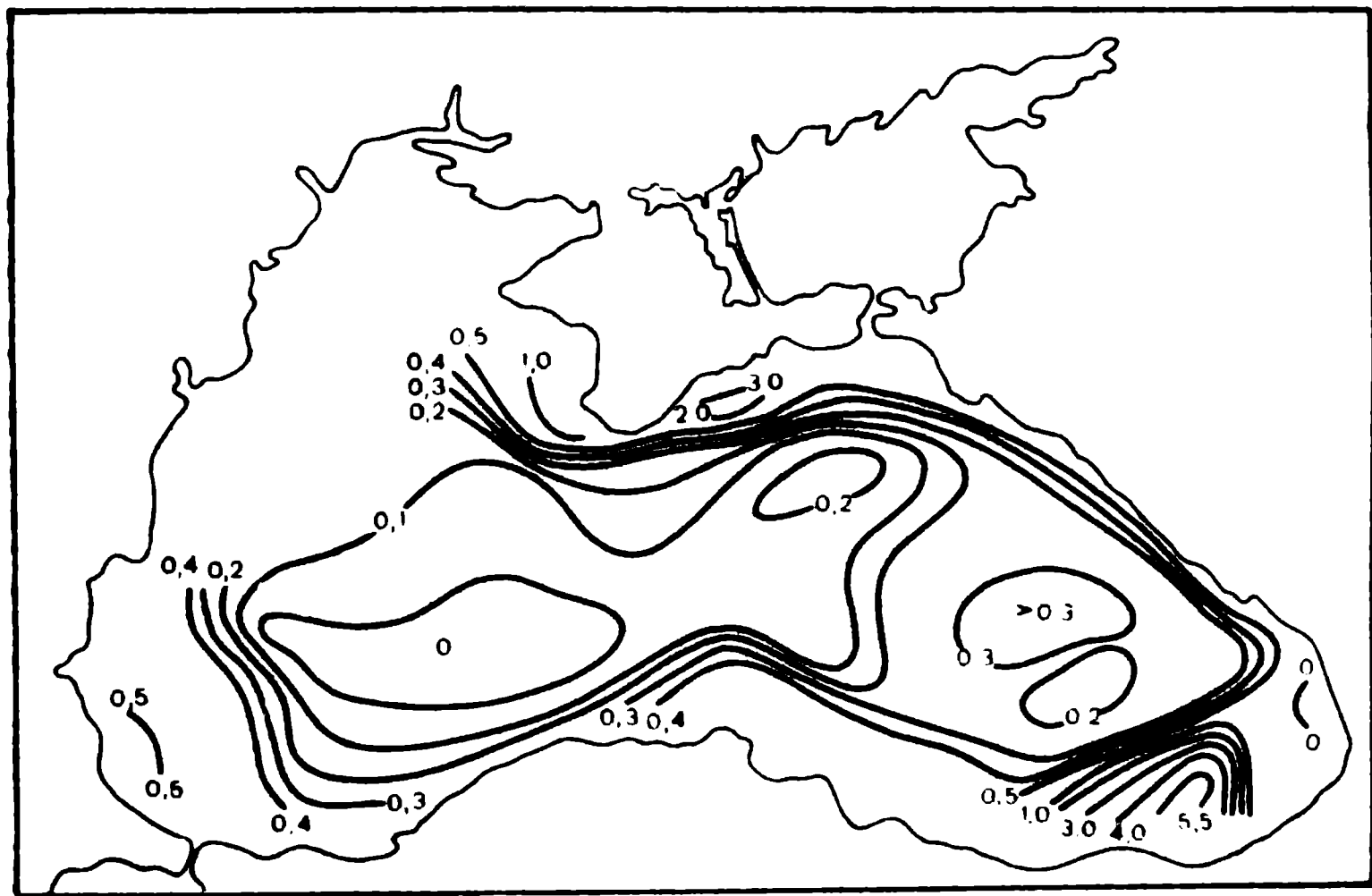


Рис. 17. Распределение кислорода (в мг/л) на горизонте 150 м в ноябре 1954 г. (по Добржанской, 1967в).

в 1962 г. (Бибик, 1964) позволили получить новые данные об особенностях распределения кислорода и некоторых других химических соединений. Оказалось, что в августе здесь существовало в относительно близком расстоянии друг от друга два больших круговорота: циклонический в северной части и антициклонический в южной части, последний был смещен на юго-запад. Кроме того, в каждом из круговоротов имела место двуслойная циркуляция противоположного характера с границей на 30–40 м. Это обусловило весьма сложное распределение здесь гидрологических и химических характеристик по вертикали изученного слоя 0–500 м (табл. 46).

Из таблицы следует, что на одних и тех же глубинах убыль содержания в воде кислорода по вертикали тем больше, чем выше соленость в каждом слое. В последнем случае имеет место подъем воды, в противоположном — опускание; это

согласуется с рассмотренными результатами прежних наблюдений. То же установлено и для вертикального распределения фосфатов (см. рис. 52 в разделе 20.2). На том же рисунке также

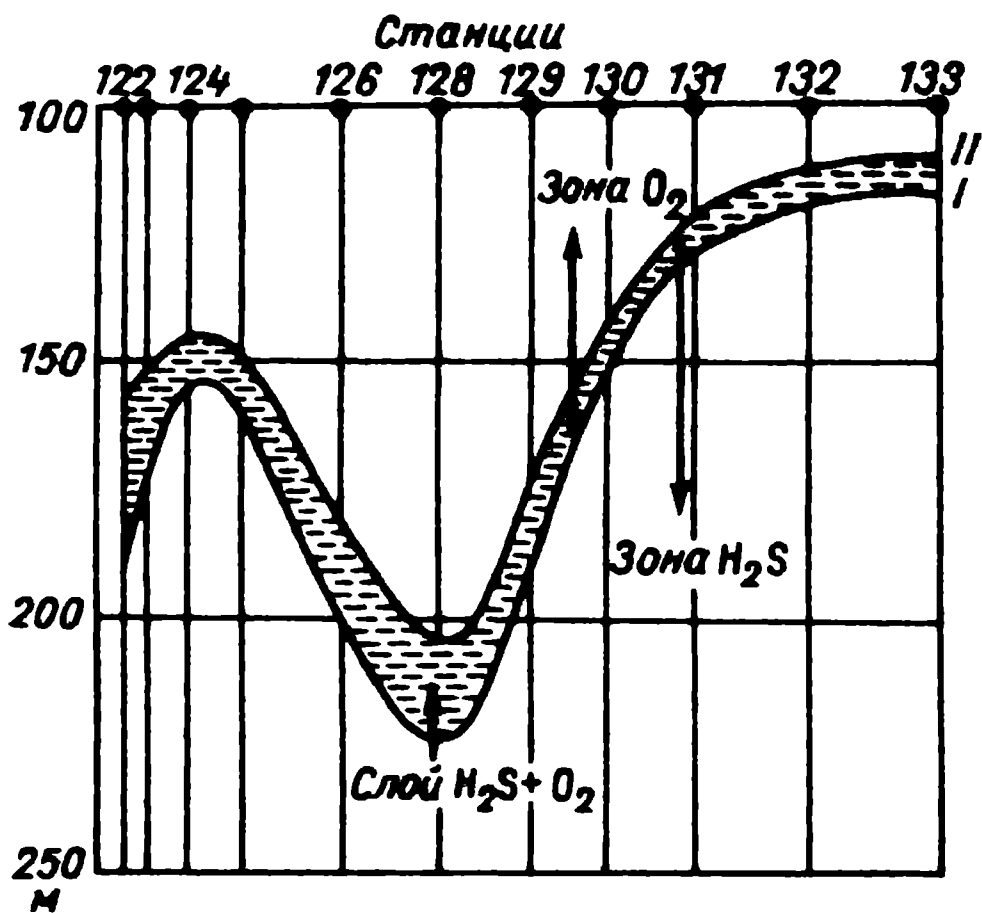


Рис. 18. Расположение слоя сосуществования кислорода и сероводорода в юго-восточной части Черного моря (по Гололобову, 1953).

Таблица 46

Вертикальное распределение солености и кислорода в центральных областях циклонического и антициклонического круговоротов в юго-восточной части Черного моря

Глубина, м	Соленость, ‰		Кислород, мл/л и %	
	круговорот			
	циклонический	антициклонический	циклонический	антициклонический
0	17,83	17,99	5,13 (97)	5,16 (97)
10	17,85	18,01	5,31 (99)	5,52 (100)
20	17,94	18,03	7,29 (119)	7,08 (107)
30	17,99	18,04	7,69 (110)	7,52 (105)
50	18,53	18,08	7,24 (97)	6,98 (95)
75	19,52	18,08	1,88 (25)	6,73 (90)
100	20,17	18,28	0,48 (7)	6,24 (83)
150	20,82	19,00	0,08 (1)	3,68 (50)
200	21,18	20,26	0	0,29 (4)
300	21,58	21,13		
500	21,94	21,62		

Примечание: Цифры в скобках — содержание кислорода в % от полного насыщения

показано распределение кислорода и циркуляции вод в обоих круговоротах юго-восточного района Черного моря на 100 м.

Влияние динамических факторов на вертикальное распределение кислорода отчетливо проявляется и на суточных станциях. Так, в октябре 1953 г. в восточной части моря глубина залегания изооксигены 2 млО₂/л за 13 ч наблюдений менялась на 8 м (Скопинцев и Губин, 1955). Еще более показательны наблюдавшиеся различия суточного изменения кислорода в октябре 1960 г. также в восточной половине моря (Скопинцев и

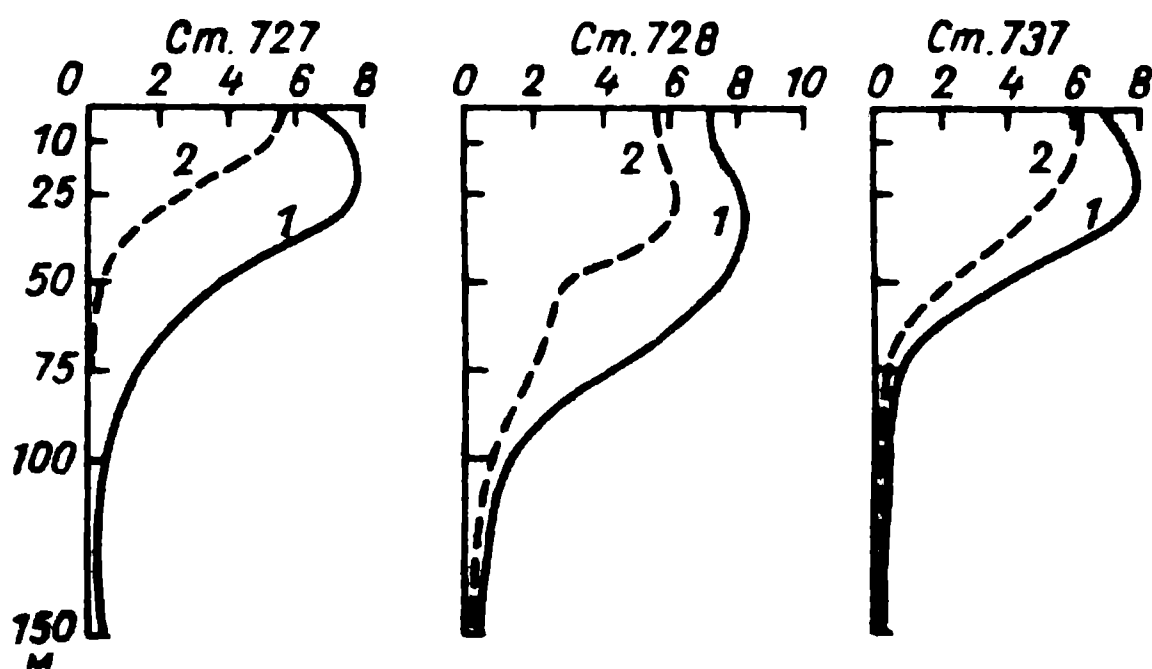


Рис. 19. Кривые вертикального распределения максимального (1) и минимального (2) содержания кислорода (в мл/л) на суточных станциях в воде восточной части Черного моря (по Скопинцеву, Ледовскому, 1963).

Ледовский, 1963). На рис. 19 приведены кривые вертикального распределения максимального и минимального содержания кислорода на трех суточных станциях. Для ст. 728 характерно относительно более высокое содержание кислорода на 50 м и особенно на 75 и 100 м по сравнению со станциями 727 и 737; в то же время максимальные и минимальные значения солености на указанных глубинах ст. 728 были ниже, чем на станциях 727 и 737. Это дает основание полагать, что на этих двух станциях происходил подъем воды, что характерно для циклонической циркуляции, а на ст. 728 воды опускались, как это наблюдается в области антициклонической циркуляции. Необходимо отметить, что ст. 737 расположена вблизи центральной части моря, а станции 727 и 728, находящиеся на том же широтном разрезе, находятся в восточной его части, причем ст. 728 расположена всего в 40 милях к юго-востоку от ст. 727.

Рассмотренные здесь особенности вертикального распределения кислорода, особенно ниже слоя активного фотосинтеза, наглядно демонстрируют существование вертикального

перемещения вод Черного моря. Как это следует и из изучения распределения ряда других компонентов химического состава вод Черного моря, вертикальное перемещение вод в этом море не ограничивается кислородной зоной.

В заключение приведем данные по примерному содержанию кислорода во всем объеме воды аэробной зоны Черного моря (см. рис. 12). Исходя из вычисленного М. А. Добржанской (1959) его содержания под 1 м² в слое 0—100 м в четыре сезона года, находим его среднее количество в этом столбе; оно равно 578 г/м² и, следовательно, 5,8 г в 1 м³. Отсюда во всем объеме аэробной зоны ($6,8 \cdot 10^4$ км³) это составит $3,9 \cdot 10^{14}$ г. А общее содержание сероводорода в анаэробной зоне Черного моря (глава 12) равно $3,6 \cdot 10^{15}$ г, т. е. на один порядок больше. Согласно расчетам Л. И. Беляева (1971), это составляет соответственно $3,6 \cdot 10^{14}$ и $3,2 \cdot 10^{15}$ г, что практически совпадает с предыдущими данными.

8.2. Азот (свободный азот)

Первое и, по-видимому, пока единственное определение свободного азота в воде Черного моря выполнено в 1924—1926 гг. (Чигирин и Данильченко, 1930). Было использовано два метода. На двух станциях азот определялся в аппарате Гемпеля газометрическим методом по остатку после поглощения двуокиси углерода и сероводорода в растворе едкой щелочи и кислорода раствором пирагаллола. На остальных станциях применялся тонометрический метод, и определение проводилось в аппарате Крюга.

Полученные результаты приведены в табл. 47.

Из табл. 47 следует, что до глубины около 200 м свободного азота в воде содержится от 97 до 100%.

На глубинах свыше 200 м его концентрация возрастает, и она превышает расчетную величину насыщения воды азотом в среднем на 0,6 мл/л. Такое пересыщение объяснено образованием азота в воде и в результате распада азотсодержащих органических веществ, и вследствие восстановительной деятельности денитрифицирующих бактерий, что и было констатировано авторами цитируемого исследования. Они также допускают возможность того, что найденный избыток азота может быть отчасти представлен метаном и водородом, образующимися при разложении ОВ в анаэробных условиях. Обращает внимание относительно малая разница степени пересыщения воды сероводородной зоны свободным азотом. Если процессы распада ОВ с образованием этого газа в основном проходили на дне, то процесс денитрификации, по-видимому, локализован в верхней

Таблица 47

Содержание свободного азота в водах Черного моря в мгN/л и в % от полного насыщения по таблице Фокса (в скобках)

Глубина, м	Ст. 149 43° 59' с. ш., 33° 42' в. д.	Ст. 151 43° 12' с. ш., 33° 41' в. д.	Ст. 691 44° 01' с. ш., 34° 27' в. д.	Ст. 696 43° 26' с. ш., 35° 26' в. д.	Ст. 704 42° 17' с. ш., 37° 31' в. д.	Ст. 711	Ст. 733 43° 00' с. ш., 39° 09' в. д.
0	10,00 (100)		12,28 (97,1)	12,31 (98,0)	12,08 (97,8)		12,37 (100,4)
100			13,63 (99,7)	13,78 (98,9)			
200				13,79 (102,1)		13,76 (101,8)	
300	13,81 (102,4)	13,82 (102,7)	13,84 (102,8)	13,79 (102,4)	13,59 (101,1)	13,76 (102,3)	
500	13,95 (103,8)	13,95 (103,8)			13,76 (102,5)		13,97 (104,0)
1000	14,07 (104,8)	14,12 (105,4)	14,02 (104,7)			13,71 (102,5)	14,11 (105,4)
1500				13,93 (104,0)	13,78 (103,1)	14,10 (105,6)	14,06 (105,4)
2000					13,82 (103,4)		13,83 (103,5)

части сероводородной зоны, куда еще могут попасть нитраты из вышележащих слоев в результате перемешивания воды. Малое различие концентрации азота по вертикали, очевидно, обусловлено циркуляцией глубинных вод, для которых, как известно, характерна небольшая устойчивость.

Большой интерес представляют данные о содержании свободного азота в других сероводородсодержащих водах. Такие исследования были проведены в водах впадины Карьяко (Карибское море), Драмс-фиорда (Норвегия) и одного залива Британской Колумбии (Канада) (Richards and Benson, 1961; Richards, 1965); определение производилось масс-спектрометрическим методом. В этих водах содержание суммы азота и аргона было больше по сравнению с растворимостью этих газов в морской воде; полагая, что аргон биологически неактивен, найденный избыток относили к азоту. Было также установлено, что соотношение концентраций изотопов азота биогенного происхождения отличалось от величины их соотношения в атмосферном азоте и в азоте, извлеченном из морской воды тех районов, где не содержится сероводород. Высказано предположение, что избыток азота в исследованных водах обусловлен и образованием его в результате разложения ОВ и вследствие денитрификации. Наличие избыточного азота и в водах, содержащих кислород, объяснено смешением вод анаэробной и аэробной зон, при котором сероводород окисляется, а свободный азот сохраняется.

8.3. Двуокись углерода (CO_2)

Непосредственное определение CO_2 в воде Черного моря по методу Крога было произведено Н. И. Чигириным (1930б). По его данным, «в верхних слоях моря до глубины около 50 м свободная углекислота находится в равновесии с ее давлением в атмосфере и, лишь немного ее превышая, заключается в пределах $3,5\text{—}5,5 \cdot 10^{-4}$ атм... Ниже 50—60 м давление CO_2 в Черном море возрастает непрерывно и очень равномерно, превышая в глубоких частях моря более чем в 10 раз давление углекислоты на поверхности моря». Применение указанного метода для сероводородной зоны могло привести к некоторому завышению полученных результатов.

С. В. Бруевич (1953) отмечает, что «в связи с обильным речным стоком Черное море, так же как Каспийское и Балтийское, являются областями отдачи свободной CO_2 в атмосферу (результатирующий процесс)».

В 1960 г. в 9-м рейсе НИС «Михаил Ломоносов» на трех разрезах был собран материал, позволивший рассчитать содержание в воде CO_2 (Скопинцев и Максимова, 1967). Расчет ее

содержания (парциального давления) производился по формуле (Harvey, 1955)

$$p \text{ CO}_2 = \text{карбонатная щелочность} \times \frac{a_{\text{H}}}{K_1' \alpha_0 \left(1 + \frac{2K_2'}{a_{\text{H}}} \right) a_{\text{H}_2\text{O}}} \text{ атм.}$$

Здесь $p \text{ CO}_2$ — парциальное давление CO_2 в атм; a_{H} — активность водородных ионов, принимаемая равной концентрации $[\text{H}^+]$; K_1' и K_2' — первая и вторая кажущиеся константы диссоциации угольной кислоты; α_0 — растворимость CO_2 в дистиллированной воде при давлении 1 атм и данной температуре, выраженная в молях на 1 л; $a_{\text{H}_2\text{O}}$ — активность воды.

Вычисление парциального давления CO_2 по данной формуле весьма трудоемко; для облегчения пользуются или соответствующими номограммами (Чигирин, 1956), или рассчитывают при помощи таблиц, в которых приведены числовые значения фактора, т. е. второго члена вышеприведенной формулы применительно к различным хлорностям, температуре и рН морской воды. Путем умножения значений карбонатной щелочности на соответствующую величину фактора находят $p \text{ CO}_2$. Однако названные номограммы и таблицы применимы только для морских вод с хлорностью выше 13—15‰. Поэтому были произведены расчеты величин данного фактора применительно к солености вод Черного моря; заново были рассчитаны необходимые значения кажущихся констант диссоциации угольной кислоты K_1' и K_2' по новым величинам термодинамических констант ее диссоциации (K_1 и K_2). При температуре 9°С и $\text{Cl} = 12\text{‰}$ $pK_1' = 6,17$ и $K_1' = 0,68 \cdot 10^{-6}$, а $pK_2' = 9,33$ и $K_2' = 0,47 \cdot 10^{-9}$. В результате были составлены соответствующие таблицы (Скопинцев и Максимова, 1970), при помощи которых и вычислено парциальное давление CO_2 по вышеприведенной формуле; значения карбонатной щелочности получены путем вычитания боратной и гидросульфидной щелочности из общей. Распределение величин $p \text{ CO}_2$ в Черном море иллюстрируется табл. 48 и рис. 20—22.

В поверхностном слое на всех станциях указанного рейса НИС «Михаил Ломоносов» $p \text{ CO}_2$ составляло от $2,9 \times 10^{-4}$ до $3,9 \cdot 10^{-4}$ атм, что соответствует наименьшим значениям, полученным Н. И. Чигириным. С глубиной $p \text{ CO}_2$ возрастает, а на 2000 м почти в 8 раз превышает $p \text{ CO}_2$ в поверхностном слое. Содержание CO_2 возрастает от $1,7 \cdot 10^{-5}$ до 13×10^{-5} моль/л; на глубинах > 1000 м содержание CO_2 примерно в 2 раза превышает содержание свободного H_2S в моль/л.

На всех разрезах изолинии $p \text{ CO}_2$ сгущены в поверхностном слое и располагаются почти горизонтально, поднимаясь по мере

Таблица 48

Величины парциального давления ($p\text{CO}_2$) и концентрация CO_2 в воде Черного моря на ст. 722

Глубина, м	$p\text{CO}_2 \cdot 10^{-1}$ атм	$\text{CO}_2 \cdot 10^{-5}$ моль/л	Глубина, м	$p\text{CO}_2 \cdot 10^{-1}$ атм	$\text{CO}_2 \cdot 10^{-5}$ моль/л
0	3,3	1,7	151	11,8	5,9
5	3,3	1,7	202	12,5	6,2
10	3,3	1,7	304	14,0	7,0
25	3,3	1,7	507	13,8	6,9
35	3,6	1,9	761	16,9	8,5
50	4,6	2,4	1014	15,7	7,8
61	6,0	3,2	1523	20,3	10,2
76	8,6	4,6	1777	21,0	10,5
101	11,6	5,8	2000	25,8	12,9

приближения к берегам; ниже 100 м вертикальные градиенты значительно меньше и ход изолиний $p\text{CO}_2$ в толще вод приобретает более сложный характер. На разрезе Черного моря по 34-му

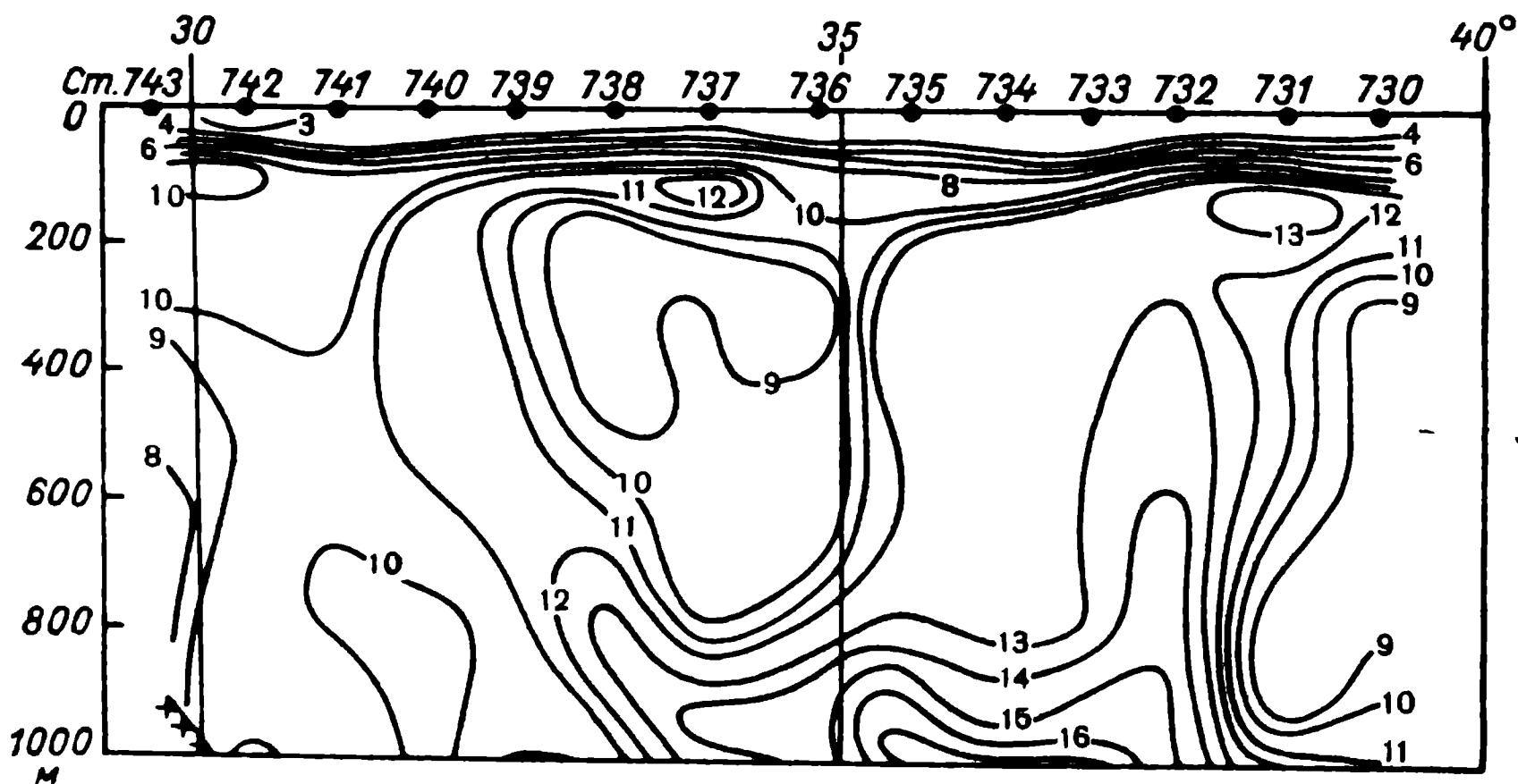


Рис. 20. Содержание двуокиси углерода ($\times 10^{-1}$ атм) на широтном разрезе по параллели 43° 30' с. в октябре 1960 г. (Скопинцев и Максимова, 1970).

меридиану изолинии $p\text{CO}_2$ прогибаются в центральной части моря и поднимаются к Крымскому и Анатолийскому побережью; на других разрезах в области интенсивного вертикального перемещения вод изолинии $p\text{CO}_2$ значительно отклоняются от горизонтального положения. Такое своеобразие расположения изолинии $p\text{CO}_2$, очевидно, обусловлено наблюдавшейся антициклонической системой циркуляции вод (см. раздел 12.1).

Расчетные данные по содержанию CO_2 на разрезе от мыса Херсонес до пролива Босфор и на 50-мильном разрезе от Ялты приведены в табл. 49 (Назаренко, 1968).

В прибрежных водах Крыма $p\text{CO}_2$ большую часть года ниже, чем в атмосфере, и лишь летом оно несколько выше.

В Атлантическом океане в поверхностном слое $p\text{CO}_2$ чаще всего составляет $3,0 \cdot 10^{-4}$ атм, а в глубинных водах (3000—4000 м) — $(3,5 \div 5,0) \cdot 10^{-4}$ атм (Wattenberg, 1933).

Столь значительное повышение содержания CO_2 в глубинных водах Черного моря обусловлено относительно большим поступлением ОВ на его дно и замедленным водообменом.

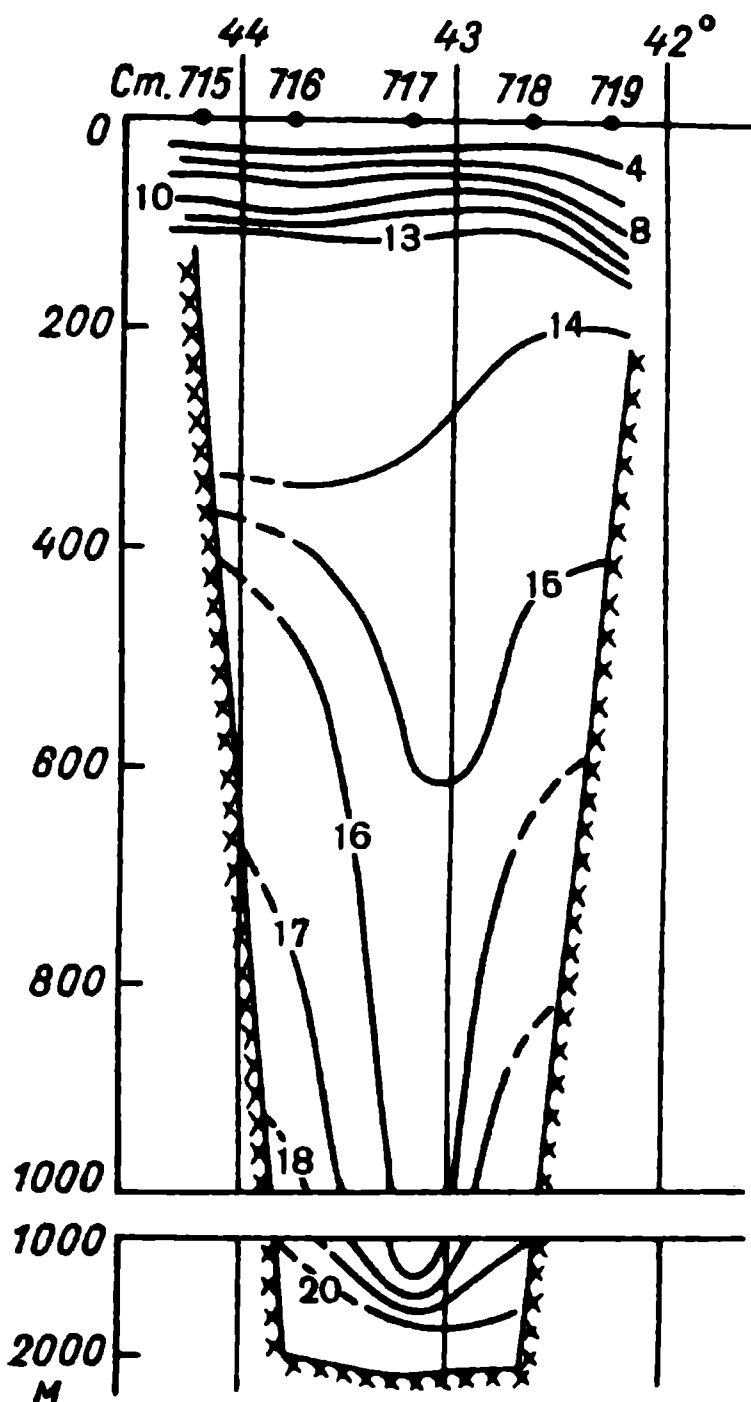


Рис. 21. Содержание двуокиси углерода ($\times 10^{-4}$ атм) в воде Черного моря по 34-му меридиану в октябре 1960 г. (Скопинцев и Максимова, 1970).

Таблица 49

Средние величины парциального давления и концентрации CO_2 в поверхностной воде центральной части Черного моря в 1964—1966 гг.

Дата	Температура воды, °C	Сила	pH	Щелочность, мг-экв/л	$p\text{CO}_2 \cdot 10^{-4}$ атм	$\text{CO}_2 \cdot 10^{-4}$ моль/л
1966 г., май	13,3	10,09	8,39	3,68	3,38	1,50
1965 г., май	11,4	10,12	8,45	3,23	2,47	1,27
1964 г., август	22,8	10,22	8,28	3,30	4,41	1,49
1965 г., август	17,5	10,09	8,26	3,18	4,33	1,7
1965 г., февраль	7,1	10,31	8,39	3,14	2,72	1,48

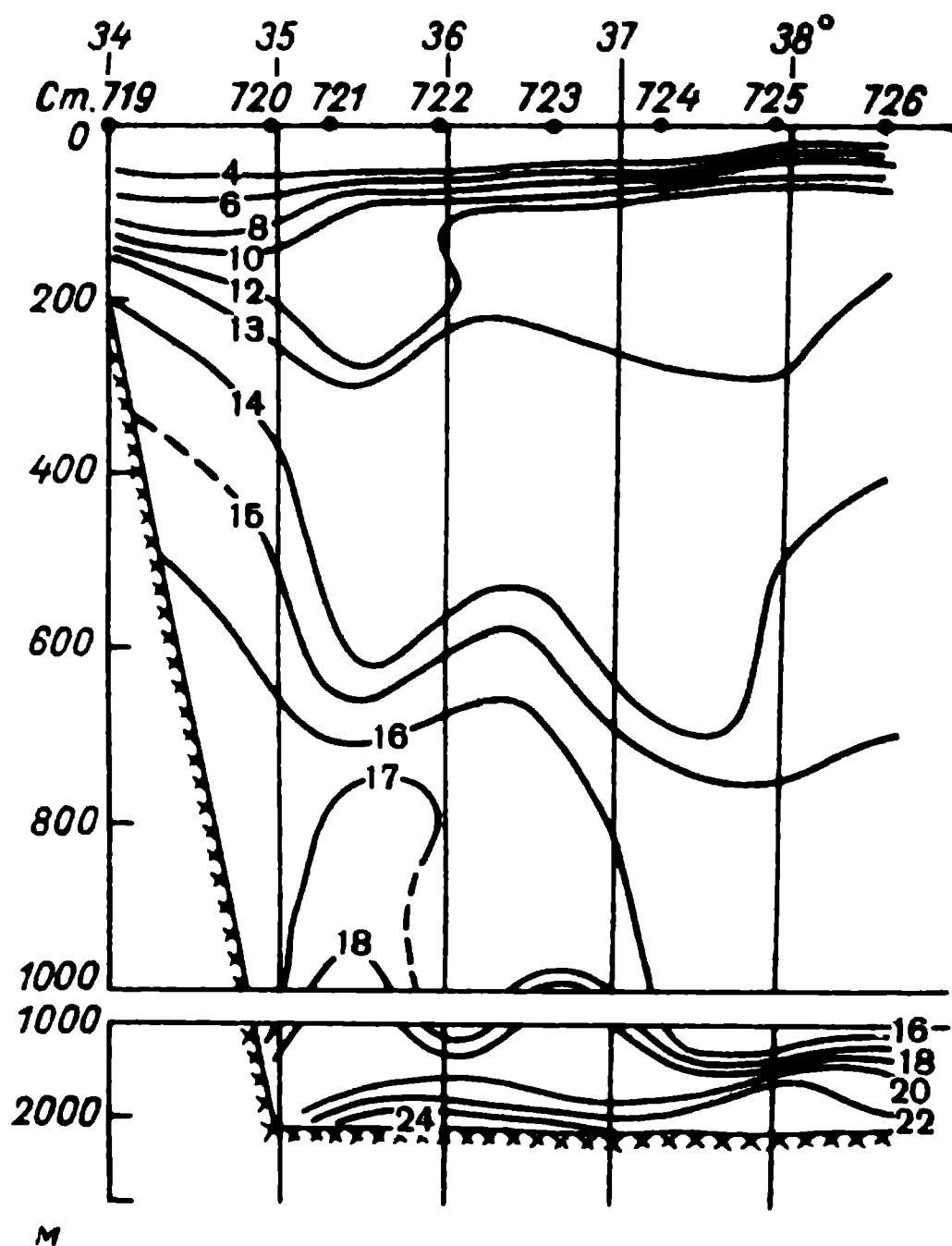


Рис. 22. Содержание двуокиси углерода ($\times 10^{-4}$ ат.м) на разрезе м. Инеболу — г. Сочи в октябре 1960 г. (Скопинцев и Максимова, 1970).

8.4. Метан

Данные по содержанию метана в воде Черного моря мало-численны. Ориентировочное определение метана (а также водорода и суммы углеводородов) было проведено Ю. И. Сорокиным в одной пробе глубинной воды (личное сообщение). Газы были выделены из 5 л воды путем ее кипячения в вакууме; десорбированный газ в объеме 80 мл сохранялся над подкисленным раствором хлористого натрия. Определение проводилось газохроматографическим методом; результаты определения: метан — 0,1—0,2%, водород — 0,07%, низшие углеводороды — следы. В расчете на 1 л содержание метана равно 0,017 мг.

Согласно Аткинсону и Ричардсу (Atkinson and Richards, 1967), содержание метана в пробах воды Черного моря, взятых в сентябре 1964 г и хранившихся до анализа в течение 9 месяцев, возрастало с глубиной, как это характерно и для сульфидов (за исключением пробы с 500 м). Для извлечения метана

из воды применялся метод высоковакуумной экстракции; определение проводилось газохроматографическим методом. Максимальная концентрация на глубине около 1500 м ≈ 160 мкг/л. Примерно такое же максимальное количество метана было найдено в глубинной (с 1300 м) пробе воды из впадины Карьяко и до 70 мкмоль/л — в озере-фиорде Нитинет на глубине около 120 м. И в этих случаях распределение в воде метана по вертикали идет параллельно распределению сероводорода.

На основании проведенных расчетов цитированные исследователи полагают, что метан образуется в анаэробных условиях в результате процессов брожения (ферментативного распада) углеводов и жирных кислот. Скорость образования метана значительно меньше скорости образования сероводорода.

Рассмотренные здесь результаты определения метана в воде Черного моря дают основание полагать, что данные Н. И. Чигирина и Л. Т. Данильченко (1930) по содержанию свободного азота в воде этого моря отвечают действительности.

Таким образом, содержание и вертикальное распределение в воде Черного моря кислорода, свободного азота, двуокиси углерода отличаются от наблюдаемых в водах океанов и других морей. Эти особенности, как и наличие в воде Черного моря метана и сероводорода, характерны для данного моря.

Глава 9

КОЭФФИЦИЕНТЫ АКТИВНОСТИ

Ввиду отсутствия данных по коэффициентам активности (γ) для большинства ионов морской воды с хлорностью 10—12‰ (соответствующей хлорности воды Черного моря) нами произведены соответствующие расчеты. Для контроля они выполнены: а) по средним значениям коэффициентов активности отдельных ионов, сведенным в книге В. Латимера (1954) и б) по варианту формулы Дебая—Гюккеля, предложенному В. М. Левченко (1967).

В первом случае с кривых связи между коэффициентами активности бинарных солей-электролитов (состоящих из одновалентных, двухвалентных и трехвалентных ионов) и ионной силой раствора были сняты значения γ , соответствующие ионной силе μ черноморской воды. Для оценки получаемых данных

аналогичная работа была проведена и для океанской воды. Ионная сила морской воды вычислена по формуле

$$\mu = 0,036 \text{ Cl } \text{‰}$$

и для растворов солей по формуле

$$\mu = \frac{Z_+^2 m_+ + Z_-^2 m_-}{2},$$

где Z — заряд иона и m — молярность раствора. По средним величинам μ бинарных электролитов были вычислены значения коэффициентов активности ионов.

При расчете γ по формуле Дебая—Гюккеля в варианте В. М. Левченко

$$\lg \gamma_i = - \frac{AZ^2 \sqrt{\mu}}{1 + B \sqrt{\mu}} + C\mu,$$

где величина A (зависящая от температуры) при 20°С равна 0,502 и $B = 0,232a \cdot 10^8$ (a — средний радиус ионной зоны данного электролита). Фактор C во втором члене уравнения зависит только от природы присутствующих в растворе ионов. Согласно В. М. Левченко, для бинарных одно-, двух- и трехвалентных электролитов фактор C при 20°С равен соответственно 0,029; 0,116; 0,261. Вычисленные им значения коэффициентов активности растворов хлористого калия с ионной силой от 0,032 до 2,0, сульфата кальция в растворе хлористого натрия с ионной силой от 0,061 до 5,1 и других электролитов практически совпали с величинами, определенными экспериментально (по растворимости).

Вышеприведенные величины фактора C были использованы в наших расчетах; для упрощения величина A принята равной 0,50 (среднее в пределах температур от 10 до 25°С). Величина фактора B , согласно допущениям, принятым И. Кольтгофом и В. Стенгером (1950), равна 1,0.

Результаты приведены в табл. 50.

Из табл. 50 следует, что средние коэффициенты активности, вычисленные двумя способами, практически одинаковы; для морской воды хлорностью 19‰ они находятся в пределах тех величин, которыми пользовались Краускопф (Krauskopf, 1956) и Силлен (Sillen, 1961).

В настоящее время имеются данные по коэффициентам активности отдельных ионов, полученные на основании измерений, проведенных в морской воде хлорностью 19‰ (Garrels and Thompson, 1962; Platford, 1965a, b; Platford and Dafoe, 1965; Pytkowicz, Duedall, Connors, 1966; Thompson and Ross, 1966). Из сопоставления этих данных (Скопинцев, 1973б) с приведенными в табл. 50 следует, что вычисленные коэффициенты γ_{Na^+}

Таблица 50

Средние коэффициенты активности одновалентных (γ_1), двухвалентных (γ_2) и трехвалентных (γ_3) ионов в растворах электролитов с ионной силой, соответствующей морской воде хлорностью 10, 12 и 19‰

Морская вода			Коэффициент активности					
Cl ^o /‰	S ^o /‰	ионная сила μ	γ_1		γ_2		γ_3	
			а	б	а	б	а	б
10	18,08	0,36	0,70	0,67	0,20	0,20	—	0,03
12	21,69	0,43	0,69	0,65	0,18	0,18	—	0,02
19	34,03	0,68	0,68	0,62	0,15	0,15	—	0,01

Примечание. а — рассчитано по соответствующим данным, приведенным в книге В. Латимера; б — рассчитано по варианту формулы Дебая — Гюккеля.

и γ_{K^+} мало отличаются от измеренных величин. Результаты расчетов $\gamma_{Ca^{2+}}$ и $\gamma_{Mg^{2+}}$ также близки к измеренным с некоторой тенденцией к повышению у последних, составляя соответственно 0,22—0,25 и 0,17. Измеренные величины $\gamma_{HCO_3^-}$, $\gamma_{SO_4^{2-}}$ и особенно $\gamma_{CO_3^{2-}}$ ниже расчетных, они составляют соответственно 0,550—0,561; 0,115 и 0,024.

Установленные для океанской воды более низкие коэффициенты активности ионов серной и угольной кислот (по сравнению с другими ионами той же валентности) обусловлены большей склонностью этих ионов ассоциироваться и образовывать ионные пары и комплексы с другими ионами морской воды. В результате их активность снижается не только за счет характерного для всех ионов электростатического взаимодействия (Kester and Pytkowicz, 1969).

В табл. 51 приведены данные, иллюстрирующие способность ионов морской воды к ассоциации (составлено по Garrels and Thompson, 1962; Thompson and Ross, 1966; Kester and Pytkowicz, 1968, 1969).

Таблица 51

Содержание неассоциированных (свободных) ионов в морской воде хлорностью 19‰ при 25° С (в ‰ от общего содержания иона)

Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻
97 -99	99	84 -91	87—90	39—54	69	9

Рассмотренные особенности состояния некоторых ионов в океанской воде, несомненно, должны проявляться и в черноморской воде, солевой состав которой почти такой же.

Практическое сходство приведенных в табл. 50 расчетных величин коэффициентов активности ионов щелочных металлов и близость таковых у ионов щелочноземельных металлов в океанской воде с соответствующими измеренными величинами дает основание говорить о достаточной реальности приведенных в этой же таблице вычисленных средних значений коэффициентов активности этих ионов в воде Черного моря. Полагаем, что в данном случае при расчетах можно пользоваться следующими величинами коэффициентов активности: для щелочных металлов 0,68, для кальция $\approx 0,25$, для магния 0,19, для Cl^- 0,68 и для $\text{SO}_4^{2-} \approx 0,15$.

Что касается ионов таких слабых кислот, как угольная, сероводородная и фосфорная, то для них возможен более обоснованный расчет коэффициентов активности их ионов. Для угольной кислоты они рассчитаны по формуле (Sverdrup et al., 1946)

$$\gamma_{\text{HCO}_3^-} = \frac{K_1}{K'_1} \gamma_{\text{H}_2\text{CO}_3} \quad \text{и} \quad \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{K_2}{K'_2} \gamma_{\text{HCO}_3^-}.$$

В этих уравнениях $\gamma_{\text{H}_2\text{CO}_3}$, $\gamma_{\text{HCO}_3^-}$ и $\gamma_{\text{CO}_3^{2-}}$ — коэффициенты активности недиссоциированной угольной кислоты и ее ионов; K_1 и K_2 , K'_1 и K'_2 — первая и вторая термодинамические и кажущиеся константы диссоциации угольной кислоты. Первая термодинамическая константа диссоциации угольной кислоты рассчитана по П. А. Крюкову, С. С. Заводнову, В. Э. Горемыкину (1961), С. С. Заводнову (1965) и Харнеду и Дэвису (Harned and Davis, 1943); вторая термодинамическая константа — по Харнеду и Шульцу (Harned and Sholes, 1941). Кажущиеся константы диссоциации H_2CO_3 вычислены по формулам, предложенным для морской воды Бухом и др. (Buch et al., 1932) и Бухом (Buch, 1951). Более подробно расчеты описаны в отдельных статьях (Скопинцев и Максимова, 1970; Скопинцев, 1973б). В табл. 52 приведены результаты этих расчетов; влияние гидростатического давления не учтено.

Аналогично расчетам для угольной кислоты коэффициенты активности сероводородной кислоты рассчитывались по уравнениям

$$\gamma_{\text{HS}^-} = \frac{K_1}{K'_1} \gamma_{\text{H}_2\text{S}} \quad \text{и} \quad \gamma_{\text{S}^{2-}} = \frac{K_2}{K'_2} \gamma_{\text{HS}^-}.$$

Данные по растворимости сероводородной кислоты в воде приведены в работе В. М. Левченко (1967).

Таблица 52

Константы диссоциации угольной кислоты и коэффициенты активности ионов HCO_3^- и CO_3^{2-} в черноморской воде

$\text{Cl}^\circ, \text{‰}$	Температура воды, $^\circ\text{C}$	$K_1 \cdot 10^{-7}$	$K_1' \cdot 10^{-7}$	$K_2 \cdot 10^{-10}$	$K_2' \cdot 10^{-10}$	$\gamma_{\text{HCO}_3^-}$	$\gamma_{\text{CO}_3^{2-}}$
0	0	0,26		0,24			
	9	0,34		0,31			
	20	0,41		0,42			
10	0		0,51		0,30	0,55	0,044
	9		0,65		0,40	0,56	0,044
	20		0,79		0,53	0,56	0,045
12	0		0,53		0,35	0,54	0,038
	9		0,68		0,47	0,55	0,038
	20		0,83		0,62	0,55	0,038

Согласно опубликованным данным (Головин, 1959; Заводнов, 1965; Карпов, Кашин, Пампура, 1968), значения первой термодинамической константы диссоциации (K_1) сероводородной кислоты, определенные разными авторами, различаются сравнительно немного: ее отрицательный логарифм pK_1 составляет от 7,24 до 6,48 (при температуре 18, 20 и 25°C). А величины второй термодинамической константы диссоциации (K_2) сероводородной кислоты, определенные разными исследователями после 40-х годов, колеблются в широких пределах: pK_2 при указанных выше температурах составляет от 12,30 до 14,00.

Здесь использованы следующие значения термодинамических констант диссоциации сероводородной кислоты. Для первой термодинамической константы диссоциации $pK_1 = 6,87$ (при 20°C); зависимость этой величины от температуры (Головин, 1959) описывается уравнением $K_1 = (0,063t + 0,02) \cdot 10^{-7}$. Для второй термодинамической константы диссоциации сероводородной кислоты принята величина, установленная С. С. Заводновым и П. А. Крюковым (1960): $pK_2 = 12,93$ (при 20°C); зависимость от температуры описывается уравнением $pK_2 = 12,93 - 0,016(t - 20^\circ\text{C})$. Величина первой кажущейся константы диссоциации сероводородной кислоты, согласно П. А. Крюкову (1948), может быть вычислена по уравнению $pK_1' = 6,87 - 0,4 \sqrt{\mu}$ (при 20°C); температурная поправка устанавливается по приведенному выше уравнению для K_1 . Величина второй кажущейся константы диссоциации сероводородной кислоты рассчитывается по уравнению: $pK_2' = 12,93 - 1,5 \sqrt{\mu} - 0,016(t - 20^\circ\text{C})$ (Заводнов и Крюков, 1960; Заводнов, 1965). Следует иметь в виду, что эти зависимо-

сти установлены только для растворов сульфидов разной ионной силы. Применительно к хлорности вод сероводородной зоны Черного моря (11,6—12,3‰) и ее температуре ($\approx 9^\circ\text{C}$) кажущиеся константы диссоциации сероводородной кислоты и коэффициенты активности HS^- и S^{2-} составляют: а) $K'_1 = 1,10 \cdot 10^{-7}$ и $\gamma_{\text{HS}^-} = 0,58$; б) $K'_2 = 0,76 \cdot 10^{-12}$ и $\gamma_{\text{S}^{2-}} = 0,06$. При 20°C и $\text{Cl} \text{‰} \approx 12 \text{‰}$: а) $K'_1 = 2,4 \cdot 10^{-7}$ и $\gamma_{\text{HS}^-} = 0,57$; б) $K'_2 = 1,2 \cdot 10^{-12}$ и $\gamma_{\text{S}^{2-}} = 0,06$.

Согласно И. И. Волкову (1962), вычисленные значения γ_{HS^-} при хлорности 10 и 12‰ близки: 0,56 и 0,53.

Справедливо предположить, что анионы сероводородной кислоты (как и угольной) значительно ассоциируются с другими ионами морской воды; в таком случае истинные значения коэффициентов активности анионов этой кислоты должны быть меньше рассчитанных выше.

Коэффициенты активности ионов фосфорной кислоты в черноморской воде также рассчитаны нами по уравнениям связи этих коэффициентов с константами диссоциации фосфорной кислоты (Sendroy and Hastings, 1926—1927):

$$\gamma_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} = \frac{K_1}{K'_1} \gamma_{\text{H}_3\text{PO}_4}; \quad \gamma_{\text{HPO}_4^{2-}} = \frac{K_2}{K'_2} \gamma_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}; \quad \gamma_{\text{PO}_4^{3-}} = \frac{K_3}{K'_3} \gamma_{\text{HPO}_4^{2-}}.$$

Сендрой и Хастингс на основании экспериментальных исследований, выполненных при 38°C на растворах хлористого натрия разной концентрации (вплоть до раствора с ионной силой $\approx 0,2$), вычислили величины трех кажущихся констант диссоциации фосфорной кислоты и значения кажущейся величины произведения растворимости ($\text{ПР}'$) трикальциевого фосфата. Отрицательные логарифмы этих значений таковы.

$$pK'_1 = 2,11 - 0,5 \sqrt{\mu}; \quad pK'_2 = 7,15 - 1,25 \sqrt{\mu};$$

$$pK'_3 = 12,66 - 2,25 \sqrt{\mu}; \quad p\text{ПР}'_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} = 30,95 - \frac{17,40 \sqrt{\mu}}{1 + 1,48 \sqrt{\mu}}.$$

Считая возможным применить эти уравнения к воде солоно-стью 34,4‰, Диец и др. рассчитали степень насыщенности тихоокеанской воды фосфат-ионом (Dietz et al., 1942). С этой же целью Ричардс и др. (Richards et al., 1965) произвели соответствующие расчеты для воды сероводородсодержащего озера-фиорда Нитинет применительно к температуре воды 10°C . Ими использовались уравнения связи констант диссоциации фосфорной кислоты с ионной силой, близкие к приведенным выше:

$$pK'_1 = 2,09 - 0,5 \sqrt{\mu}; \quad pK'_2 = 7,25 - 1,25 \sqrt{\mu};$$

$$pK'_3 = 12,67 - 2,25 \sqrt{\mu}.$$

В 1967 г. Кестер и Питкович (Kester and Pytkowicz, 1967) опубликовали результаты выполненного ими экспериментального определения кажущихся констант диссоциации фосфорной кислоты в искусственной морской воде соленостью от 29 до 37‰ при температуре от 0 до 37°С. Для сравнения такие же определения были выполнены при 20°С и в 0,68-молярном растворе NaCl, ионная сила которого аналогична таковой в морской воде соленостью 33‰.

В табл. 53 приведена сводка величин этих констант.

Таблица 53

Величины кажущихся констант диссоциации фосфорной кислоты по данным разных авторов

Температура, °С	S‰	$K'_1 \cdot 10^{-2}$	$K'_2 \cdot 10^{-6}$	$K'_3 \cdot 10^{-9}$	Авторы
38	34,33	2,04	0,79	0,017	Dietz et al., 1942
10	31,24	2,04	0,56	0,0135	Richards et al., 1965
20	34,2— 34,0	2,35	0,88	1,37	Kester, Pytkowicz, 1967

Примечание. Значения термодинамических констант диссоциации фосфорной кислоты соответственно таковы: $7,52 \cdot 10^{-3}$; $6,23 \cdot 10^{-8}$; $4,8 \cdot 10^{-13}$ (при 20°С).

Таким образом, если величины первых двух кажущихся констант диссоциации фосфорной кислоты в растворе NaCl и в морской воде при 20°С близки, то третья кажущаяся константа диссоциации в морской воде оказалась на два порядка больше таковой в растворе NaCl. Такое различие обусловлено образованием комплексов фосфат-иона с некоторыми компонентами морской воды. Согласно подсчетам этих исследователей, только 0,4% PO_4^{3-} и 56% HPO_4^{2-} находятся в свободном состоянии. Естественно, что при использовании новых кажущихся констант диссоциации фосфорной кислоты (особенно K'_3) вычисленная концентрация PO_4^{3-} будет значительно выше.

Для вычисления коэффициентов активности анионов фосфорной кислоты применительно к воде Черного моря нами по данным Кестера и Питковича (Kester and Pytkowicz, 1967) были составлены уравнения связи величин констант диссоциации фосфорной кислоты с ионной силой для исследованной ими морской воды соленостью от 29 до 37‰ для температуры 9 и 20°С. Полученные формулы были проверены на водах промежуточной солености; расчетные величины практически совпали с табличными

данными указанных авторов для K'_1 и K'_2 и оказались близкими для K'_3 . Составлены уравнения связи:

$$\text{при } 20^\circ \text{С } pK'_1 = 2,13 - 0,62 \sqrt{\mu}; \quad pK'_2 = 7,21 - 1,42 \sqrt{\mu};$$

$$pK'_3 = 12,32 - 4,28 \sqrt{\mu};$$

$$\text{при } 9^\circ \text{С } pK'_1 = 2,16 - 0,7 \sqrt{\mu}; \quad pK'_2 = 7,25 - 1,32 \sqrt{\mu};$$

$$pK'_3 = 12,67 - 3,94 \sqrt{\mu}.$$

Наибольшие различия величин коэффициентов при этих температурах характерны для pK'_3 , что обусловлено значительным температурным коэффициентом этой константы. По сравнению с вышеприведенными формулами новые формулы достаточно близки для pK'_1 и pK'_2 и, естественно, различны для pK'_3 . Полученные по этим уравнениям величины констант диссоциации фосфорной кислоты для черноморской воды составляют (Скопинцев, 1972в):

$$\text{при } 20^\circ \text{С } K'_1 = 1,95 \cdot 10^{-2}; \quad K'_2 = 0,55 \cdot 10^{-6} \text{ и } K'_3 = 0,35 \cdot 10^{-9};$$

$$\text{при } 9^\circ \text{С } K'_1 = 2,04 \cdot 10^{-2}; \quad K'_2 = 0,43 \cdot 10^{-6} \text{ и } K'_3 = 0,093 \cdot 10^{-9}$$

(вместо ранее вычисленных соответственно: $1,74 \cdot 10^{-2}$; $0,37 \cdot 10^{-6}$ и $0,0064 \cdot 10^{-9}$).

Коэффициенты активности анионов фосфорной кислоты, вычисленные нами по формулам, приведенным на стр. 128, помещены в табл. 54; для этого использованы приведенные в табл. 53 термодинамические и кажущиеся константы диссоциации этой кислоты при 20°С . Коэффициент активности недиссоциированной фосфорной кислоты принят равным 1,0.

Таблица 54

Коэффициенты активности анионов фосфорной кислоты при 20°С

	$\gamma_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}$	$\gamma_{\text{HPO}_4^{2-}}$	$\gamma_{\text{PO}_4^{3-}}$
Раствор NaCl с ионной силой 0,68	0,27	0,040	$0,19 \cdot 10^{-2}$
Океанская вода с соленостью 33—34‰	0,32	0,023	$0,79 \cdot 10^{-3}$
Черноморская вода с соленостью 22,3‰	0,38	0,043	$0,59 \cdot 10^{-4}$

Глава 10

КОНЦЕНТРАЦИЯ ВОДОРОДНЫХ ИОНОВ (рН)

Величина рН определялась в воде Черного моря чаще всего колориметрическим методом. Полученные данные выражены в единицах Серенсена с введением солевой поправки и приведением к температуре *in situ* — так называемые величины рН_в.

Согласно С. В. Бруевичу (1953), приведшему к общепринятой форме выражения первые результаты определения рН в воде Черного моря (Чигирин, 1930б), пределы колебания рН в воде этого моря от 8,38 на поверхности до 7,48 в глубинных водах. На поверхности моря наиболее часто встречающиеся величины рН равны 8,31 — 8,33; на глубине около 2000 м рН ≈ 7,60.

В табл. 55 приведены крайние и средние величины рН_в, определенные: а) Я. К. Гололобовым на НИС «Витязь» (6 станций) в апреле 1949 г. (Бруевич, 1953) и б) на НИС «Михаил Ломоносов» (10 станций) в октябре 1960 г.

Таблица 55

Величины рН_в в воде глубоководной части Черного моря

Глубина, м	Апрель 1949 г.		Октябрь 1960 г.	
	крайние	средние	крайние	средние
0	8,23—8,43	8,33	8,36—8,44	8,40
5			8,35—8,44	8,39
10	8,31—8,39	8,36	8,35—8,41	8,39
25	8,23—8,41	8,36	8,29—8,40	8,35
35			8,21—8,34	8,26
50	7,87—8,43	8,17	7,95—8,30	8,15
60			7,89—8,22	8,03
75	7,82—7,98	7,89	7,83—8,12	7,97
100	7,80—7,96	7,89	7,81—8,14	7,87
150	7,80—7,95	7,88	7,80—7,89	7,84
200	7,81—7,89	7,84	7,80—7,88	7,84
300	7,81—7,89	7,86	7,78—7,82	7,81
400	7,82—7,85	7,83		
500	7,71—7,88	7,79	7,76—7,97	7,80
750	7,71—7,82	7,74	7,75—7,82	7,78
1000	7,71—7,80	7,75	7,76—7,83	7,80
1250			7,70—7,79	7,75
1500		7,71	7,67—7,75	7,72
1750			7,66—7,77	7,73
2000			7,64—7,73	7,66

Примечание. Величины рН приведены к стандартным горизонтам.

Средние величины рН на отдельных глубинах практически совпадают, на других — они близки.

Для сравнения приведем данные о распределении рН в водах океана. На меридиональном разрезе в восточной части Атлантического океана, по Г. Ваттенбергу (Wattenberg, 1933), значения рН в среднем составляют: в поверхностном слое от 8,10 до 8,30, в слое кислородного минимума от 7,70 до 7,90, а на глубине 3000—4000 м преобладают величины от 8,00 до 8,15. В том же океане на широтном разрезе, расположенном примерно у 20° с. ш., величины рН на поверхности составляли от 8,15 до 8,25 в слое кислородного минимума $\approx 7,90$ и на больших глубинах от 8,00 до 8,15 (Скопинцев и Жаворонкина, 1962). В Тихом океане (Parg, 1966) в верхнем 100-метровом слое величины рН составляли от 8,2 до 8,3, в слое от 200 до 1200 м — от 7,5 до 7,7 и на больших глубинах $\approx 7,8$.

Таким образом, для глубинных вод Черного моря характерны меньшие значения рН — следствие более высокого содержания CO_2 (см. раздел 8.3 и главу 16).

Глава 11

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ (ОВП)

Измерение окислительно-восстановительного потенциала (E) имеет значение для оценки окислительного (восстановительного) состояния изучаемой среды; обычно величину E относят к потенциалу нормального водородного электрода, и она обозначается как Eh . В таких природных объектах, как воды, илы, почвы и т. д., величина ОВП, будучи тесно связанной с рядом физико-химических и биохимических процессов, позволяет судить о направленности и об интенсивности этих процессов на различных глубинах указанных объектов. Весьма показательны результаты этих измерений, выполненных в воде и донных отложениях озер (Кузнецов, 1935).

Уже первые определения Eh в воде Черного моря, выполненные в 1954—1955 гг. в открытом море на 6 станциях, дали представление об изменении окислительно-восстановительных условий по всей вертикали моря (Скопинцев, 1957). Eh определялся в пробах воды, отобранных из металлических батометров, изнутри покрытых резиной. Из батометров вода наливалась со всеми предосторожностями, исключаящими возможность по-

падания кислорода, в сосуды для измерения — стеклянные широкогорлые банки емкостью около 40 мл; они закрывались резиновыми пробками, в которые были вставлены по три платиновых гладких электрода в виде пластин, по одной трубке с насыщенным раствором KCl и по две трубки для ввода и оттока воды. Для полного удаления воздуха через склянку предварительно пропускали два-три объема исследуемой воды. Непосредственное измерение осуществлялось: 1) электрометрическим путем; в качестве электрода сравнения служил каломельный электрод с насыщенным раствором KCl, его потенциал обозначается символом E_{cal} и 2) колориметрически, с индикатором метиленблау. Применение последнего ограничивалось промежуточной зоной между верхней — кислородной и нижней — сероводородной зонами в пределах Eh от $+0,070$ до $-0,110$ В. В этом случае измерение проводилось в пробирках с притертой пробкой, которые предварительно промывались исследуемой водой, и в них вносился 0,1%-ный раствор метиленблау на кусочке сахара. Eh вычислялся по формуле $Eh = E + E_{cal}$, если каломельный электрод был отрицательным полюсом, и по формуле $Eh = E_{cal} - E$, если он был положительным.

На рис. 23 приведены средние значения Eh , вычисленные по результатам измерения на двух станциях в 1955 г., где различия показаний E на отдельных электродах (для каждого горизонта) были небольшими; температура во время измерения $\approx 25^\circ\text{C}$. Там же помещены кривые среднего содержания кислорода и сероводорода, определявшихся в этой же экспедиции; сероводород был определен йодометрическим методом. Полученные данные будут рассмотрены ниже.

Значительные усовершенствования метода определения Eh предложил Ю. И. Сорокин. В 1960 г. им были использованы стеклянные стерильные (бактериологические) баллоны для отбора проб воды и для определения в них же Eh в судовой лаборатории (Сорокин, 1965). Эти баллоны емкостью около 125 мл имели на концах вытянутые сужения. При измерении в верхнее сужение погружался до середины баллона платиновый электрод, а в нижнее при помощи короткой резиновой насадки вставлялась стеклянная трубка, заполненная агар-агаром с насыщенным раствором KCl; последняя погружалась в стакан, содержащий такой же раствор. Он служил мостом для соединения с электродом сравнения — каломельным полуэлементом с насыщенным KCl. Эти приемы позволили избежать возможного искажающего влияния стенок металлического батометра на результаты измерения Eh и устранить необходимость переливания воды в измерительный сосуд. Результаты проведенного на одной станции сравнительного определения Eh в пробах воды, отобранных в стеклянные баллоны и обычным металлическим батометром,

в большинстве случаев различались.* В последующем Ю. И. Сорокин применял пластмассовые батометры емкостью 7 л. что позволяло заполнять водой стеклянные баллоны для определения Eh после многократного их промывания (Сорокин, 1970а, 1970в,

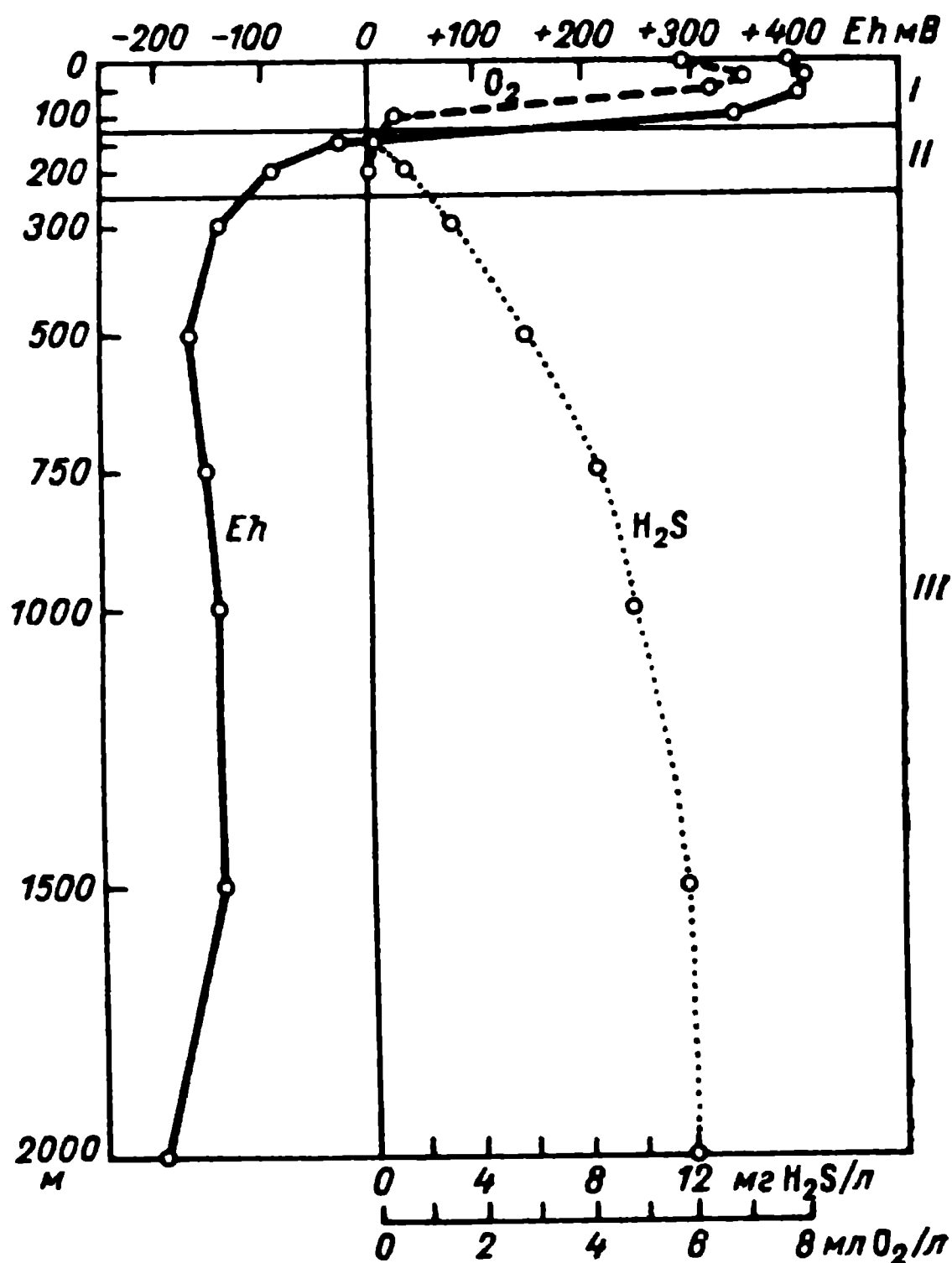


Рис. 23. Вертикальное распределение величин окислительно-восстановительного потенциала (в мВ), кислорода (мл O_2 /л) и сероводорода (мг H_2S /л).

1971а). В этих экспедициях сероводород определялся колориметрическим методом.

Такая же техника отбора проб воды и измерения Eh была принята в экспедиции Морского гидрофизического института (МГИ) АН УССР в 1964 г. во время работы в промежуточной зоне, где вода отбиралась через каждые 10 м; при работе в кис-

* Очевидно, шероховатая поверхность металлического батометра (вследствие коррозии) полностью не освобождалась от кислорода даже при прохождении сероводородной зоны.

лородной и сероводородной зонах применялись новые металлические батометры (Скопинцев, Роменская, Смирнов, 1966; Смирнов и Роменская, 1967).

В табл. 56 приведены результаты определения Eh . Ввиду больших различий величин Eh , измеренных на одних и тех же глубинах в промежуточной зоне, в таблицах помещены их крайние значения, а для кислородной и сероводородной зон — средние величины.

Таблица 56

Сопоставление результатов определения окислительно-восстановительного потенциала Eh во всей толще вод Черного моря, выполненного различными исследователями (в мВ)

Глубина, м	Данные МГИ АН СССР *		Данные Ю. И. Сорокина **
	а) 1955 г., 2 станции	б) 1964 г., 5 станций	1960 г., 1 станция и 1964 г., 2 станции
0	+395	+413	+402
50	+404	+412	+380
100	+340	+398	+371
150	от +171 до —26	от +376 до —39	от +200 до —25
190			от +90 до —86
200	от +60 до —101	от —21 до —163	от +15 до —112
300	от —94 до —176	от —116 до —164	от —125 до —182
400			—185
500	—170	—162	—187
750	—161		
1000	—147	—164	—190
1500	—143	—165	—186
2000	—200	—172	—196

* Батометры металлические: а) покрытые изнутри церезином, б) новые.

** Стекланные баллоны (1960 г.) и пластмассовые батометры (1964 г.).

Как видно из табл. 56, средние значения Eh при пользовании металлическим батометром наиболее заметно различались (более 25 мВ) в пробах из сероводородной зоны (они были менее восстановленные); различия были больше в первоначальном исследовании (1955 г.), когда для измерения применялись широкогорлые склянки, закрывавшиеся резиновыми пробками.

Данные, приведенные в табл. 56 и еще более наглядно помещенные на рис. 23, отчетливо демонстрируют наличие трех зон в Черном море. Верхняя — кислородная — зона располагается примерно в слое 0—100 м и изредка простирается до 150 м; здесь значения Eh положительные, и результаты параллельных определений и средних значений Eh на одних и тех же глубинах

довольно устойчивы. В этой зоне наибольшие значения Eh найдены в слое 0—50 м, лежащем в слое термической конвекции, где содержание растворенного кислорода колеблется от 5,2 до 7,7 мл/л (80—130% полного насыщения). Наименьшие значения Eh в этой зоне наблюдались на глубине 100 (150) м, где содержание кислорода составляло от 1,9 до 0,2 мл/л (25—3% полного насыщения); таким образом, резкое понижение содержания кислорода в слое 50—100 м сопровождалось падением Eh на 150 мВ.

Найденные нами значения Eh в верхней зоне Черного моря того же порядка, что и в водах Ла-Манша, где $Eh \approx +430$ мВ (Соорег, 1937), и в открытой части Азовского моря, где $Eh \approx +300$ мВ (Савич, 1950).

В нижней — сероводородной зоне, располагающейся примерно от 250—300 м до дна, также наблюдаются небольшие отклонения при параллельных определениях на тех же глубинах. В этой зоне, где Eh имеет наибольшие отрицательные значения, содержание H_2S возрастает примерно от 1,5 до 10 мг/л, величина Eh постепенно понижается. Близкие отрицательные значения Eh были найдены нами в приготовленных пробах сероводородсодержащей воды, из которой предварительно был удален кислород. При содержании $H_2S \approx 12$ мг/л величина Eh составляла от —145 до —169 мВ; если вода предварительно не была обескислорожена, то при содержании H_2S , равном 4,5 мг/л, Eh колебался от +38 до +13 мВ (Скопинцев, 1957).

В средней — промежуточной зоне (см. также табл. 57), расположенной примерно от 130—150 до 300 м, величины Eh на одних и тех же глубинах разных станций могут значительно различаться.

Это отражает непостоянство границ данной зоны, что, по-видимому, в основном обусловлено вертикальным перемещением вод. Именно этот механизм определяет постоянное восполнение O_2 и H_2S в слое их сосуществования, где происходит окисление сероводорода. Во всей толще промежуточной зоны величина Eh снижается на 300—400 мВ и более. Для этой зоны свойственно минимальное содержание растворенного кислорода вплоть до полного его исчезновения в нижней части зоны и наличие сероводорода во всей зоне с увеличением его количества к нижней ее границе. Все это является характерной особенностью данной зоны, в которой имеется слой одновременного сосуществования кислорода и сероводорода и где величины Eh изменяются от положительных к отрицательным. Результаты проведенного в 1955 г. в этой зоне колориметрического определения Eh сходны с электрометрическими данными (Скопинцев, 1957). Резкое изменение потенциала от отрицательных значений к положительным наблюдалось во времени в тех опытах, где изучался

Таблица 57

Результаты детального определения окислительно-восстановительного потенциала Eh (мВ), растворенного кислорода (мл/л) и сероводорода (мг/л) в воде выше и ниже промежуточной зоны и в самой зоне. Данные МГИ АН СССР; 1964 г., 4 станции * (Смирнов, Роменская, 1967)

Глубина, м	Eh	Кислород	Сероводород
100	+352	0,35	0
110	от +420 до +246	0,26	0
120	от +395 до +176	0,22	0
130	от +295 до —71	0,16	0,07
140	от +162 до —109	0,09	0,18
150	от —52 до —132	0,04	0,36
160	от —80 до —116	0,02	0,46
170	—125	0	0,59
180	—133	0	0,72
190	—131	0	0,88
200	—136	0	0,92
205	—136	0	1,11
250	—143	0	1,31

* Батометры пластмассовые; кислород и сероводород представлены средними данными.

процесс окисления H_2S (Левченко, 1947; Левченко, Макарова, 1950; Wheatland, 1954). В этом случае убыль H_2S сопровождалась накоплением продуктов его окисления. Так, в мацестинской воде при начальном значении Eh , равном —168 мВ, его величина на 11-й день возросла до +701 мВ.

Большой интерес представляет сопоставление фактически найденных величин ОВП черноморских вод с вычисленными величинами. Для характеристики окислительно-восстановительного состояния серы в природных водах исходят или из системы сероводород—сульфат: $S^{2-} + 4H_2O \rightleftharpoons SO_4^{2-} + 8H^+ + 8e^-$ (Garrels, Naesser, 1958), или из системы сероводород—сера молекулярная: $S^{2-} - 2e^- \rightleftharpoons S^0$ (Крюков, Заводнов, Горемыкин, 1962). По мнению этих авторов, первая система «не является обратимой, и потому принимаемые для нее значения нормального потенциала не имеют реального смысла». Эти авторы и другие исследователи (Левченко, 1950; Заводнов, 1965) при изучении ОВП в сероводородсодержащих минеральных водах Северного Кавказа и в Мацестинских водах исходили из второй системы. ОВП этой системы при 25° С выражается уравнением

$$Eh = E_{S^0/S^{2-}}^0 + \frac{0.0591}{2} \lg \frac{|S^0|}{|S^{2-}|}.$$

где $E_{S^0/S^{2-}}^0$ — нормальный потенциал системы S^0/S^{2-} ; $[S^0]$ — молярная концентрация молекулярной серы, которая принимается постоянной; $[S^{2-}]$ — молярная концентрация сульфид-иона. Последняя при расчетах заменяется активностью и обозначается символом $a_{S^{2-}}$.

Тогда уравнение приобретает следующий вид:

$$Eh = E_{S^0/S^{2-}}^0 - 0,0295 \lg (a_{S^{2-}}).$$

Согласно определениям В. М. Левченко (1950), выполненным на сульфидной воде Мацесты (при окислении ее кислородом воздуха), $E_{S^0/S^{2-}}^0$ составляет $-0,461$ В при 20°C . По экспериментальным исследованиям П. А. Крюкова, С. С. Заводнова и В. Э. Горемыкина (1962) $E_{S^0/S^{2-}}^0$ равен $-0,49$ В. По Маронни и Валенси (Maronny, Valensy, 1960) $E_{S^0/S^{2-}}^0$ составляет $-0,476$ В при 25°C . Согласно расчетам по термодинамическим данным, $E_{S^0/S^{2-}}^0$ равен $-0,475$ В, а по экспериментальным определениям $-0,485$ В при 25°C (Berger, 1963). Таким образом, можно принять $E_{S^0/S^{2-}}^0$ равным $-0,475$ В. В работе автора (Скопинцев, 1957) $E_{S^0/S^{2-}}^0$ равен $-0,461$ В.

Концентрация S^{2-} рассчитывается по формуле

$$[S^{2-}] = \sum H_2S \frac{K_1 K_2'}{[H^+]^2 + K_1' [H^+] + K_1 K_2'},$$

где $\sum H_2S$ — суммарное содержание сульфидов, моль/л; K_1 — первая термодинамическая константа диссоциации сероводородной кислоты; K_1' и K_2' — первая и вторая кажущиеся константы диссоциации сероводородной кислоты; $[H^+]$ — концентрация водородных ионов. Ввиду малой величины произведения $K_1 K_2'$ этот член в знаменателе опускаем. Здесь использованы следующие значения констант диссоциации сероводородной кислоты (Головин, 1959; Заводнов и Крюков, 1960; Заводнов, 1965): $pK_1 = 6,87$ (при 20°C) и $pK_2 = 12,93$ (при 20°C). Соответственно $pK_1' = 6,87 - 0,4\sqrt{\mu}$ и $pK_2' = 12,43 - 1,5\sqrt{\mu}$, где μ — ионная сила (Крюков, 1948). Согласно уравнению $\mu = 0,036Cl\%$, для черноморской воды с хлорностью 12% $\mu = 0,44$. Зависимость констант диссоциации сероводородной кислоты от температуры выражается уравнениями:

$$K_1 = (0,063t + 0,02) \cdot 10^{-7} \text{ и } pK_2 = 12,93 - 0,016(t - 20^\circ\text{C}).$$

При температуре воды сероводородной зоны Черного моря $\approx 9^\circ\text{C}$ $K_1 = 0,59 \cdot 10^{-7}$, $K_1' = 1,10 \cdot 10^{-7}$ и $K_2' = 0,76 \cdot 10^{-12}$.

Активность сульфидных ионов рассчитывается по формуле $a_{S^{2-}} = [S^{2-}] \gamma_{S^{2-}}$, где $\gamma_{S^{2-}}$ — коэффициент активности сульфид-иона, который для глубинной черноморской воды равен 0,06 (см. главу 9).

Для расчета концентрации S^{2-} использованы средние данные по содержанию H_2S (раздел 12.1) и средние величины pH (табл. 55). Расчетные величины Eh на 300, 500, 1000, 1500 и 2000 м соответственно составляют —0,185; —0,193; —0,197; —0,199; —0,197 В. Как следует из табл. 56, фактические данные при отборе проб неметаллическими батометрами начиная с 500 м и до 2000 м меньше расчетных на 1—13 мВ, т. е. практически они не отличаются от расчетных. На 300 м, где измеренные величины Eh на разных станциях значительно различались, расчетные величины имеют более отрицательные значения. То же наблюдалось и при измерении Eh в промежуточной зоне — табл. 57 (Смирнов и Роменская, 1967); на этих глубинах величина Eh определяется не только системой $S^{2-} - 2e \rightleftharpoons S^0$, но зависит и от наличия кислорода, находящегося в воде в малых количествах.

Отметим, что в проведенных нами ранее сопоставлениях расчетных и фактических величин Eh (Скопинцев, 1957; Скопинцев, Роменская, Смирнов, 1966) на глубинах ≥ 500 м различия были несколько больше — почти на величину разницы измерения Eh в пробах воды, взятых пластмассовым и металлическим батометрами (табл. 56).

Результаты измерения Eh в морских донных отложениях, содержащих сероводород, дали основание утверждать (Бернер, 1963), что и в них окислительно-восстановительный потенциал определяется системой $S^{2-} - 2e \rightleftharpoons S^0$. Бернер установил прямую зависимость между Eh и логарифмом активности сульфид-иона (pS^{2-}) в искусственных культурах и в донных отложениях: полученные результаты измерений располагаются вблизи «теоретической кривой». К такому же выводу пришел Уитфилд (Whitfield, 1969; 1972), работавший в эстуариях Австралии. В этих работах проводилось прямое определение S^{2-} при помощи электрода серебряного — сульфид серебряного (Ag/Ag_2S). Если исходить из системы сероводород — сульфаты, то, согласно опубликованным данным (Thorstenson, 1970; Sen-Gupta, 1971), расчетные значения Eh в сероводородной зоне Черного моря составляют от —250 до —280 мВ, что весьма значительно отличается от измеренных величин. При этом величина Eh в толще от 200 до 2000 м изменяется только в пределах 10 мВ. По С. С. Заводнову (1965), разница между измеренными величинами Eh в северокавказских минеральных водах и вычисленными по уравнению системы S^{2-}/SO_4^{2-} значительно превышает

разности между измеренными величинами Eh в этих водах и вычисленными по уравнению системы S^{2-}/S^0 .

Из приведенных выше данных следует, что наибольшее понижение ОВП в воде Черного моря от поверхностных слоев кислородной зоны до 500 м составляет около 0,6 В. В лабораторном модельном опыте получена бóльшая разница величины Eh в кислородной и анаэробной зонах (Скопинцев, Роменская, Смирнов, 1966). Опыт был поставлен следующим образом: в литровый мерный цилиндр на $\frac{2}{3}$ его высоты была налита вода с соленостью $\approx 34\text{‰}$, к которой было добавлено несколько капель 0,1%-ного раствора метиленовой синей. На дно цилиндра был положен кусочек мяса, а в верхнюю часть цилиндра осторожно добавлена морская вода вдвое меньшей солености. При освещении была отчетливо видна граница двух слоев воды, нижний слой в начале опыта имел голубую окраску до дна.

В оба слоя были погружены платиновые электроды с выводами через стеклянные трубки медных проволок для контакта. Результаты измерения против каломельного электрода и между обоими платиновыми электродами приведены в табл. 58.

Таблица 58

Результаты измерения Eh в модельном опыте (в мВ)

Дата	Eh в слое		ΔEh	
	аэробном	анаэробном	по разности	путем измерения
11 V	+479	—298	777	—
14 V	+412	—263	675	640
19 V	+404	—307	711	740
28 V	+396	—282	678	640

В результате протекавших восстановительных процессов, обусловленных жизнедеятельностью микроорганизмов, на следующий день после постановки опыта голубая окраска в нижнем слое исчезла; в дальнейшем она сохранялась вблизи границы обоих слоев и постепенно поднималась выше.

Как следует из табл. 58, величины Eh , вычисленные по разности и найденные путем измерения между двумя платиновыми электродами, близки. Более низкие значения Eh в сероводородной зоне данного опыта по сравнению с наблюдаемыми в Черном море, очевидно, обусловлены более высокой концентрацией сульфидов в первом случае. Судя по графику связи Eh/pS^{2-} , построенному по измерениям, произведенным в различных сероводородсодержащих донных отложениях и в соответствующих растворах сульфидов, а также по данным, полученным путем расчета (Вегнер, 1963), величине $Eh = -290$ мВ соответствует

$pS^{2-} \approx 6,15$. А в Черном море на глубине ≈ 2000 м $[S^{2-}] = 0,6 \times 10^{-6}$ моль/л ($pS^{2-} = 8,22$). По вышеупомянутой кривой связи Бернера (Bernert, 1963) при такой концентрации сульфид-иона Eh составляет $-0,21$ мВ, что близко к измеренным значениям Eh в глубоких водах Черного моря (табл. 56).

Для убедительной демонстрации окислительно-восстановительного состояния в описанном модельном опыте, представляющем собой подобие элемента с разницей потенциалов на двух электродах $\approx 0,78$ В, была использована специальная установка. Напряжение от опытного «элемента» подавалось на выход усилителя постоянного тока для его повышения до величины, необходимой для сработки реле в анодной цепи конечного каскада. Это реле своими контактами замыкало цепь питания лампочки на 12 В, которая и зажигалась. По мере падения емкости «элемента» уменьшалось напряжение на входе усилителя и соответственно уменьшалась сила тока, идущего на реле; в результате его контакты размыкались и лампа затухала. По мере восстановления емкости «элемента» (за 15—20 мин) описанный процесс повторялся и т. д. Этот прием весьма эффективно иллюстрирует интенсивность биохимических процессов, протекавших в описанном опыте; принципиально те же процессы имеют место в соответствующих природных условиях. Данная система обуславливает значительную емкость. Подобные наблюдения были проведены при изучении электролитических характеристик природных окислительно-восстановительных ячеек (Whitfield, 1972).

Глава 12

СЕРОВОДОРОД И ДРУГИЕ ВОССТАНОВЛЕННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ СЕРЫ (содержание и распределение)

12.1. Сероводород (H_2S)

Отбор проб воды. В экспедициях Главного гидрографического управления (Гидрометеорологические наблюдения гидрографических экспедиций, 1924—1933) и Севастопольской биологической станции АН СССР (Данильченко и Чигирин, 1926) для отбора проб воды применялись позолоченные изнутри металлические батометры. В Морском гидрофизическом институте АН СССР вначале применялись металлические батометры с резиновым покрытием изнутри, а начиная с 1964 г. — пластмассовые батометры. Непосредственное определение сероводорода проводилось в свежееотобранных пробах.

Метод определения. Для определения сероводорода в черноморской воде долгое время применялся йодометрический метод (Данильченко и Чигирин, 1926); одновременно этим методом могут определяться сульфиты и тиосульфаты. Если нет возможности провести определение сероводорода сразу после отбора проб воды, то их следует законсервировать путем добавки раствора уксуснокислого цинка (Скопинцев и Карпов, 1957). Казалось бы, можно получить истинное представление о содержании в воде сероводорода, если из результатов, полученных йодометрическим методом, вычесть количество находящихся в воде названных других восстановленных соединений серы. Однако, как будет показано ниже, имеющиеся результаты их определений не всегда достаточно убедительны.

Применение колориметрического метода определения сероводорода с этилоксиэтилпарафенилендиамином (Заводнов, 1962) дало результаты, не выходящие за пределы крайних величин его содержания, определенного йодометрическим методом, даже в верхних слоях воды сероводородной зоны, где можно ожидать наибольших количеств тиосульфатов (Смирнов и Роменская, 1967; Сорокин, 1970а).

Недавно проведенные за рубежом параллельные определения сульфидов (в концентрации от 0,16 до 4,53 ммоль/л) в одной и той же пробе воды эстуария колориметрическим (с парафенилендиамином) и йодометрическими методами дали одинаковые результаты (Gaines, Pilson, 1972).

Для определения в черноморской воде суммы сульфита и тиосульфата обычно применялся следующий метод (Данильченко и Чигирин, 1926): для связывания сульфидов в исследуемую пробу вносили порошок углекислого кадмия и склянку взбалтывали; после оседания взвеси осадок отфильтровывался, и в фильтрате определяли искомые соединения йодометрическим методом. При таком способе отделения сульфидов не исключена возможность частичного окисления в некоторых случаях сульфида кадмия кислородом воздуха. Это наблюдалось при разработке метода консервации сульфидов уксуснокислым цинком (Скопинцев и Карпов, 1957).

Результаты определения сероводорода обычно выражали в мл H_2S /л. Расчет состояния сероводорода показал, что в воде Черного моря преобладают сульфиды, на долю свободного сероводорода (см. раздел 12.4) даже на 2000 м приходится 20%. Правильнее результаты определения выражать в мг H_2S /л (для этого данные по H_2S в мл/л следует помножить на 1,539).*

* На рисунках, заимствованных из опубликованных работ, сохранено выражение концентрации сероводорода, принятое в оригинале.

В дальнейшем для сокращения вместо определяемой в действительности суммы $\text{H}_2\text{S} + \text{HS}^-$ будет применяться символ H_2S .

Содержание сероводорода. Впервые сероводород в глубинных водах Черного моря был обнаружен в экспедиции, проведенной в 1890 г. по инициативе Н. И. Андрусова (1890). Количественное определение было выполнено Лебединцевым в 1891 г. (1892), полученные результаты близки к современным (табл. 59). Эти исследования были продолжены в 1892 г. (Лебединцев, 1894).

Таблица 59

Содержание сероводорода на ст. 31 ($43^\circ 36'$ с. ш., $36^\circ 57'$ в. д.)
в мае 1891 г. (в мг $\text{H}_2\text{S}/\text{л}$)

Глубина, м	H_2S	Глубина, м	H_2S
183	0,51	2120	10,1
366	3,42	2178	10,1
1739	8,55		

Большой материал по содержанию сероводорода в воде Черного моря был получен во время вышеупомянутых гидрографических экспедиций, проведенных в 1923—1929 гг. Главным гидрографическим управлением при участии Севастопольской морской обсерватории и Севастопольской биологической станцией АН СССР и в Азово-Черноморской научно-промысловой экспедиции (Книпович, 1932).

В послевоенные годы были получены новые данные по сероводороду в Черном море: в Институте океанологии АН СССР (Бруевич, 1953), Морском гидрофизическом институте АН СССР (Скопинцев и Губин, 1955; Скопинцев и Смирнов, 1962 и 1965), Гидрометобсерватории Черного и Азовского морей (Алексеев, 1967), Азовско-Черноморском научно-исследовательском институте морского рыбного хозяйства и океанографии (Гололобов и др., 1968).

В табл. 60 приведены средние результаты всех определений, выполненных на станциях, расположенных на глубинах ≥ 1000 м; среднее содержание сероводорода на стандартных глубинах было снято с построенных графиков фактического его распределения по вертикали.

Как будет показано в табл. 119 (см. стр. 285), содержание H_2S в столбе воды от 150 до 2000 м составляет $13,6 \text{ кг/м}^2$ и от 150 до 2200 м — $15,5 \text{ кг/м}^2$; отсюда его средняя концентрация равна $7,5 \text{ г/м}^3$.

Из табл. 60 следует, что среднее содержание H_2S на отдельных горизонтах по данным разных авторов, полученным в раз-

Таблица 60

Среднее содержание H_2S в воде Черного моря (в мг/л)

Глубина, м	По П. Т. Данильченко и Н. И. Чигирину		По Н. М. Книповичу		По Л. М. Алексееву		По данным Главного гидрографического управления				То же + данные Морского гидрофизического института	
	число проб	H_2S	число проб	H_2S	число проб	H_2S	число проб	H_2S	число проб	Cl‰	число проб	H_2S
125			27	0,05			63	$0,15 \pm 0,15$	88	11,59	135	0,19
150	39	0,14	53	0,26	77	0,27	80	$0,40 \pm 0,32$			8	0,40
175	63	0,34	61	0,57			85	$0,75 \pm 0,41$	89	11,78	156	0,83
200	62	0,72	60	0,92	91	0,80	84	$1,14 \pm 0,48$			84	1,14
225	48	0,97	42	1,22			86	$2,26 \pm 0,51$	88	$12,02 \pm 0,09$	158	$2,34 \pm 0,60$
300	57	2,28			91	1,93						
400	5	4,28	4	4,64								
500	38	5,82	2	5,65	52	4,60	82	$5,15 \pm 1,08$	85	$12,20 \pm 0,09$	156	$5,02 \pm 0,97$
1000	34	8,69			27	8,05	81	$8,27 \pm 1,14$	84	$12,31 \pm 0,07$	155	$8,48 \pm 0,96$
1500	18	9,51			9	9,60	58	$9,41 \pm 1,00$	59	$12,34 \pm 0,08$	115	$9,56 \pm 0,88$
2000	20	8,94			1	9,50	34	$9,21 \pm 1,55$	35	$12,35 \pm 0,05$	65	$9,60 \pm 1,42$

Примечание. В последней колонке среднее содержание сероводорода по данным Главного гидрографического управления и Морского гидрофизического института АН СССР.

ные годы, близко к средним его концентрациям, вычисленным по данным Главного гидрографического управления и Морского гидрофизического института АН СССР. Имеющиеся отличия не выходят за пределы вычисленных отклонений от среднего. Зарубежные данные по содержанию H_2S в воде Черного моря или превышают отечественные более чем в 2 раза (Фонселиус, 1966; Sen-Gupta, 1971), или близки к ним, с тенденцией к некоторому превышению (Atkinson and Richards, 1967; Brewer and Spencer, 1971).

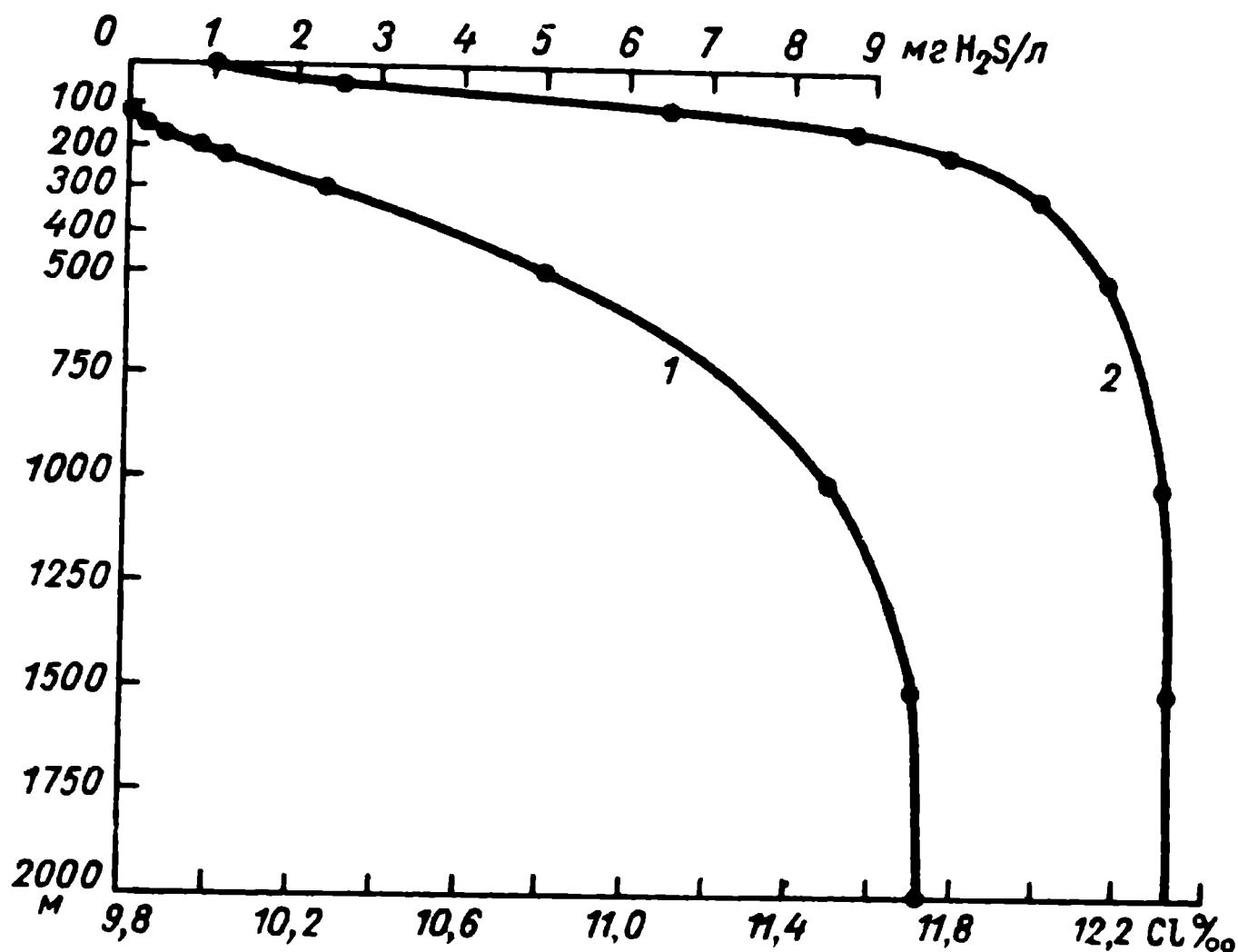


Рис. 24. Вертикальное распределение сероводорода H_2S (1) и хлорности $Cl‰$ (2) в воде открытой части Черного моря (средние данные).

На рис. 24 приведены кривые вертикального распределения сероводорода и хлорности, построенные по данным Главного гидрографического управления. Содержание сероводорода возрастает с глубиной примерно до 1500 м, далее оно почти стабилизируется; стабилизация солености практически наступает раньше — примерно с 1000 м. Следует отметить некоторое повышение содержания H_2S в верхней части сероводородной зоны.

Согласно исследованиям, выполненным в 1960 г. (Скопинцев и Смирнов, 1962), при общей тенденции к увеличению содержания H_2S с глубиной на ряде станций отмечалось его небольшое снижение на глубине около 1200 и 1500 м. На небольшом числе станций содержание сероводорода на 2000 м было меньше, чем на 1500 м. В работе Я. К. Гололобова и др. (1968) также было

установлено на некоторых станциях уменьшение концентрации сероводорода на 1500 или на 2000 м. Естественно, что такие отклонения от среднего вертикального распределения H_2S должны сказываться на величине отклонения его концентрации от среднего значения.

Приведенные в табл. 60 среднеквадратичные отклонения от среднего содержания сероводорода, естественно, имеют наибольшие значения в верхней части сероводородной зоны; на больших глубинах они составляют от ± 9 до $\pm 17\%$. Помещенные в той же таблице относительные величины среднеквадратичных отклонений от средней хлорности значительно меньше.* Сопоставление по данным 1924—1928 гг. показало, что число отклонений от среднего содержания с положительным знаком и у H_2S , и у хлорности составляло на 2000 м 80% и на 1500 м 60% общего числа проведенных определений. Это дает основание говорить об общности механизма, обуславливающего распределение основных компонентов солевого состава и сероводорода в толще вод Черного моря. Если основным источником солей морского происхождения являются мраморноморские воды, поступающие через Босфор, то H_2S в основном образуется на дне моря (см. главу 13).

На рис. 25 представлена кривая связи между H_2S и $\text{Cl}\text{‰}$, построенная по аналогии с кривыми T/S (Скопинцев, 1953). Строение последних, как известно, позволяет судить о протекающих в водной толще процессах перемешивания: прямолинейные участки T/S -кривых соответствуют тем глубинам, на которых температура и соленость являются результатом смешения пограничных водных масс. Из рис. 25 следует, что кривая $\text{H}_2\text{S}/\text{Cl}\text{‰}$ состоит из двух почти прямолинейных отрезков: от 2000 до 500—300 м и от 300 до 150 м. Очевидно, что вертикальное распределение в воде H_2S в этих двух участках обусловлено в первую очередь вертикальным перемещением вод, как это характерно для распределения солености. В то же время концентрация H_2S также изменяется в результате его окисления в слое сосуществования H_2S и O_2 . Роль турбулентной диффузии в распределении H_2S подтверждена расчетом В. И. Беляева (1974). Однако ход вертикального распределения H_2S в верхней части кривой (рис. 24) дает основание говорить и о его поступлении в воду в этом слое.

Еще более наглядно отклонение верхнего участка кривой распределения H_2S , которое показано в работе Ю. И. Сорокина (1970а) (рис. 26—28); в этом случае содержание H_2S в промежуточной зоне моря определялось через каждые 5—10 м.

* Величины этих отклонений значительно превышают аналитическую ошибку определения и сероводорода, и хлорности

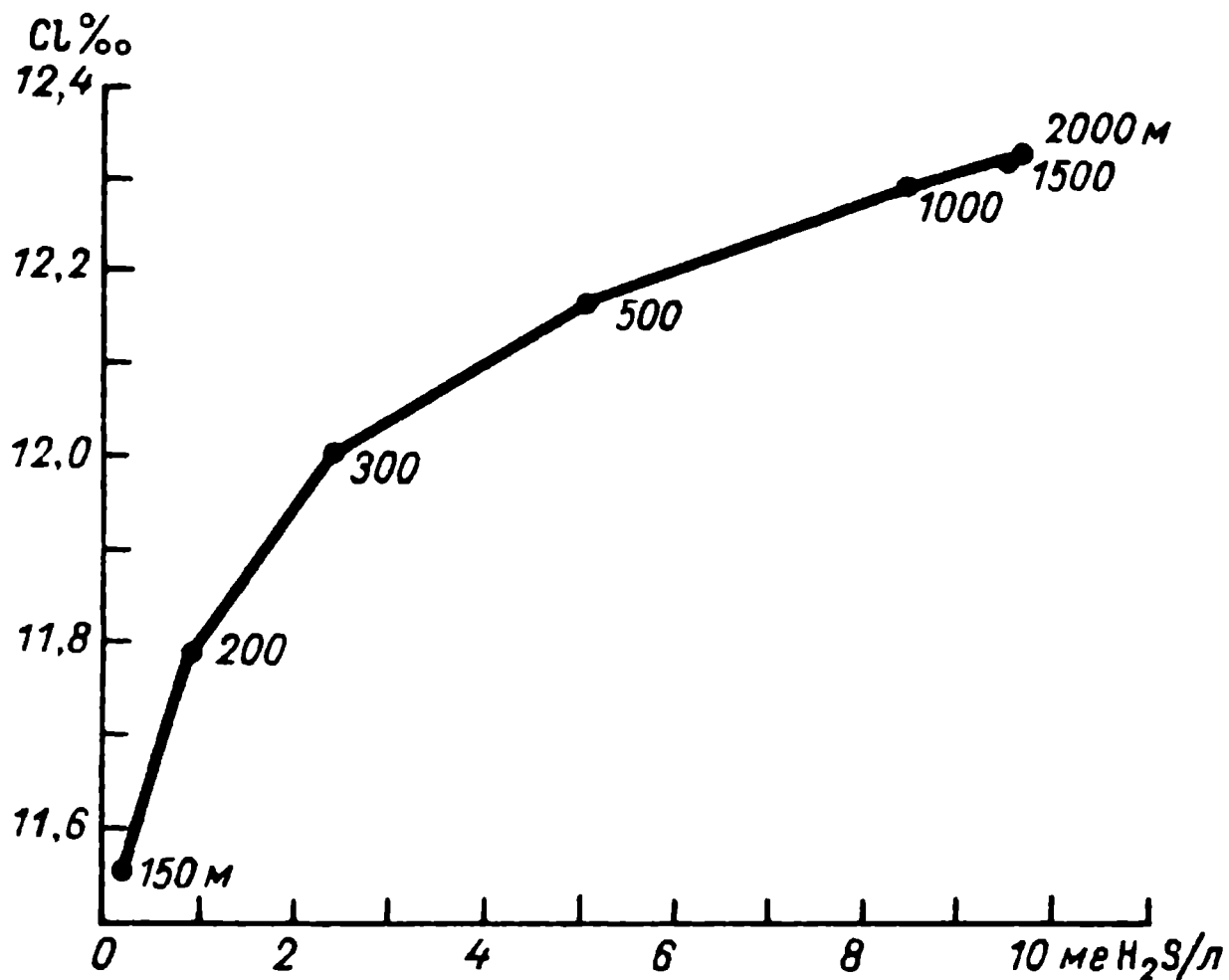


Рис. 25. Кривая связи между сероводородом H_2S и хлорностью $Cl\%$ в воде Черного моря.

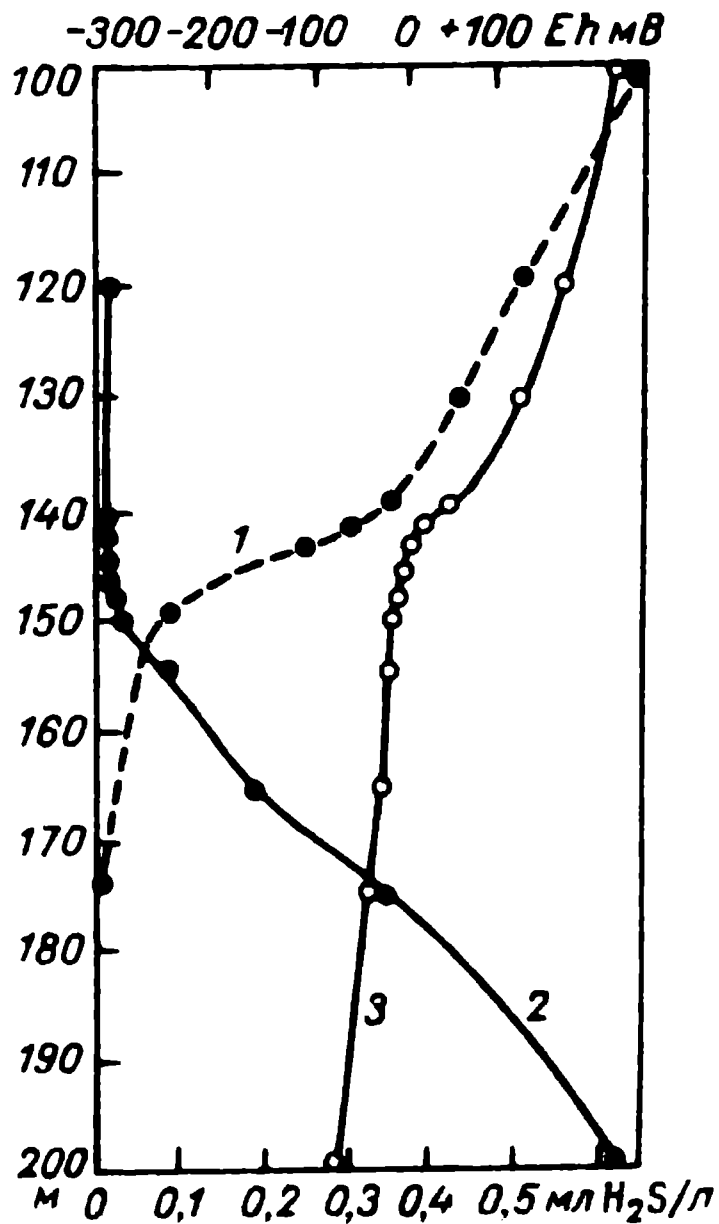


Рис. 26. Вертикальное распределение кислорода (1), сероводорода (2) и окислительно-восстановительного потенциала (3) в воде промежуточной зоны Черного моря на ст. № 1301 (по Сорокину, 1970а).

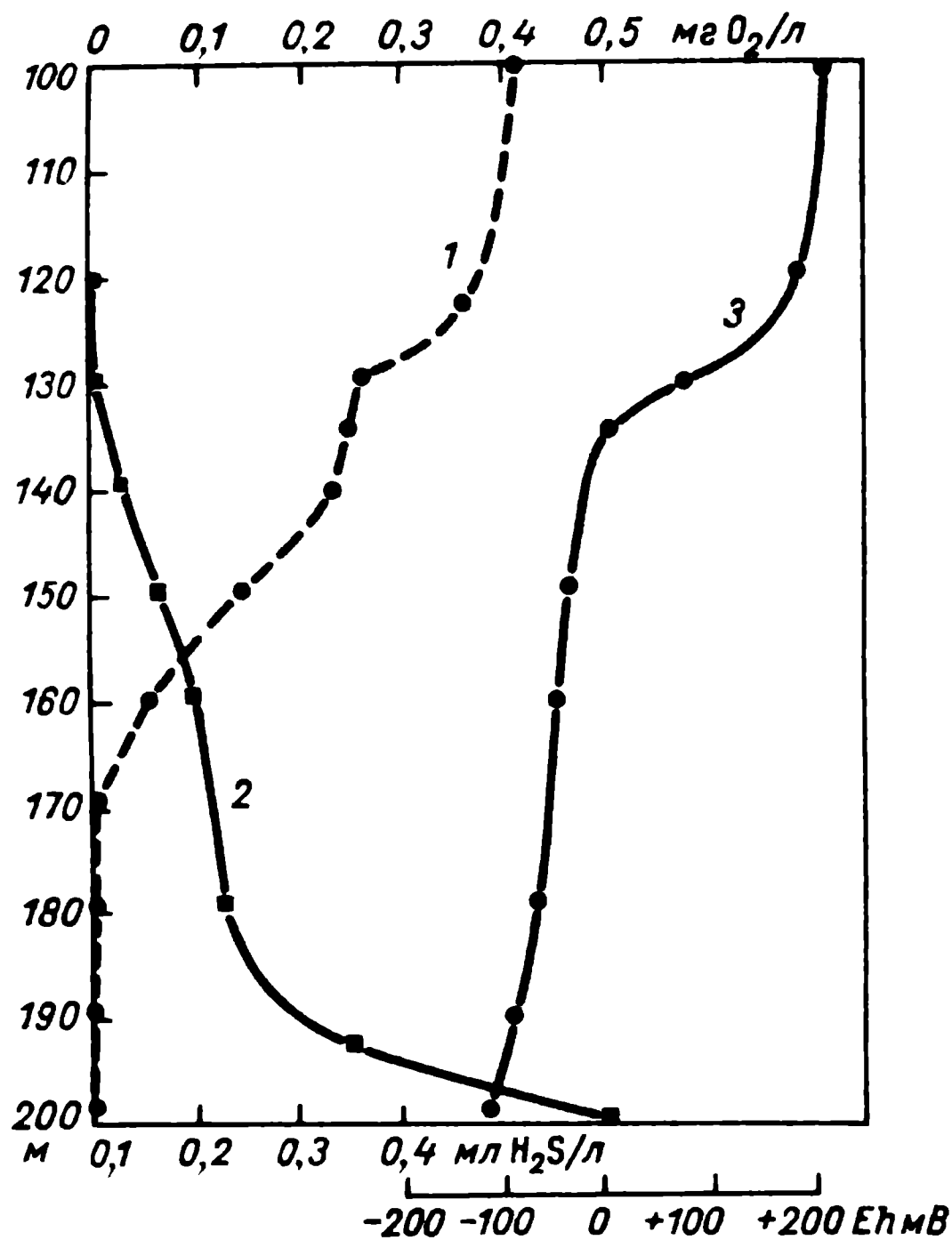


Рис. 27. Вертикальное распределение кислорода (1), сероводорода (2) и окислительно-восстановительного потенциала (3) в воде промежуточной зоны Черного моря на ст. 1308 (по Сорокину, 1970а).

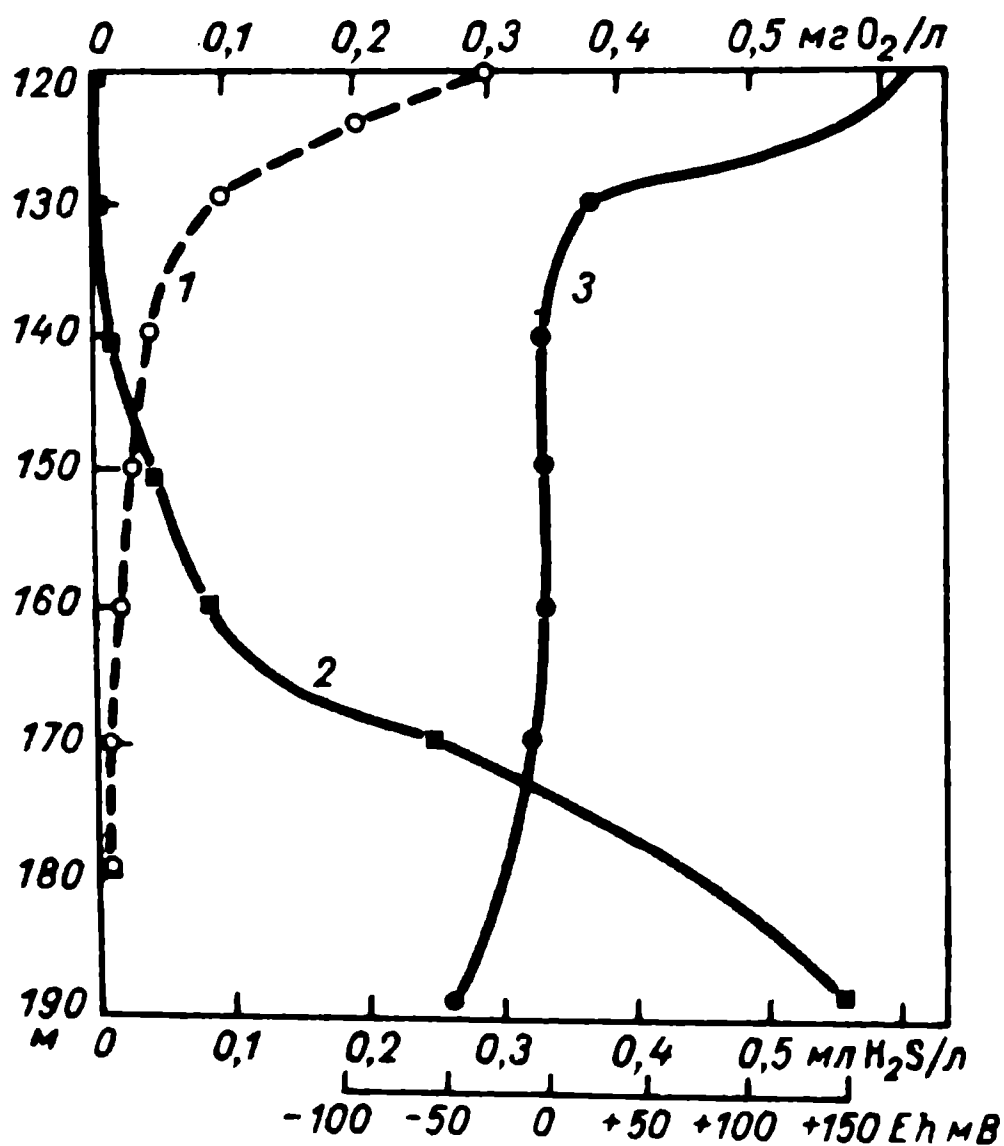


Рис. 28. Вертикальное распределение кислорода (1), сероводорода (2) и окислительно-восстановительного потенциала (3) в воде промежуточной зоны Черного моря на ст. 1311 (по Сорокину, 1970а).

В 1953 г. (Скопинцев) было высказано предположение о возможности процесса сульфатредукции в этом слое за счет окисления органического вещества задерживающихся остатков организмов (см. главу 13).

Еще одним косвенным доказательством общности механизма распределения сероводорода и хлорности в воде моря являются приведенные в табл. 61 результаты сопоставления фактического содержания сероводорода и вычисленного путем расчета по смешению вод с различных глубин сероводородной зоны (Скопинцев, 1953). В толще моря с глубинами от 500 до 1500 м вычисленное и найденное содержание сероводорода практически одинаково; в слое от 150 до 300 м вычисленные концентрации сероводорода выше, особенно при отношении объемов смешиваемых вод, равном 3:1. Это указывает на некоторое несоответствие между содержанием сероводорода и $Cl\text{‰}$ в этом слое, что, согласно кривым распределения сероводорода, обусловлено повышенной его концентрацией на 150—200 м.

Таблица 61

Сравнение найденного количества сероводорода (в мг/л) с вычисленным его содержанием в смешанной воде

	Соотношение объемов смешиваемых вод А : В					
	3 : 1		1 : 1		1 : 3	
Глубины, соответствующие смешиваемым водам, м:						
А	150	500	150	500	150	500
В	300	1500	300	1500	300	1500
Глубина, соответствующая хлорности смешанной воды, м	180	590	200	710	240	900
Содержание сероводорода:						
найденное на этой глубине	0,30	6,00	0,85	6,95	1,40	8,05
вычисленное по смешению	0,78 (260)	6,15 (102)	1,27 (149)	7,29 (104)	1,80 (128)	8,42 (105)

Примечание. Цифры в скобках — отношение вычисленного содержания сероводорода к найденному (в %).

Следует отметить, что все эти расчеты выполнены по среднеарифметическим концентрациям.

Еще в 20-е годы П. Т. Данильченко и Н. И. Чигирин (1926) показали, что верхняя граница сероводородной зоны непостоянна: «Она значительно меняется по районам моря, вероятно, обусловливаемая течениями, и по временам года — в зависимости от интенсивности вертикальной циркуляции». Большое значение в этом плане имеют исследования В. Н. Никитина и Е. Ф. Скворцова (1925), установивших «границы жизни» в воде Черного моря: последняя расположена несколько выше изосульфиды * 0,5 мл/л (0,77 мг/л), но значительно ниже изооксигены 0,5 мл/л (0,71 мг/л). Изопикна 16,0 расположена вблизи изооксигены 0,5 мл/л, а изопикна 16,5 — немного ниже изосульфиды 0,5 мл/л.

В другой работе В. Н. Никитина (1930) сказано: «Зона, где проходит нижняя граница планктона, характеризуется такими условиями: около 3% кислорода, наличие следов сульфидов, температура воды 8,60—8,70°, соленость 20,80—21,10‰, плотность 16—16,40 и $\text{pH} = 7,63 \div 7,70$ ». Таким образом, можно полагать, что нижняя граница жизни, практически совпадающая с нижней границей проникновения кислорода, лежит в пределах изопикн 16,3—16,4. Распределение этих изопикн по акватории моря, как и границы распределения планктона, неоднородно: в прибрежной зоне они расположены на 150—170 м и в центральной части моря на 100—125 м. В. Н. Никитин объясняет эти различия существованием круговых течений в обеих половинах моря. Согласно американским исследованиям (Spencer and Brewer, 1971), в Черном море на всех выполненных ими станциях условная плотность на границе нулевого содержания кислорода составляет 16,41.

Согласно Н. М. Книповичу (1932), высокое положение верхней границы сероводородной зоны (около 125 м) характерно для обеих халистатических областей моря; вблизи берегов она понижается до 300 м. Таким образом, изосульфиды, как и изооксигены (а также изолинии и других характеристик), имеют в Черном море куполообразное строение. Более поздние исследования показали, что такое куполообразное строение изосульфидов наблюдается и на глубинах больше 300 м (Скопинцев, 1953).

Для познания закономерностей пространственного распределения сероводорода в воде различных глубин Черного моря были построены соответствующие карты изосульфид (в мл H_2S /л) (Скопинцев и Смирнов, 1965). Они составлены по тем же исходным данным для станций с глубинами ≥ 1000 м, которые были использованы при вычислении среднего вертикального распределения сероводорода. Это позволило выявить для каждого го-

* Изосульфида — линия одинаковой концентрации сероводорода.

ризонта области с минимальным и максимальным среднеарифметическим его содержанием. Характерные для каждой глубины пределы крайних значений максимального и минимального содержания сероводорода (в мл/л) приведены в табл. 62. Разница между крайними значениями максимального и минимального содержания сероводорода по вертикали неодинакова.

Таблица 62

Значения максимального и минимального содержания сероводорода на разных глубинах Черного моря (в мл/л)

Глубина, м	Содержание H_2S		Наибольшая разница
	максимальное	минимальное	
300	1,9—1,7	1,1—1,3	0,8
500	3,9—3,7	2,3—2,7	1,6
750	5,5—5,3	3,9—4,1	1,6
1000	6,3—6,1	5,1—5,3	1,2
1250	6,5—6,3	5,5—5,7	1,0
1500	7,0—6,5	5,5—6,0	1,5
1750	7,5—7,0	5,5—6,0	2,0
2000	7,5—7,0	5,7—6,0	1,8

На рис. 29—37 показано пространственное расположение областей максимального и минимального содержания сероводорода в воде моря на различных его глубинах. Они дают лишь схематическое представление о возможном расположении указанных областей, так как для построения изосульфид использованы результаты хотя и многолетних, но эпизодических наблюдений.

Из рис. 30—37 следует, что границы расположения максимумов сероводорода и их минимумов на различных глубинах в ряде случаев довольно близки. Максимумы сероводорода чаще представлены в виде замкнутых областей; они расположены в западной, центральной и восточной частях моря. Минимумы сероводорода или расположены в виде замкнутых ареалов между максимумами сероводорода, или представлены в виде отдельных изолиний; конфигурация некоторых из них близка к конфигурации береговых линий. Это, очевидно, связано с установленным фактом опускания вод вблизи берега. Особенно значительно развитие максимумов сероводорода на 300 м (по сравнению с 500 и 750 м), что, возможно, связано с повышенным водообменом на этой глубине. Значительно также число областей максимального и минимального содержания сероводорода на 1250 м, где они часто располагаются в меридиональном направлении. Частично они повторяются на нижележащих глубинах.

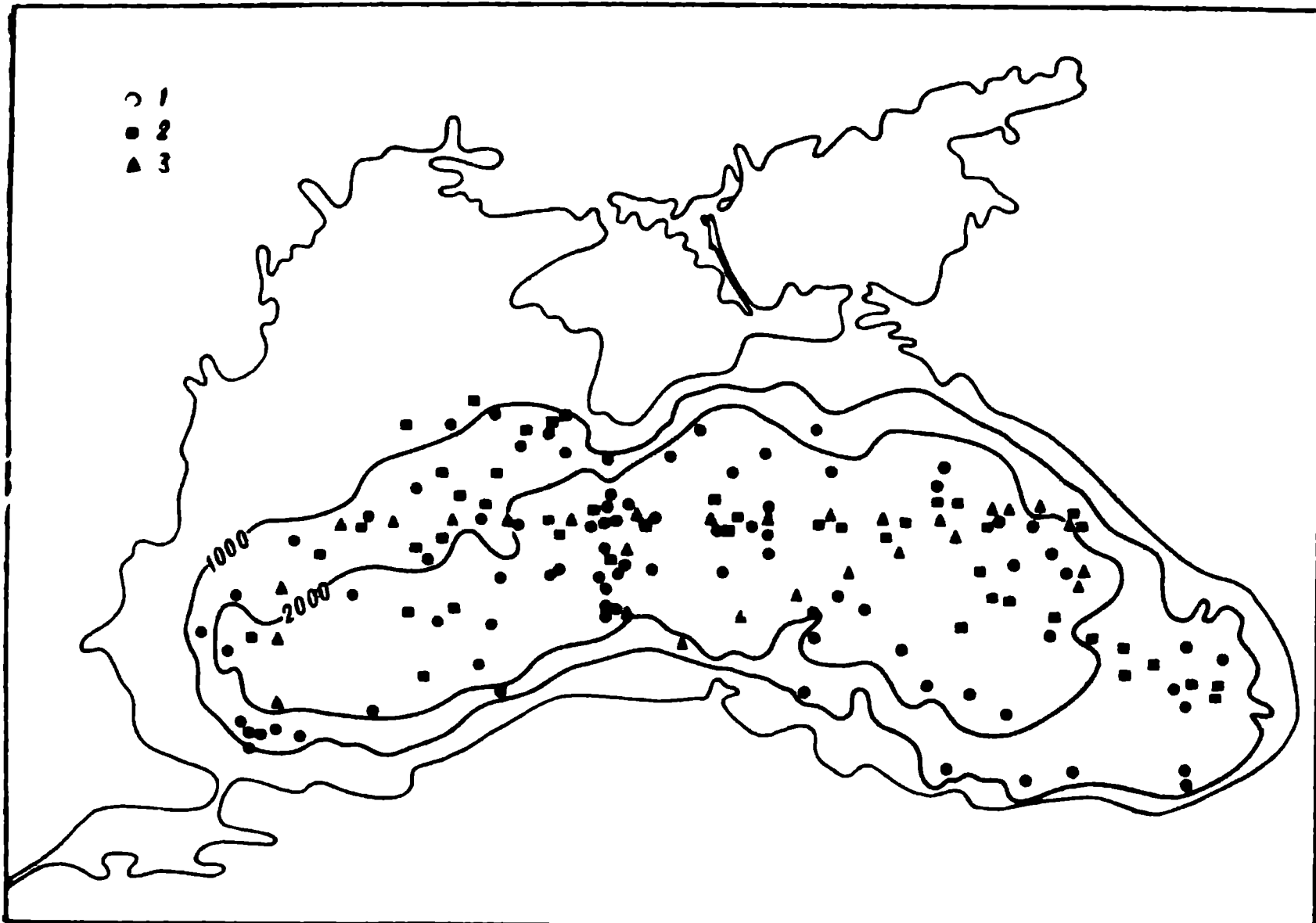


Рис. 29. Расположение станций в Черном море, где производилось определение сероводорода в 1924—1927, 1951—1955 и 1960 гг.

Станции выполнены: 1 — гидрографическими экспедициями в 1924—1927 гг.; 2 — Морским гидрофизическим институтом АН СССР в 1951—1955 гг.; 3 — то же, в 1960 г.

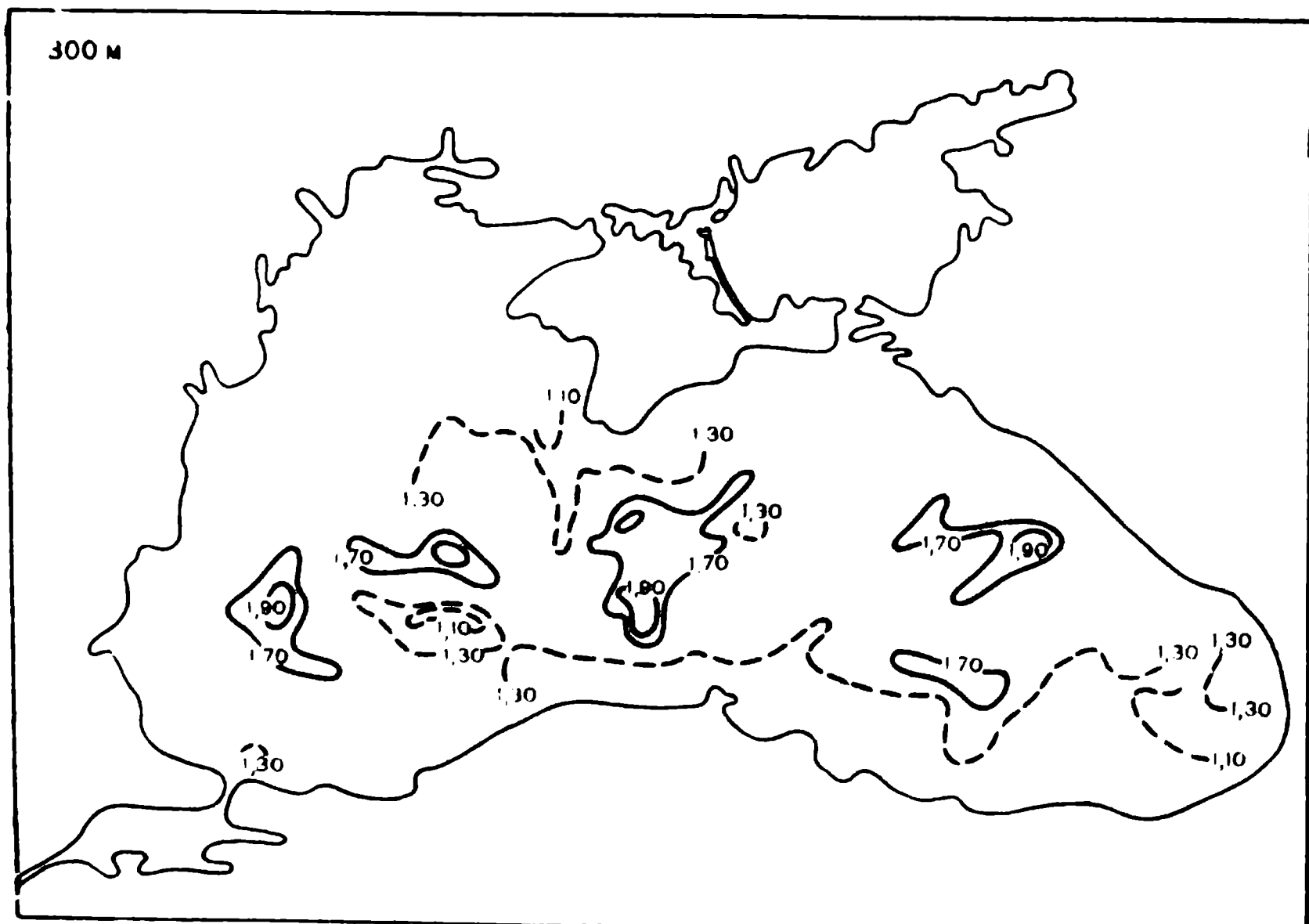


Рис. 30. Расположение областей максимального (сплошная линия) и минимального (пунктир) содержания сероводорода (в мл H_2S/l) на горизонте 300 м (Скопичев и Смирнов, 1965).

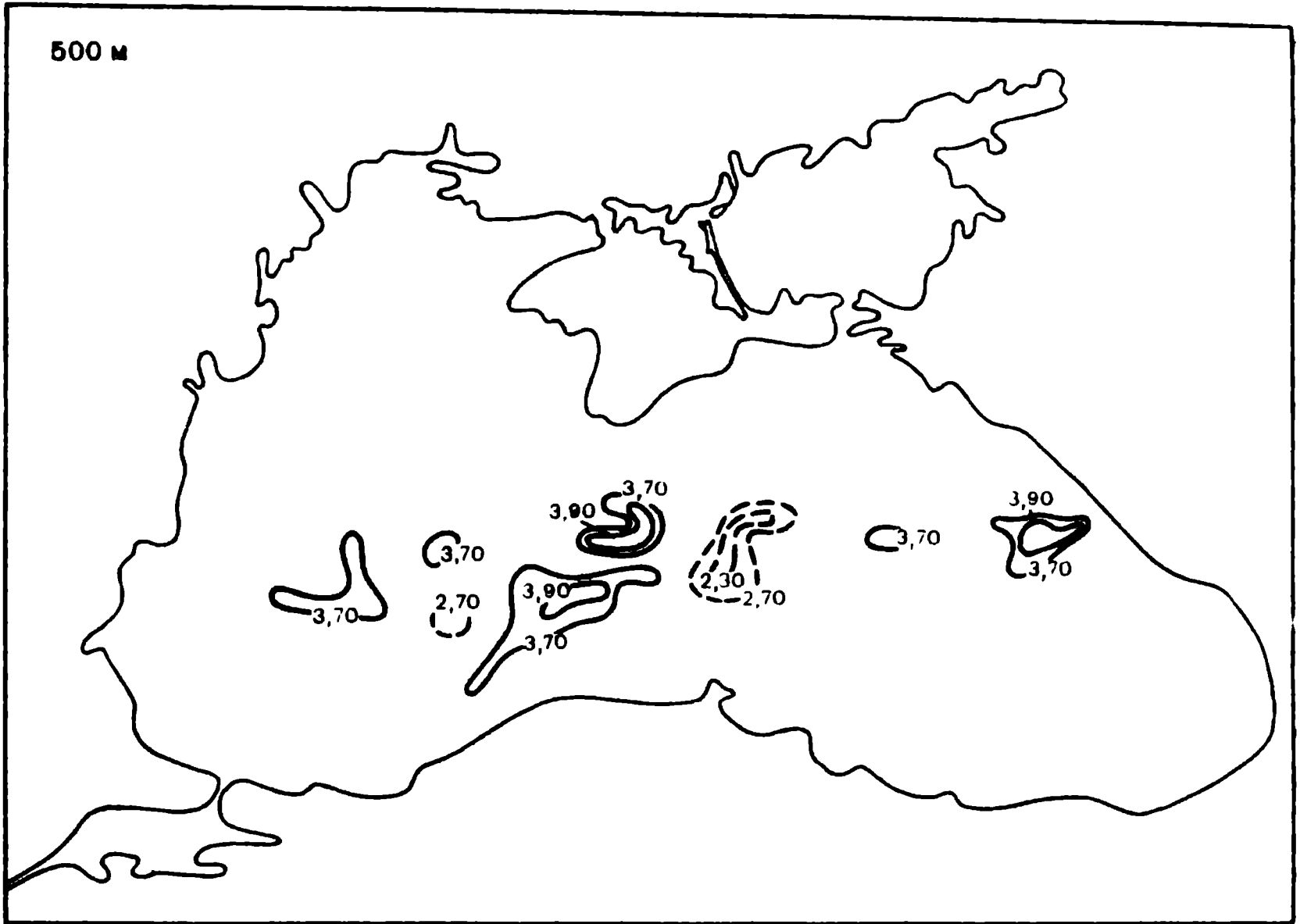


Рис. 31. Расположение областей максимального (сплошная линия) и минимального (пунктир) содержания сероводорода (в мл $\text{H}_2\text{S}/\text{л}$) на горизонте 500 м (Скопинцев и Смирнов, 1965).

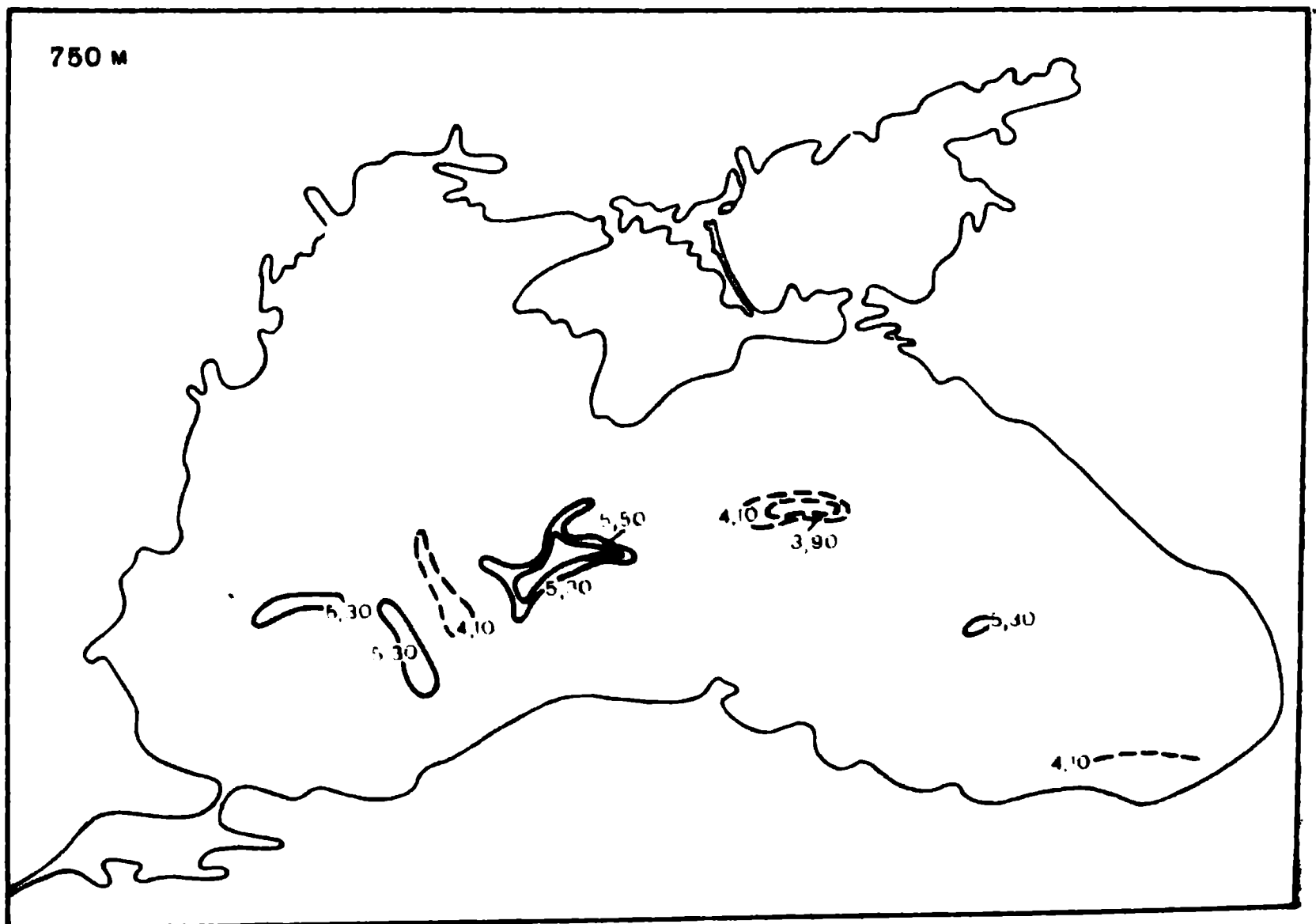


Рис. 32. Расположение областей максимального (сплошная линия) и минимального (пунктир) содержания сероводорода (в мл $\text{H}_2\text{S}/\text{л}$) на горизонте 750 м (Скопинцев и Смирнов, 1965).

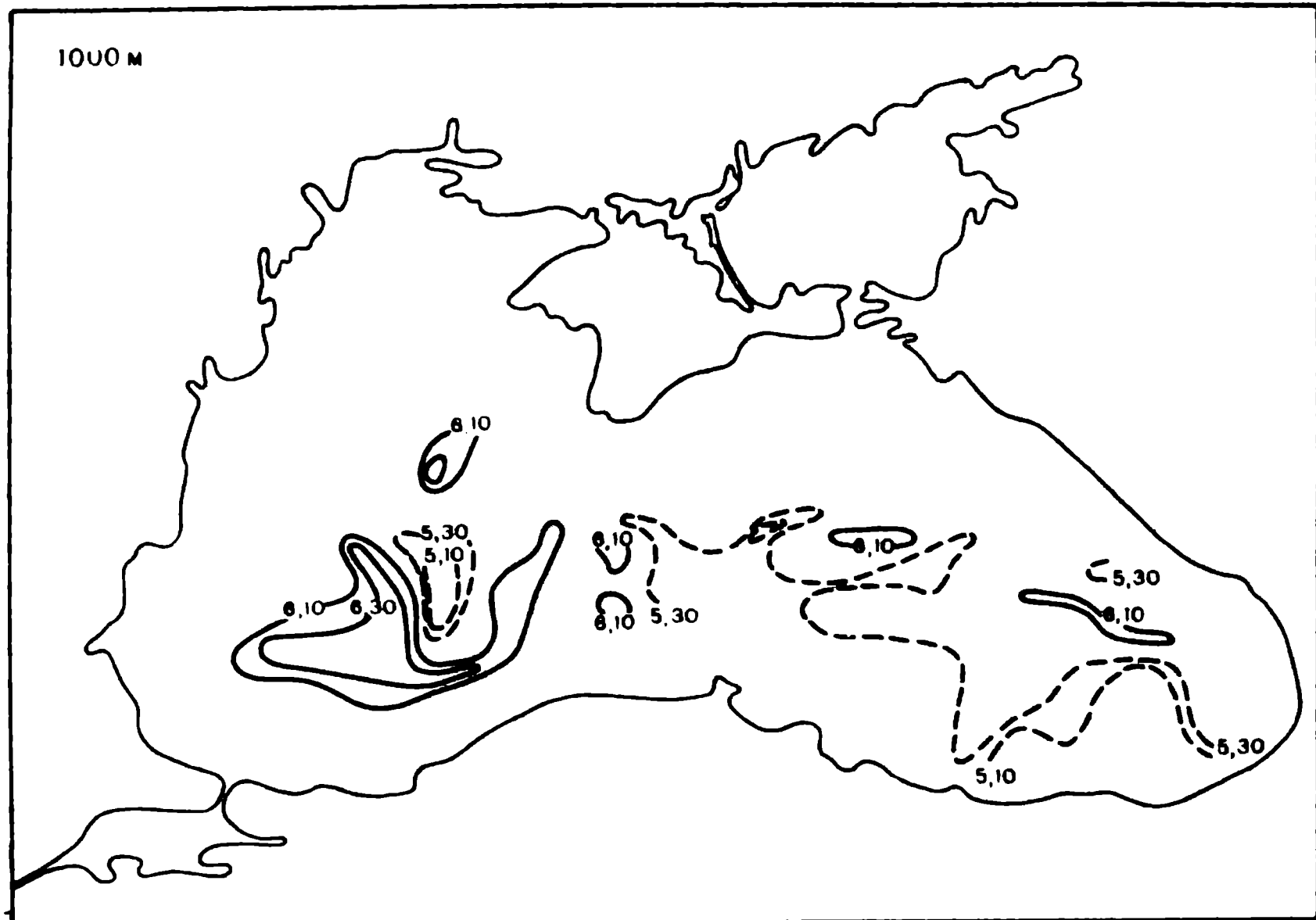


Рис. 33. Расположение областей максимального (сплошная линия) и минимального (пунктир) содержания сероводорода (в мл $\text{H}_2\text{S}/\text{л}$) на горизонте 1000 м (Скопинцев и Смирнов, 1965).

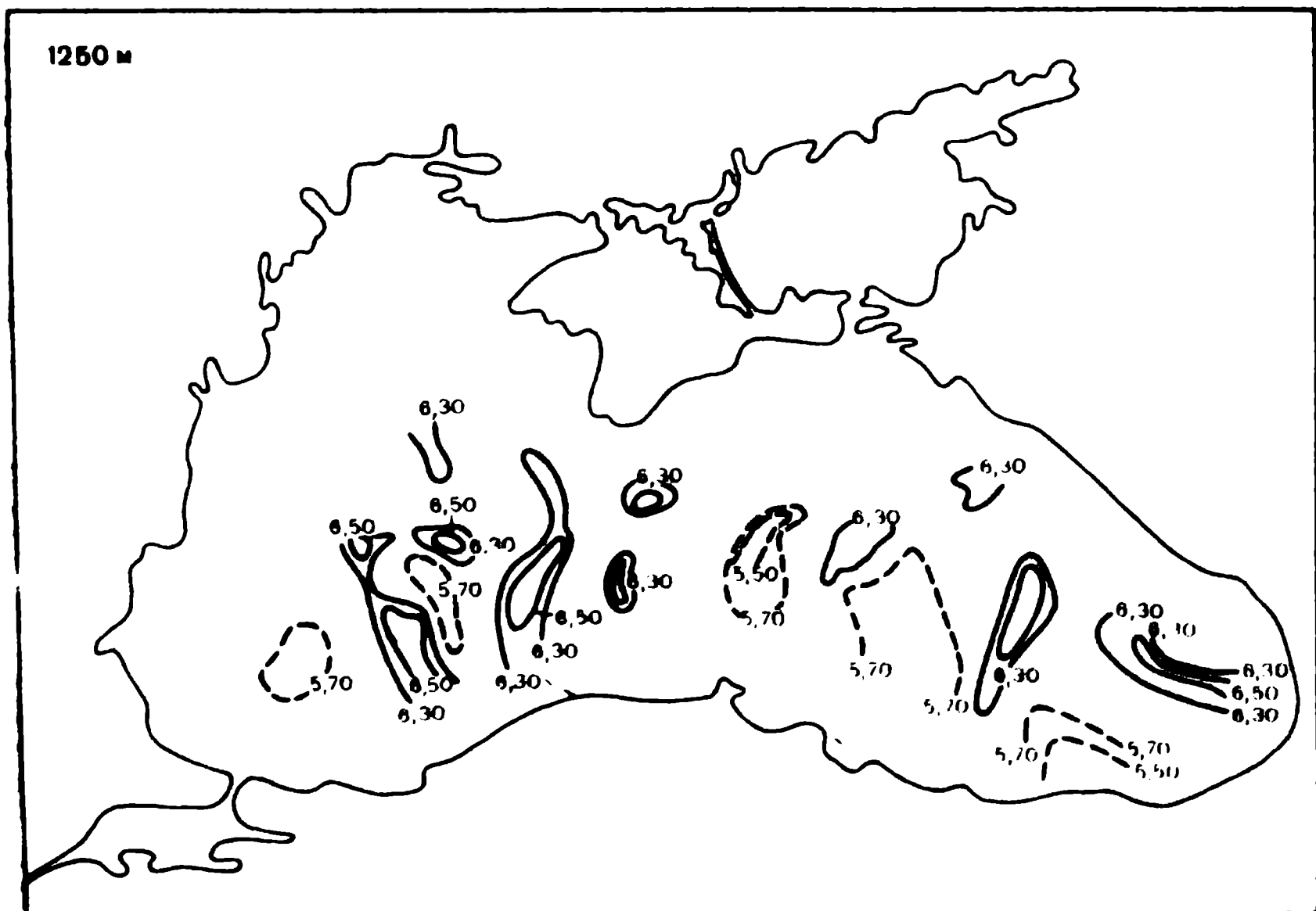


Рис. 34. Расположение областей максимального (сплошная линия) и минимального (пунктир) содержания сероводорода (в мл $\text{H}_2\text{S}/\text{л}$) на горизонте 1250 м (Скопинцев и Смирнов, 1965).

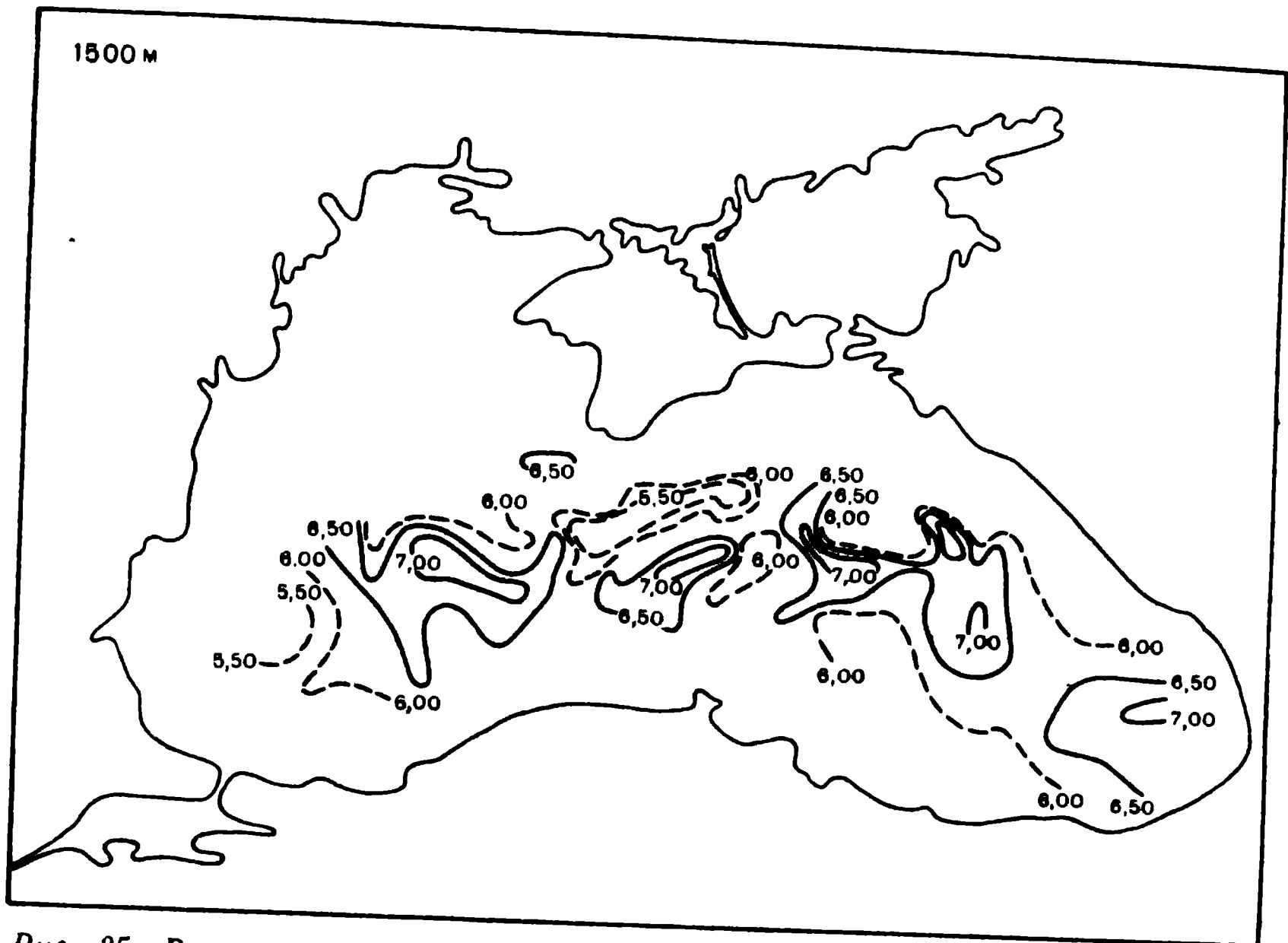


Рис. 35. Расположение областей максимального (сплошная линия) и минимального (пунктир) содержания сероводорода (в млH₂S/л) на горизонте 1500 м (Скопинцев и Смирнов, 1965).

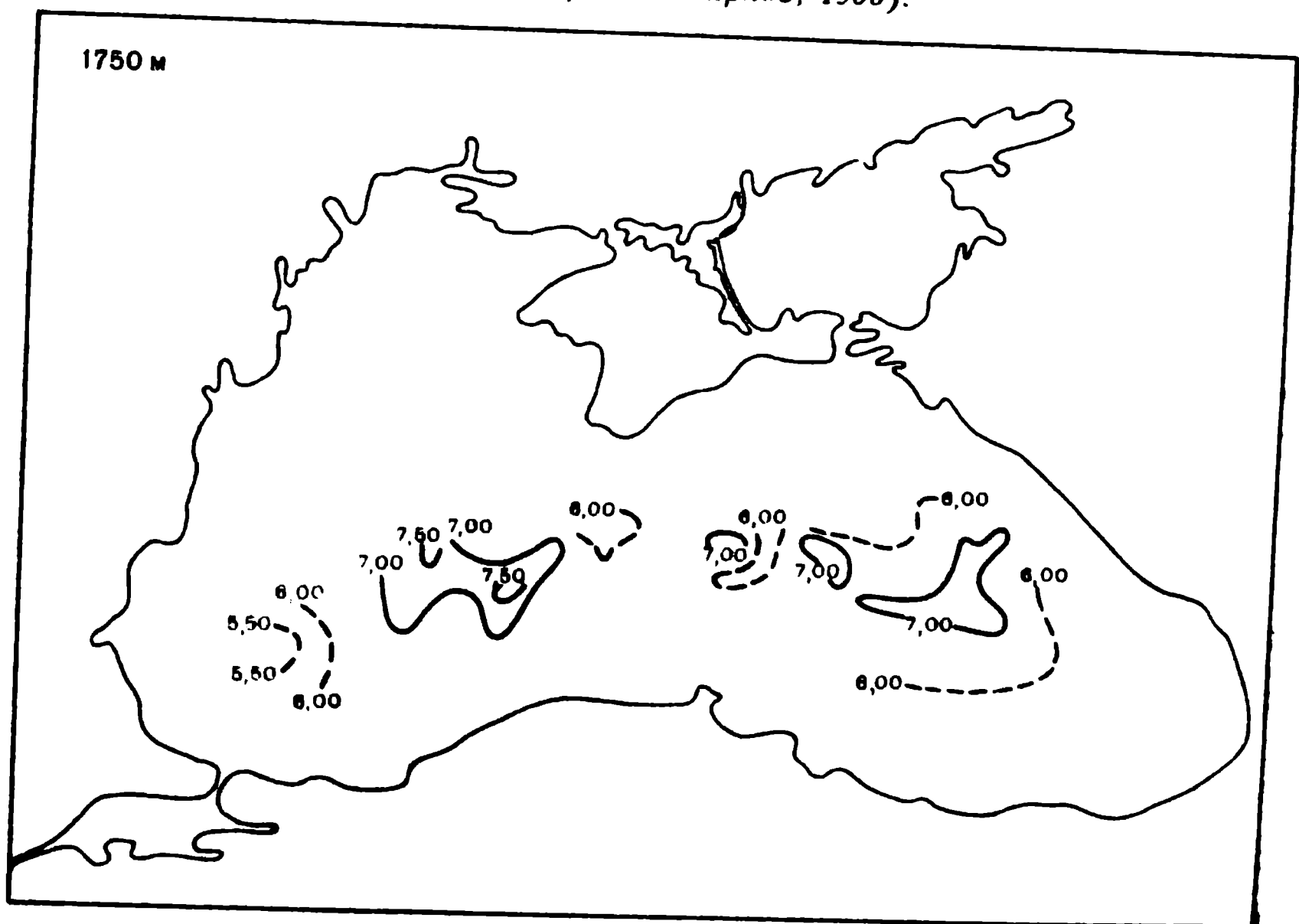


Рис. 36. Расположение областей максимального (сплошная линия) и минимального (пунктир) содержания сероводорода (в млH₂S/л) на горизонте 1750 м (Скопинцев и Смирнов, 1965).

Как было показано в табл. 60, среднеарифметические значения хлорности, вычисленные для одинаковых глубин по тем же материалам, какие были использованы для соответствующих расчетов сероводорода, также имели отклонения от измеренных величин. Очевидно, что максимумы хлорности и содержания сульфидов обусловлены подъемом воды, а минимумы — их опусканием. Эти области опускания и поднятия изосульфид в основ-

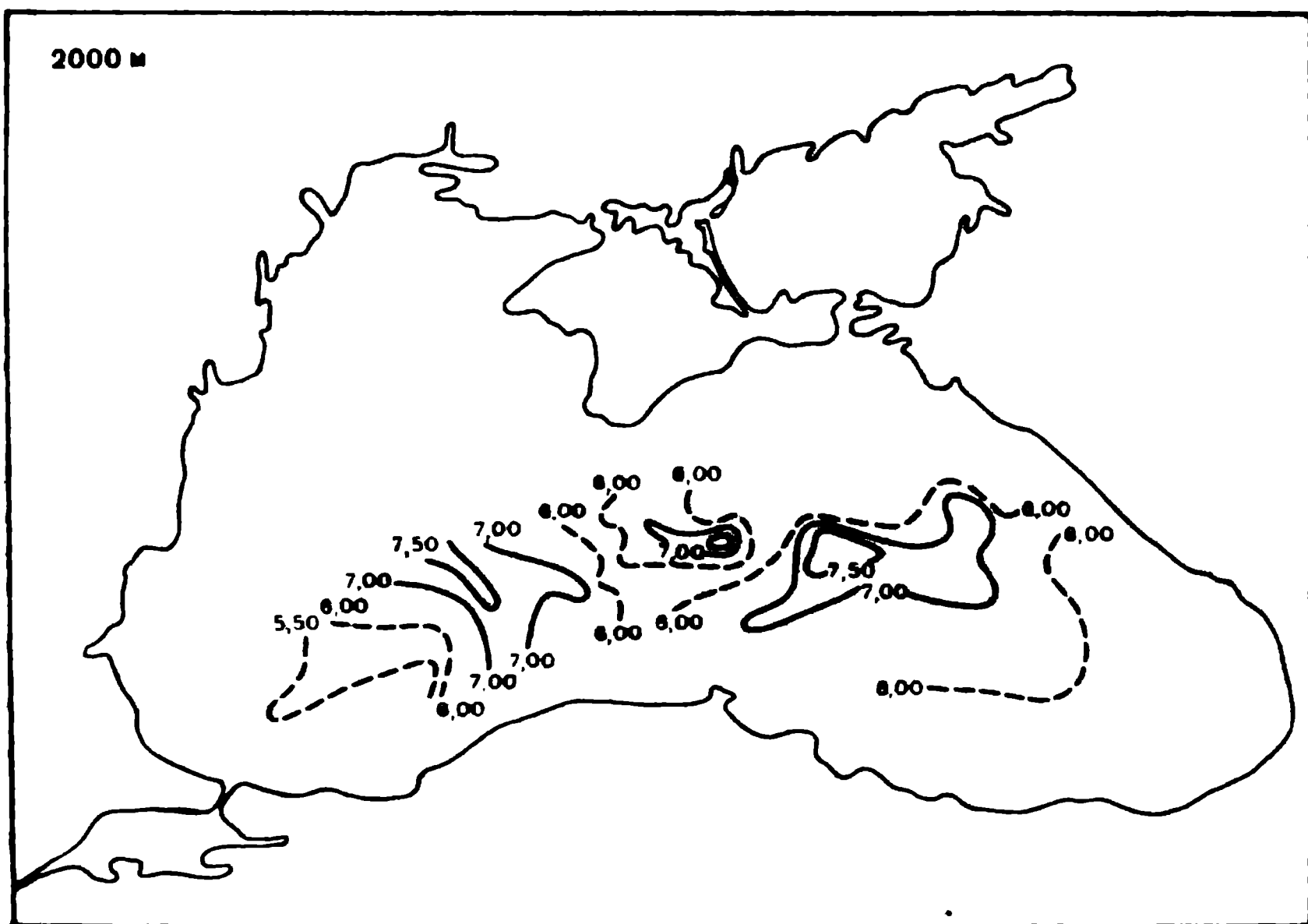


Рис. 37. Расположение областей максимального (сплошная линия) и минимального (пунктир) содержания сероводорода (в $\text{мг H}_2\text{S/л}$) на горизонте 2000 м (Скопинцев и Смирнов, 1965).

ном согласуются с построенными (на большом материале) схемами распределения изолиний температуры и солености воды Черного моря (Новицкий, 1964).

Результаты проведенной М. А. Добржанской (1967а) обработки материалов синхронных исследований Черного моря в толще 0—300 м подтверждают рассмотренные выше результаты предшествующих эпизодических исследований: на одинаковых глубинах области подъема вод характеризовались более высоким содержанием сероводорода, чем области опускания вод; соответственным образом располагались изоксигены (рис. 38—41). В различные сезоны наблюдалось перемещение областей высокого и низкого содержания сероводорода, а также различие

величины его максимального содержания на одних и тех же глубинах. Так, в октябре—ноябре 1954 г. на 150 м вся центральная часть моря характеризовалась повышенным содержа-

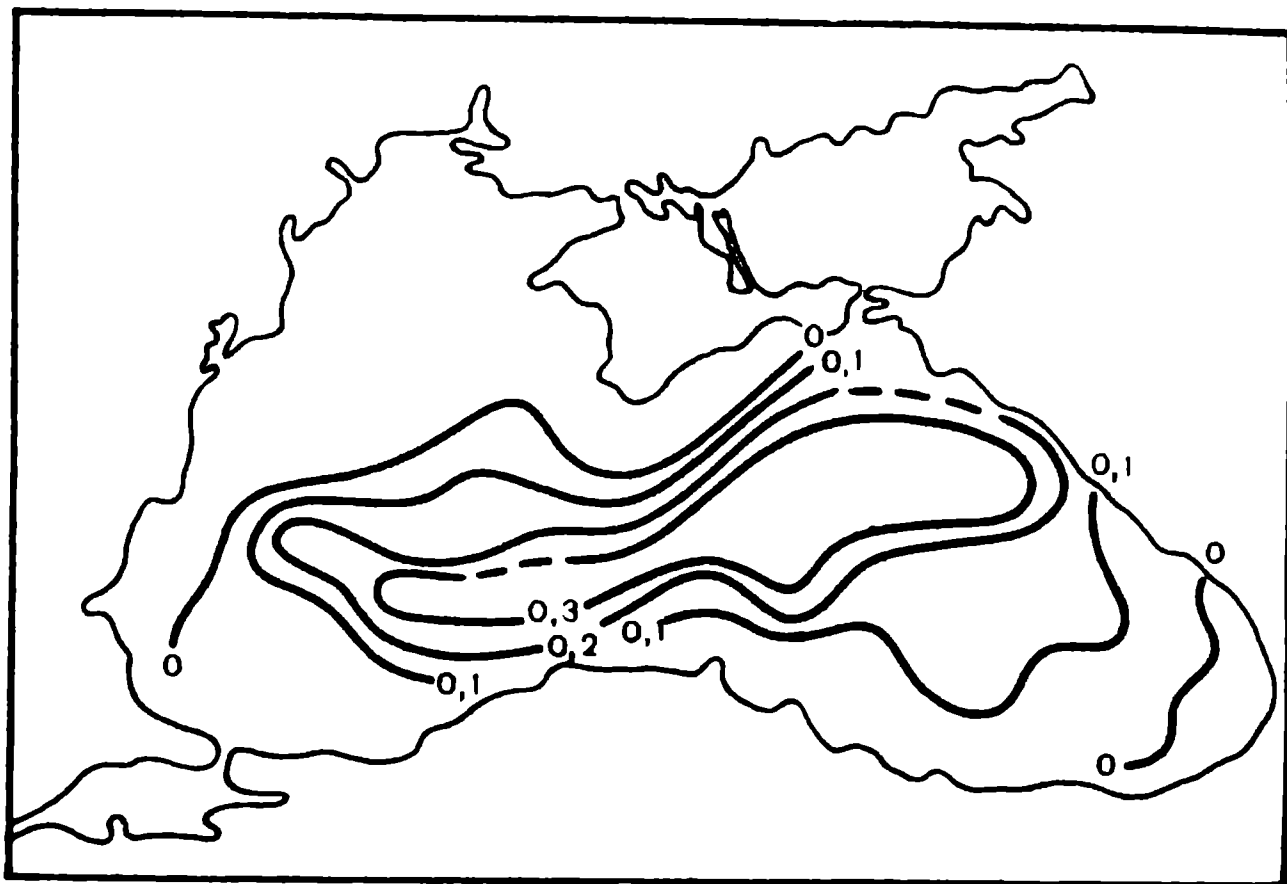


Рис. 38 Распределение сероводорода (в мл/л) на горизонте 150 м в октябре—ноябре 1954 г. (по Добрянской, 1967а).

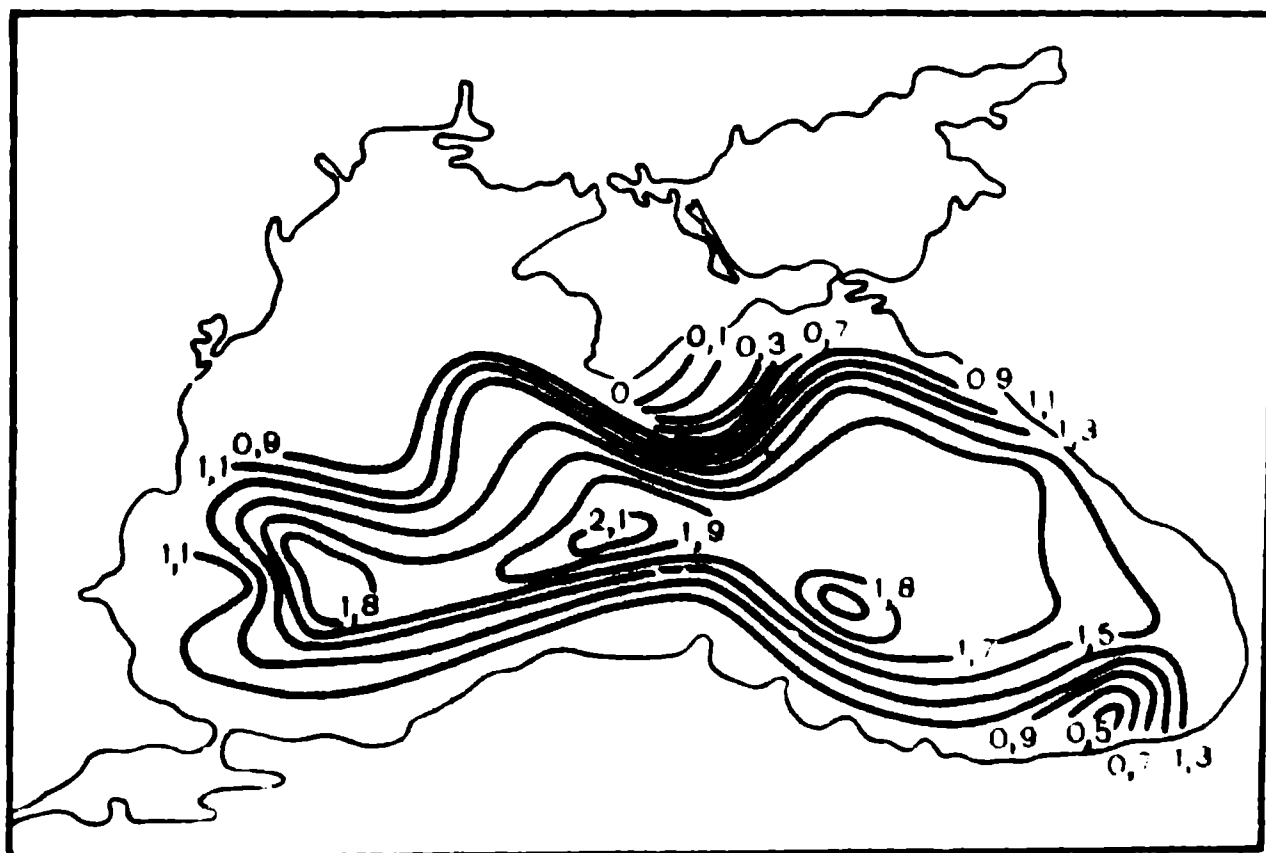


Рис. 39 Распределение сероводорода (в мл/л) на горизонте 300 м в октябре—ноябре 1954 г. (по Добрянской, 1967а).

нием H_2S (0,3 мл/л), а в феврале 1956 г. оно немного превышало 0,1 мл/л; на 300 м количество H_2S соответственно достигало 2,1 и 1,8 мл/л. Расположение изолиний с экстремальным содержанием сероводорода в ряде участков моря довольно близко к тому, что было получено в наших расчетах

Неодинаковый характер вертикального распределения сероводорода в глубоководной части изученной акватории Черного моря был подтвержден работами Я. К. Гололобова и др. (1968).

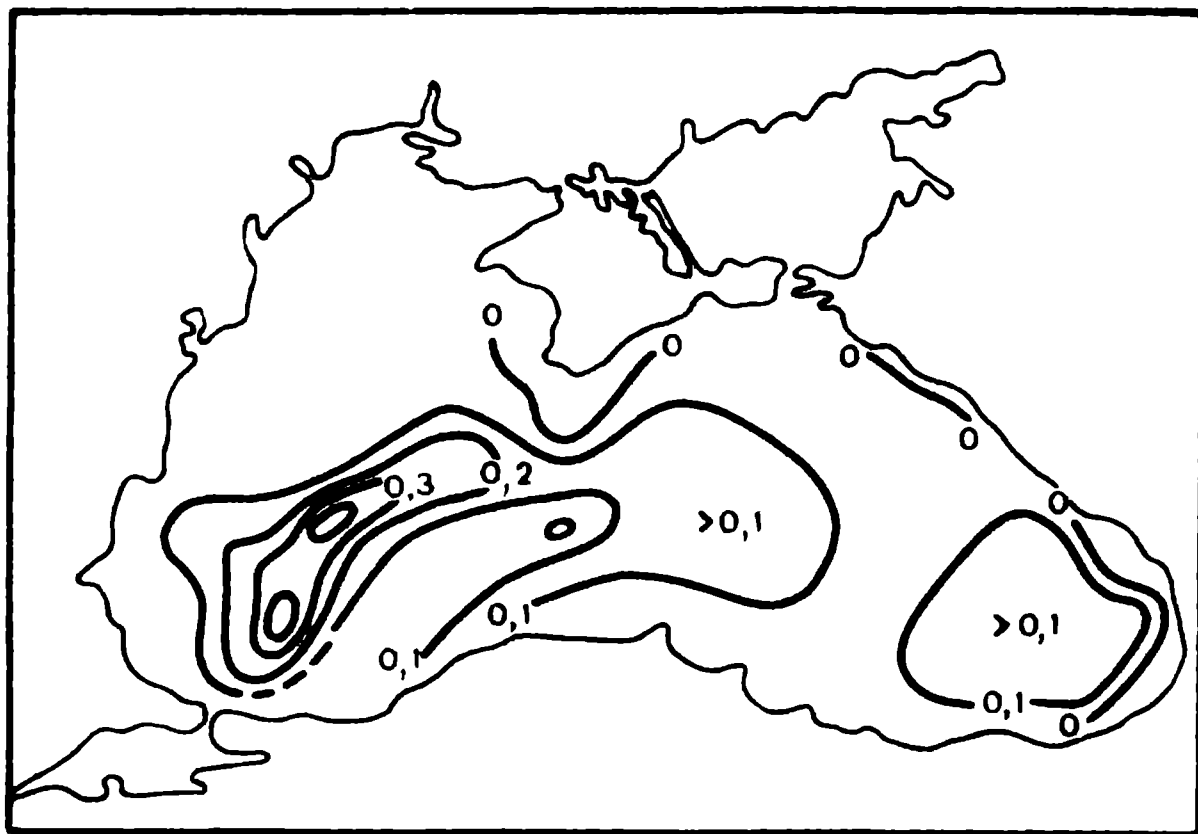


Рис 40. Распределение сероводорода (в мл/л) на горизонте 150 м в феврале 1956 г. (по Добржанской, 1967а).

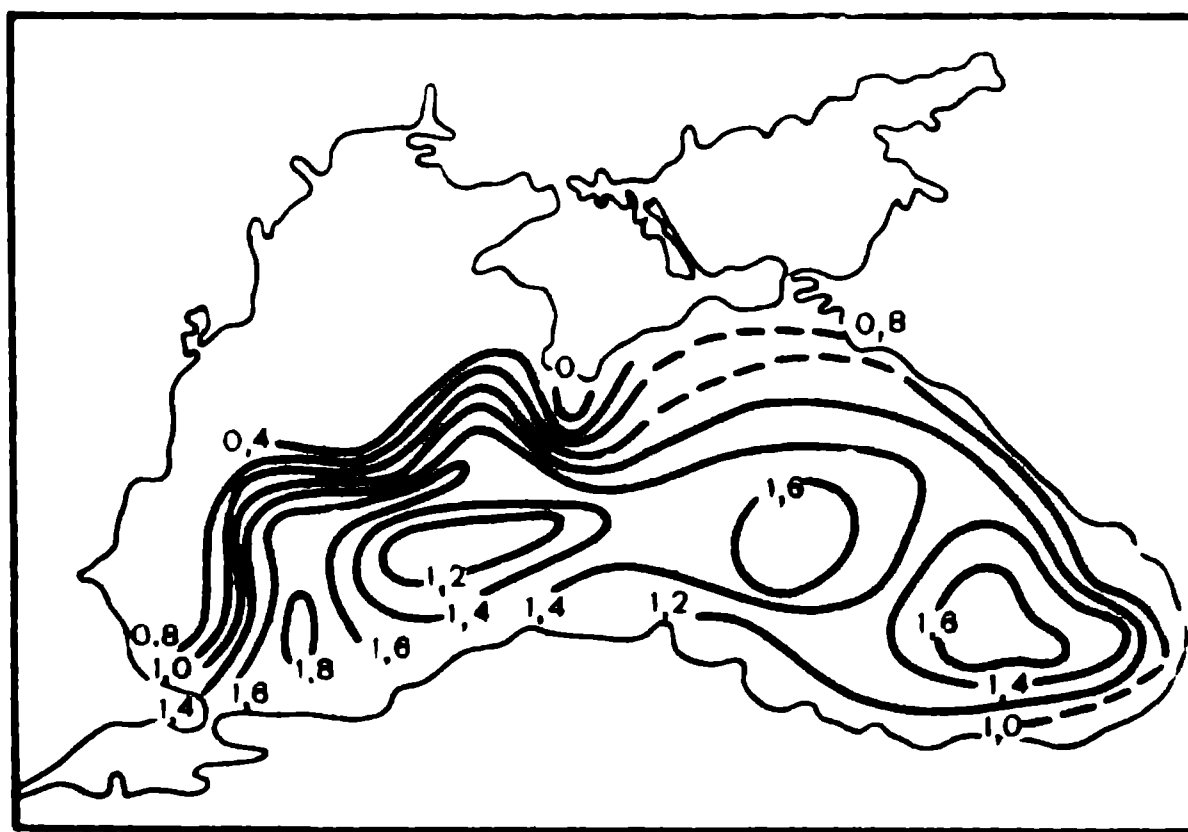


Рис 41. Распределение сероводорода (в мл/л) на горизонте 300 м в феврале 1956 г. (по Добржанской, 1967а).

Вычисленные ими значения разниц между максимальным и минимальным содержанием сероводорода на глубинах от 500 до 2000 м были больше в июне 1965 г. по сравнению с сентябрем 1963 г. Их значения были выше вычисленных нами для одних и тех же глубин. Характерно, что и величины щелочности ниже 1000 м не всегда возрастали с глубиной

Убедительным доказательством влияния динамических факторов на распределение сероводорода в воде Черного моря могут служить результаты его определения на суточной станции, выполненной 13 октября 1953 г. в восточной части моря (Скопинцев и Губин, 1955). Глубина станции более 2000 м, продол-

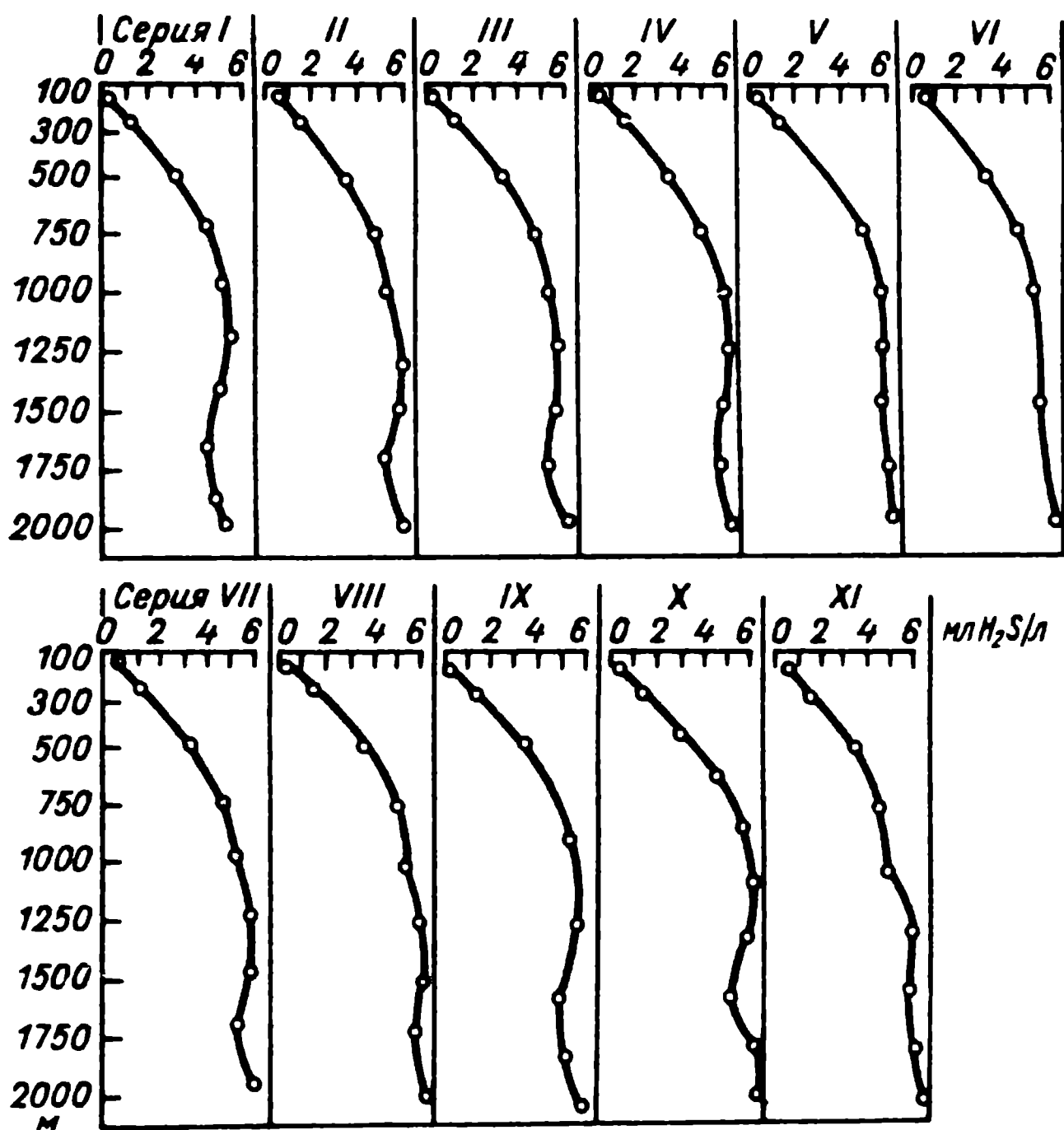


Рис. 42. Вертикальное распределение сероводорода (в мл/л) на двухсуточной станции № 737 в октябре 1960 г. (по Скопинцеву и Смирнову, 1962).

Серии I — 20 ч 37 мин, II — 00 ч 13 мин, III — 01 ч 22 мин, IV — 08 ч 08 мин, V — 12 ч 21 мин, VI — 17 ч 20 мин, VII — 21 ч 01 мин, VIII — 00 ч 16 мин, IX — 04 ч 23 мин, X — 08 ч 52 мин, XI — 12 ч 31 мин

жительность работ 14 ч. В течение этого времени глубина положения изосульфид 1, 2, 4 и 6 мл H_2S /л изменялась на несколько десятков метров. Соответственно менялось положение изоксиген. На широтном разрезе, проведенном в последующее время работ, положение изосульфид 2 мл H_2S /л колебалось от 320 до 480 м, 4 мл H_2S /л — от 500 до 780 м и 6 мл H_2S /л — от 820 до 1720 м. Не оставалось постоянным и положение изогалин.

На двухсуточной станции, выполненной в 1960 г. в центральной части моря (Скопинцев и Смирнов, 1962), отмечены

колебания содержания сероводорода в слое от 1000 м до дна (рис. 42). В этом случае проявлялось периодическое понижение содержания сероводорода и последующее выравнивание; изменение его концентрации в слое 1500–1750 м в течение суток доходило до 2,3 мл/л. Одновременно в этом слое изменилась и соленость; за весь срок наблюдений максимальное ее изменение составляло 0,11‰. На рис. 43 представлено расположение изосульфид на этой станции в последовательные часы ее проведения.

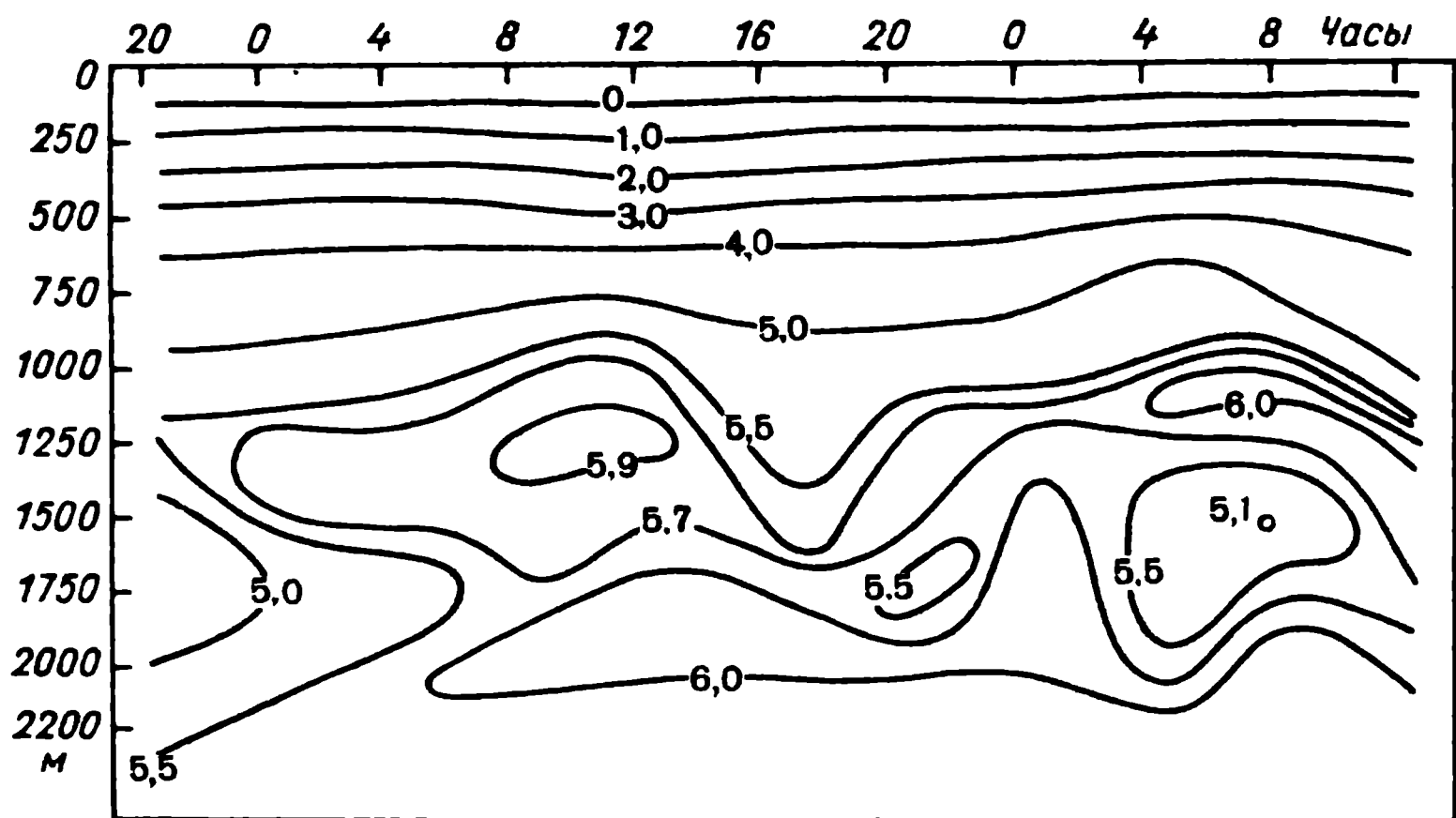


Рис. 43. Расположение изосульфид (в мл/л) на двухсуточной станции № 737 в октябре 1960 г (по Скопинцеву и Смирнову, 1962).

Проведенные в том же рейсе работы на широтном разрезе дали весьма своеобразную картину распределения изосульфид (рис. 44). Вместо привычных куполов в центрах халистатических областей наблюдался глубокий прогиб изосульфид 4,5 и 5,5 мл H_2S /л ниже 500 м в центре восточной половины моря. Изогалины (рис. 45) и изолинии других характеристик также понижались в центрах западных и восточных областей моря. Такое своеобразное распределение изолиний на широтном разрезе моря, очевидно, было следствием преобладания в период времени, предшествовавший экспедиции, сильных ветров южного направления, которые и обусловили антициклоническую систему циркуляции вод (Войт и др., 1961). Последствия такой синоптической обстановки удержались дольше в глубинных водах моря, характеризующихся невысокой устойчивостью. Как было отмечено в разделе 8.3, также своеобразно было в этом рейсе и распределение изолиний pCO_2 глубже 100 м.

Показанное на рис. 30–37 распределение областей макси-

мального и минимального содержания H_2S на разных горизонтах глубоководной части моря, в общем согласующееся с рас-

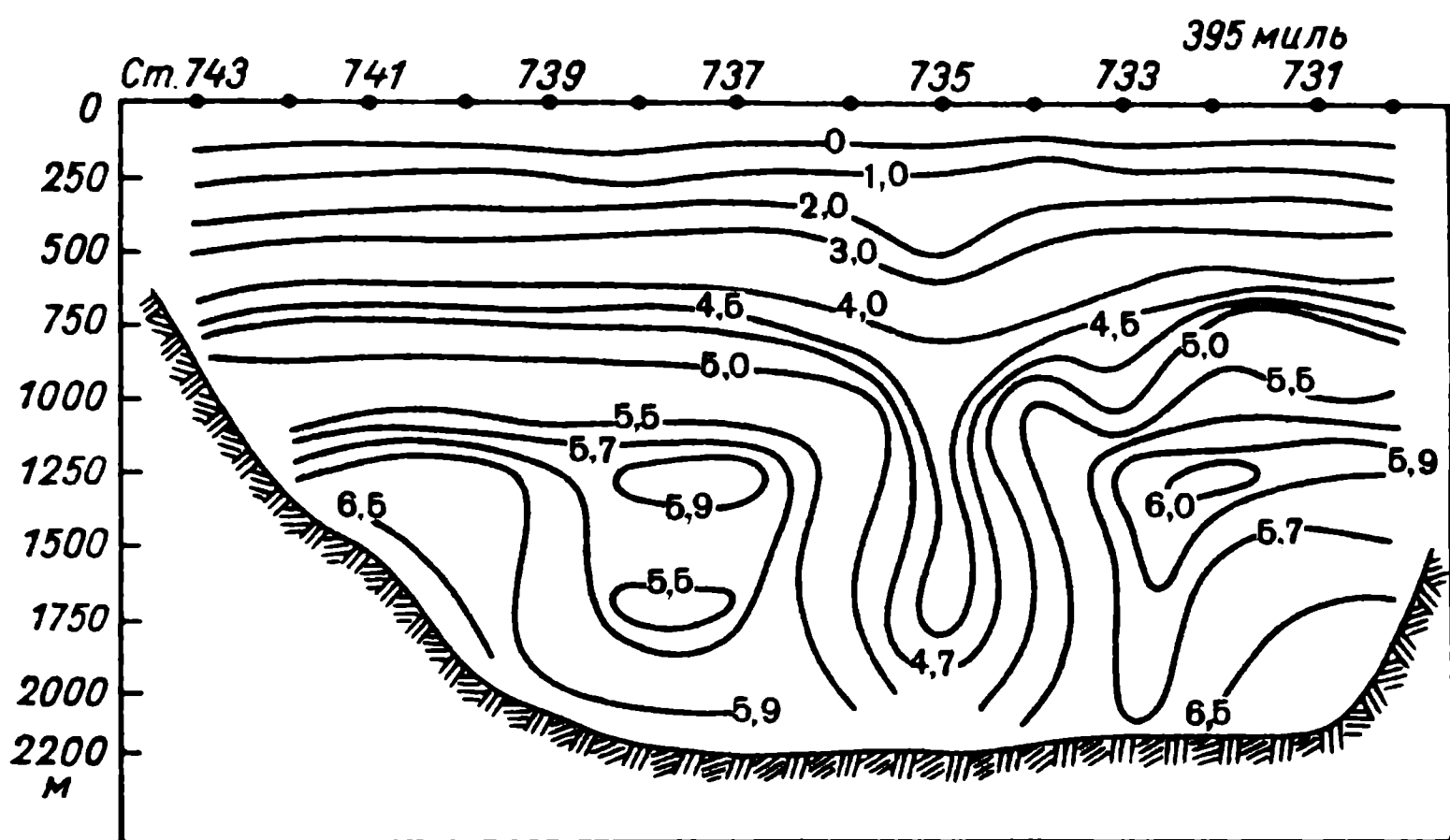


Рис. 44. Распределение сероводорода (в мл/л) по параллели $43^\circ 30'$ в октябре 1960 г. (по Скопинцеву и Смирнову, 1962).

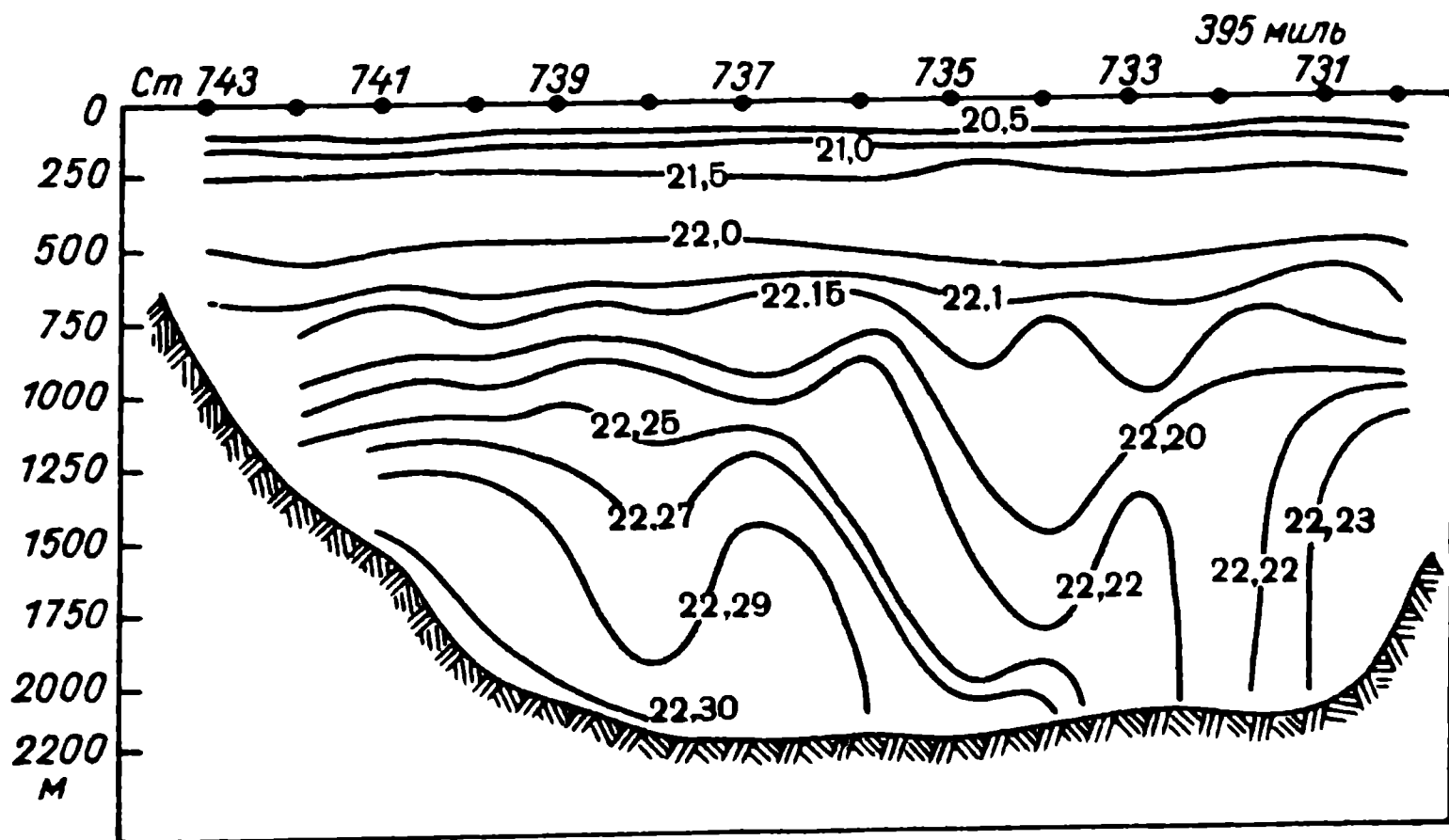


Рис. 45. Распределение солености (в ‰) по параллели $43^\circ 30'$ в октябре 1960 г. (по Скопинцеву и Смирнову, 1962)

пределением максимальных значений хлорности и температуры воды, дает основание говорить о вероятности существования разнонаправленного вертикального водообмена в этой части моря. Как показано в главе 4, произведенные расчеты позволяют получить представление о порядке величины средних скоростей вер-

тикального перемещения вод. Расчеты В. И. Беляева, А. Г. Колесникова, Б. А. Нелепо (1966 и 1967) также подтвердили существование сезонной изменчивости этих значений (как по величине, так и по знаку), на что указывают в своих работах М. А. Добржанская (1967а) и Г. И. Барышевская (1966 и 1968).

По-видимому, детальное изучение распределения H_2S в Черном море может дать полезный материал и для оценки циркуляции вод в этом море. То же следует сказать и о некоторых других химических характеристиках.

Построенная В. А. Бибином (1964) динамическим методом схема циркуляции вод в 0—500-метровом слое юго-восточной части Черного моря совпала со схемой, построенной по распределению кислорода и фосфатов. Характерно, что установленные в этом районе области подъема и опускания вод практически граничат друг с другом. То же наблюдалось нами в северо-восточной части моря по распределению кислорода (см. раздел 8.1).

В заключение следует отметить, что существование в море областей с максимальным и минимальным содержанием H_2S в ряде случаев может также определяться и биологическими факторами. Согласно Ю. И. Сорокину (1962а), величина биологической продуктивности в поверхностных слоях отдельных районов Черного моря различна. В то же время в ряде случаев намечается прямая связь между положением областей с максимальным содержанием H_2S и высокой продуктивностью фитопланктона; в таких районах в силу поступления большого количества $ОВ$ интенсивность сульфатредукции (и, следовательно, интенсивность образования H_2S) будет выше.

С другой стороны, в отдельных участках верхней части сероводородной зоны могут быть более или менее благоприятные условия для окисления H_2S , что в свою очередь может способствовать развитию областей с минимальным и максимальным его содержанием в воде моря.

12.2. Сульфиты и тиосульфаты

Первые определения сульфитов и тиосульфатов в воде Черного моря сделаны в 1926 г. П. Т. Данильченко и Н. И. Чигириным (1926). В последующем такие определения были выполнены в Институте океанологии АН СССР Э. А. Остроумовым (Бруевич, 1953) и в Морском гидрофизическом институте АН СССР (Скопинцев и Губин, 1955) (табл. 63).

Из табл. 63 следует, что содержание суммы сульфитов и тиосульфатов на одних и тех же глубинах значительно колеблется; в наших исследованиях в трети отобранных проб воды указан-

Таблица 63

Содержание суммы сульфитов и тиосульфатов в воде Черного моря
(в $\text{mgS}_2\text{O}_3^{2-}/\text{л}$)

Глубина, м	По П. Т. Данильченко и Н. И. Чигирину	По Э. А. Остроумову	По Б. А. Скопинцеву и Ф. А. Губину
150		0,00	0,00
200	1,15	0,00—0,40	0,30—1,60
250		0,00	0,00—1,10
300	0,61—1,44	0,00—0,81	0,00—0,80
500	1,58—1,80	0,34—1,00	0,00—1,90
700—725		3,00—4,30	
750		0,67—1,14	0,00—1,10
1000	1,10—1,80	0,67—1,10	0,50—2,30
1250			0,50—1,60
1500	0,58—2,59	0,40—1,00	0,00—1,10
1750			0,00—0,80
2000—2100	0,79—2,83	0,81—1,00	

ные соединения не были найдены. В поверхностных водах эти соединения не обнаружены.

В большинстве случаев наименьшее их содержание, выраженное в $\text{mgH}_2\text{S}/\text{л}$ (от 0,04 до 0,24 $\text{mgH}_2\text{S}/\text{л}$), характерно для верхней части сероводородной зоны. С глубиной их содержание в одних исследованиях возрастало равномерно, в других наибольшие их величины найдены на 700—725 м (0,45—0,65 $\text{mgH}_2\text{S}/\text{л}$) и на 1000 м (0,34 $\text{mgH}_2\text{S}/\text{л}$), а далее с глубиной их концентрация убывала. Характерно, что пробы воды с 700—725 м имели голубоватую муть, которая оказалась коллоидальной серой; то же было обнаружено и в пробах воды, взятых с больших глубин моря (Данильченко и Чигирин, 1926).

Согласно Э. А. Остроумову (Бруевич, 1953), сульфиты или содержались в воде в ничтожных количествах, или их не было. В опытах по изучению химического окисления H_2S американские исследователи (Cline and Richards, 1969) нашли, что продукты окисления H_2S состоят на 60% из сульфатов, 30% приходится на тиосульфаты и остальное на сульфиты. Таким образом, в дальнейшем можно говорить только о тиосульфатах.

Что же определяет их наличие и своеобразное распределение по вертикали? Здесь, очевидно, следует рассмотреть вопрос о происхождении тиосульфатов в воде Черного моря: являются ли они промежуточными продуктами процесса восстановления сульфатов до сероводорода или это промежуточные продукты окисления последнего. Первое предположение экспериментально еще не подтверждено. Образование же тиосульфатов в качестве

промежуточного продукта окисления H_2S и сульфидов было установлено в опытах на водных растворах (Щукарев и Кирева-Тузупакова, 1931; Черкинский и др., 1949; Левченко, Макарова, 1950; Иванов, 1957; Скопинцев, Карпов, Вершинина, 1959; Алферова и Титова, 1969; Cline and Richards, 1969); сульфиты в этих опытах были найдены лишь в малых количествах. Проведенные Ю. И. Сорокиным детальные исследования окисления H_2S и сульфидов с применением ^{35}S в водных растворах и в водах меромиктических озер и Черного моря подтвердили точку зрения С. Н. Черкинского и др. (1949) о том, что этот процесс идет в 2 стадии (см. главу 14).

Если исходить из приведенных выше данных, то образование тиосульфатов в воде Черного моря должно происходить при окислении H_2S в слое их сосуществования с кислородом, а также вплоть до нижней границы наличия нитратов. Как же можно объяснить нахождение тиосульфатов в воде больших глубин этого моря вплоть до 2000 м? С. В. Бруевич (1953) допускал возможность их проникновения в верхнюю часть сероводородной зоны до 1000 м вследствие турбулентного перемешивания. Наличие тиосульфатов в воде от 1000 м до дна при постепенном возрастании их содержания он объясняет вероятностью их образования в виде промежуточного продукта при восстановлении сульфатов в сероводородной зоне. Однако, как отмечалось выше, возможность этого процесса до сего времени еще не установлена. Обращает на себя внимание наличие большой мути в тех пробах воды (с 700—725 м — см. табл. 63), где было найдено наибольшее содержание тиосульфатов; П. Т. Данильченко и Н. И. Чигирин (1926) отмечали, что одной из особенностей придонной черноморской воды является серовато-желтый оттенок и легкая опалесценция, которая при стоянии увеличивалась от выделившейся серы — в результате окисления H_2S кислородом воздуха.

В статье, посвященной изучению причины появления «мутной воды» на больших глубинах Черного моря, М. А. Добржанская (1953) отмечала, что помутнение сероводородсодержащей воды наступает при отборе ее из батометра. По ее мнению, это обусловлено соприкосновением воды с кислородом воздуха, что создавало благоприятные условия для окисления сульфидов с образованием молекулярной серы. То же явление наблюдал Ю. И. Сорокин (1965) в случае применения для отбора воды металлического батометра. Иногда помутнение происходит в самом батометре, шероховатые стенки которого, по его мнению (Сорокин, 1970в), могут содержать абсорбированный кислород. Это явление не наблюдалось, если глубинные пробы воды отбирались в пластмассовые батометры или в стеклянные бактериологические баллоны. Не было такого помутнения глубинной

воды и в наших работах, когда использовались металлические батометры, покрытые изнутри церезином.

Эти наблюдения согласуются с результатами рассмотренного здесь механизма образования тиосульфата и молекулярной серы (см. раздел 12.3).

Таким образом, возможно, что в некоторых случаях (особенно при пользовании металлическими батометрами) тиосульфаты и молекулярная сера могут образовываться при сливании воды из батометра или даже в самом батометре, особенно при его подъеме с больших глубин (что занимает довольно большое время).

12.3. Сера свободная (S^0)

До сих пор не имеется данных по количественному содержанию S^0 в воде анаэробной зоны Черного моря. В то же время ее наличие в донных отложениях этого моря указывает на вероятность ее образования в воде при окислении H_2S растворенным кислородом в слое их сосуществования. Другим окислителем могут быть подвижные формы Fe и Mn, входящие в состав осаждающихся в море взвешенных частиц речного стока (Холодный, 1949). Согласно Н. М. Страхову (1959), «даже при прохождении почти через всю сероводородную зону редуцируется лишь двадцать процентов вынесенного во взвешях гидроокисного железа». Процесс окисления H_2S и сульфидов до S^0 , согласно И. И. Волкову (1961), протекает и в донных отложениях моря, где молекулярная сера расходуется на образование дисульфида железа (марказита) и на образование органических производных серы.

В вышецитированных опытах, поставленных на растворах H_2S сульфидов, было установлено, что молекулярная сера образуется лишь при наличии определенных условий: она не образовывалась ни при незначительном содержании сульфидов и кислорода, ни при большом содержании сульфидов и значительном поступлении кислорода. В опытах В. М. Левченко и К. А. Макаровой (1950) значительное образование серы имело место, когда содержание сульфидов было большое и поступление кислорода ограниченное.

Большой материал по изучению условий образования серы получен микробиологами. Еще в конце прошлого века С. Виноградским (Winogradsky, 1887) было установлено накопление серы в телах некоторых тионовых бактерий. В опытах с другими видами тионовых бактерий была показана их способность окислять тиосульфаты с образованием молекулярной серы: последняя образуется в результате химических и биологических процессов, протекающих между промежуточными продуктами

бактериального окисления тиосульфатов (Vishniac et al., 1957). Это было подтверждено Ю. И. Сорокиным (1970б), который полагает, что наблюдавшееся им быстрое окисление сульфида натрия с образованием S^0 было обусловлено введением в среду промежуточных продуктов окисления тиосульфата. Г. А. Соколова и Г. И. Каравайко (1964) считают, что при окислении тиосульфата соотношение количеств образующихся конечных продуктов (S^0 и SO_4^{2-}) зависело от условий, создаваемых в среде. При сильной аэрации накапливается больше S^0 , чем при малом поступлении кислорода; но все же преобладали сульфаты.

Согласно Ю. И. Сорокину (1968), молекулярная сера не образуется в пробах сероводородсодержащей воды, находящихся в условиях, близких к *in situ*. Если же такую воду сохранять в присутствии антисептика и пузырьков воздуха, то иногда образуется некоторое количество S^0 . Она образуется в большем количестве, если эту воду сначала некоторое время экспонировать (для образования тиосульфата), а затем встряхнуть с воздухом. В этом случае большая часть оставшегося сульфида окисляется до S^0 , очевидно, в результате химического взаимодействия H_2S с продуктами его окисления и кислородом воздуха. Образование S^0 наблюдалось и при содержании H_2S более 20 мг/л в ходе его окисления в присутствии кислорода (Сорокин, 1967).

Имеется также указание, что в присутствии нитратов тионовые бактерии — денитрификаторы могут окислять в анаэробных условиях тиосульфат до сульфата с образованием небольшого количества серы (Соколова, Каравайко, 1964).

Таким образом, и рассмотренные здесь результаты микробиологических исследований подтверждают вероятность образования молекулярной серы в воде Черного моря.

Содержание отдельных форм сернистых соединений в воде

Глубина, м	Cl ⁻	t° С	рНв	Щелочность общая (мг-экв/л) × 10 ⁻³	Σ H ₂ S	
					мг/л	(моль/л) × 10 ⁻³
151	11.64	8.50	7.85	330	0.08	0.23
202	11.83	8.64	7.96	349	0.83	2.4
304	12.02	8.78	7.80	359	2.39	7.0
507	12.18	8.88	7.85	398	4.73	13.9
761	12.27	8.92	7.78	424	7.52	22.1
1014	12.32	8.88	7.82	437	8.16	24.0
1523	12.33	9.01	7.74	449	10.18	30.0
1777	12.33	9.08	7.73	456	10.40	30.6
2030	12.33	9.07	7.64	453	11.66	34.4

12.4. Состояние сероводорода в воде Черного моря

Содержание HS⁻ и S²⁻ в глубинных водах Черного моря можно подсчитать по следующим формулам (Левченко, 1950; Заводнов, 1965):

$$[HS^-] = \sum H_2S \frac{a_{H^+} \frac{K_1}{\gamma_1}}{a_{H^+}^2 + a_{H^+} \frac{K_1}{\gamma_1} + K_1 \frac{K_2}{\gamma_2}},$$

$$[S^{2-}] = \sum H_2S \frac{K_1 \frac{K_2}{\gamma_2}}{a_{H^+}^2 + a_{H^+} \frac{K_1}{\gamma_1} + K_1 \frac{K_2}{\gamma_2}},$$

где [HS⁻] и [S²⁻] — молярные концентрации HS⁻ и S²⁻ соответственно; $\sum H_2S$ — сумма сернистых соединений в моль/л; a_{H^+} — активность водородных ионов, значения которой принимаются равными их концентрации (c_{H^+}); K_1 и K_2 — первая и вторая термодинамические константы диссоциации сероводородной кислоты; γ_1 и γ_2 — коэффициенты активности HS⁻ и S²⁻, их значения приведены в главе 9.

Ввиду малой величины произведения $K_1 \frac{K_2}{\gamma_2}$ это выражение в знаменателе опускается.

Таблица 64

Черного моря при температуре in situ; станция № 722

H ₂ S свободный (моль/л) × 10 ⁻³	HS ⁻		S ²⁻ (моль/л) × 10 ⁻⁴	Гидросульфидная щелочность, % от общей
	(моль/л) × 10 ⁻³	% от $\sum H_2S$		
0.2	0.2	92	0.08	0.6
1	2.2	86	0.15	1.7
2	5.6	86	0.36	3.0
3	12	86	0.44	4.5
3	19	87	0.58	4.8
5	21	83	0.57	5.6
5	25	83	0.54	5.7
6	26	82	0.61	6.2
	28			

Указанные расчеты упрощаются, если пользоваться значениями кажущихся констант диссоциации H_2S : K'_1 и K'_2 . В этом случае расчет проводится по формулам:

$$[HS^-] = \sum H_2S \frac{[H^+] K'_1}{[H^+]^2 + [H^+] K'_1},$$
$$[S^{2-}] = \sum H_2S \frac{K_1 K_2}{[H^+]^2 + [H^+] K'_1}.$$

Современные представления о термодинамических и кажущихся константах диссоциации слабых кислот рассмотрены в главе 9. При температуре 9°С и хлорности 0 и 11—12‰ значение констант диссоциации H_2S соответственно составляют в отрицательных логарифмах: $pK_1=7,23$ и $pK'_1=6,97$; $pK_2=13,11$ и $pK'_2=12,13$; влияние давления на глубине не учтено.

В табл. 64 в качестве примера приведены результаты расчета содержания отдельных производных H_2S на одной станции 9-го рейса НИС «Михаил Ломоносов» (октябрь 1960 г.).

Из данных табл. 64 следует, что преобладающей формой является HS^- -ион; практически такое же относительное его содержание было получено И. И. Волковым (1962), применившим несколько иной путь расчета. Содержание сульфидного иона незначительно, на долю свободного H_2S приходится 8—18% от $\sum H_2S$. Участие гидросульфидного иона в общей щелочности с глубиной возрастает.

В табл. 65 приведены результаты расчета средней гидросульфидной щелочности по материалам всех станций 9-го рейса НИС

Таблица 65
Расчет средней гидросульфидной щелочности в воде Черного моря (1960 г.)

Глубина, м	Число проб	$\sum H_2S$		H_2S свобод- ный, (моль/л) \times 10^{-4}	HS^-		
		мг/л	(моль/л) \times 10^{-4}		(моль/л) \times 10^{-4}	% от $\sum H_2S$	% от об- щей ще- лочности
150	23	0.27	0.8	0.1	0.7	88	0.2
200	18	0.91	2.7	0.3	2.4	89	0.7
250	9	1.29	3.8	0.3	3.3	87	1.0
300	18	2.68	7.9	0.9	7	88	1.9
500	26	5.18	15	1.8	13	87	3.3
750	25	7.47	22	3.0	19	87	4.6
1000	25	8.42	25	3.2	22	88	5.1
1250	23	8.95	26	3.6	22	85	5.1
1500	24	9.53	28	4.1	24	86	5.6
1750	20	9.83	29	4.1	25	86	5.7
2000	22	10.19	30	4.0	25	83	5.7

Примечание Среднее содержание H_2S по данным 1960 г. близко к таковому, вычисленному по многим данным (см. табл 60)

«Михаил Ломоносов»; при этом расчете были использованы средние величины всех необходимых параметров, полученных в этом рейсе (см. раздел 15.2).

12.5. Слой сосуществования кислорода и сероводорода

В 1926 г. В. Н. Никитин писал, что «нижняя граница вертикального распространения планктона совпадает с той зоной, где, по нашим определениям, количество кислорода приближается к нулю и появляется сероводород». Это, по-видимому, первое упоминание о сосуществовании кислорода и сероводорода в зоне стыка обеих зон.

В материалах гидрографических экспедиций (1924—1933) имеется немало аналитических данных, подтверждающих наличие слоя, где одновременно имеется и сероводород, и кислород в небольших концентрациях; толщина этого слоя колебалась и доходила до 30—50 м.

По Я. К. Гололобову (1953), в юго-восточной части моря верхняя граница распределения сероводорода также всегда лежит выше нижней границы кислородной зоны. Толщина слоя сосуществования кислорода и сероводорода здесь колебалась от 7 до 35 м; она была больше в районах моря с глубоким положением этого слоя и наоборот (см. рис. 18). Во время экспедиционных работ осенью 1963 г. в восточной части моря и весной 1965 г. на всей акватории Черного моря (Гололобов и др., 1968) толщина слоя сосуществования кислорода и сероводорода колебалась от 6—10 м в местах подъема вод до 35—60 м в местах их опускания; положение этого слоя также менялось в течение года. В этих экспедициях верхняя граница сероводородной зоны дополнительно устанавливалась по почернению прикрепленных к тросу бумажек, смоченных раствором уксуснокислого свинца (при 15—20-минутной выдержке).

Наличие слоя сосуществования кислорода и сероводорода в тех же границах было установлено и в более поздних химических работах на Черном море, когда для отбора проб воды применяли неметаллические батометры, а сероводород был определен колориметрическим методом (Скопинцев, Роменская, Смирнов, 1966; Смирнов и Роменская, 1967). То же было найдено в детальном исследовании Ю. И. Сорокина (1970а; 1971а) (см. рис. 26—28). По его данным, в глубоководной части моря верхняя граница сероводородной зоны располагается на 135—150 м и нижняя граница кислородной зоны — на 170—180 м. Таким образом, толщина слоя сосуществования кислорода и сероводорода колебалась от 20 до 40 м; в нем окислительно-восстановительный потенциал изменял свой знак с положительного на

отрицательный, и его градиент составлял 40—60 мВ/м (в работе, опубликованной в 1965 г., им отрицалась возможность существования этого слоя).

Ряд зарубежных исследователей подтвердил наличие этого слоя сосуществования (Рождественски, 1964б; Cline and Richards, 1969; Deuser, 1970b).

Глава 13

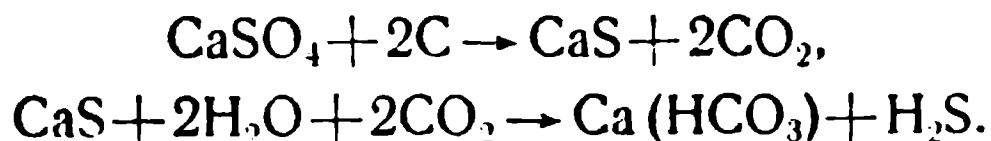
ПРОИСХОЖДЕНИЕ И ОБРАЗОВАНИЕ СЕРОВОДОРОДА

Н. И. Андрусов (1890) и А. А. Лебединцев (1892, 1894), обнаружившие в глубинных водах Черного моря H_2S и определившие его содержание, изучали и вопрос о его происхождении. Было высказано предположение о двух источниках его образования:

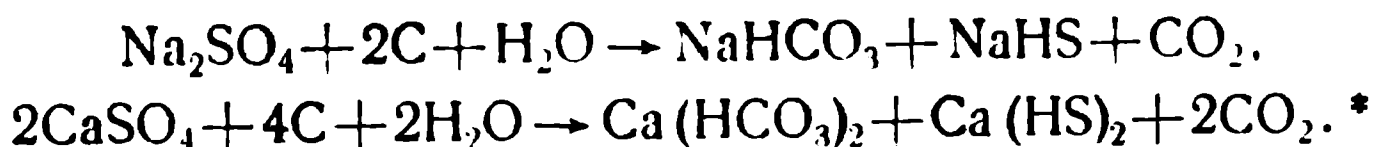
- 1) за счет гниения серусодержащих органических соединений;
- 2) вследствие восстановления сульфатов при разложении органического вещества. По мнению Н. И. Андрусова, преобладающее значение имел первый процесс, по А. А. Лебединцеву — второй.

Экспериментальные исследования Е. М. Брусиловского (1892) и Н. Д. Зелинского (1893) установили возможность образования H_2S в черноморских илах и лиманной грязи за счет восстановления сульфатов специфическими бактериями, использующими кислород сульфатов для окисления органического вещества. Эту точку зрения разделял М. А. Егунов (1895, 1900—1901). Б. Л. Исаченко (1926) установил наличие сульфатредуцирующих бактерий в иловых отложениях Черного моря. Это было подтверждено А. Е. Криссом и Е. А. Рукиной (1949); согласно их исследованиям, эти бактерии в воде малочисленны, за исключением верхней части сероводородной зоны. Л. К. Осницкая (1949), изучая активность сульфатредуцирующих бактерий (по образованию H_2S в их культурах, хранившихся 5,5 месяца), нашла, что она не одинакова во всей толще моря. Максимальная их активность найдена на глубине 150—300 м; выделенные культуры из других глубин моря лишь в редких случаях образовывали большое количество H_2S . Такое различие активности сульфатредуцирующих бактерий в сероводородной зоне моря было объяснено различной интенсивностью поступления неполностью разложившихся остатков организмов, что может приводить к локальному образованию H_2S в водной толще (Крисс и Рукина, 1949). Это также свидетельствует о том, что раство-

ренное в воде органическое вещество очень мало используется этими бактериями. В то же время наблюдается высокая численность и большая активность сульфатредуцирующих бактерий на дне моря, где скапливаются остатки организмов. Значительная численность и активность названных бактерий в верхней части сероводородной зоны, по мнению Ю. И. Сорокина (см. ниже), обусловлены поступлением в этот слой остатков тионовых бактерий. Отметим здесь, что содержание H_2S в 1 л иловой воды из самого верхнего слоя современных глубоководных илов обычно выше его содержания в воде самого нижнего горизонта (Остроумов, Волков, Фомина, 1961). По расчету П. Т. Данильченко и Н. И. Чигирова (1926), около 99,5% общего количества H_2S образуется за счет редукции сульфатов, а остальные 0,5% H_2S — за счет гнилостных процессов. Названные авторы исходили из схемы реакций (еще наметившейся в цитированных работах А. А. Лебединцева):



Так как преобладающей ($\approx 85\%$) формой H_2S в черноморской воде являются HS^- -ионы (см. раздел 12.4), то, возможно, более приемлема такая примерная схема суммарного процесса (вариант схемы А. Рождественски, 1964б):



Реальность приведенных схем подтверждается: понижением величины относительной концентрации сульфатов, а именно уменьшением величины отношения SO_4^{2-} к $\text{Cl}^{\%}$, а также увеличением с глубиной абсолютного значения щелочности воды и содержания в ней свободной CO_2 .

В противоположность этому мнению, А. Е. Крисс и Е. А. Руккина (1949) полагают, что основная часть H_2S образуется за счет серы разлагающегося органического вещества. Эта точка зрения была подвергнута критике С. В. Бруевичем (1953). В опытах по минерализации органического вещества отмершего планктона в анаэробных условиях (Скопинцев, Любимова, Тимофеева, 1964) фактическое количество образовавшегося за 200 дней H_2S было близко к рассчитанному по убыли органического углерода: отношение $\text{S} : \text{C}$ (в атомном выражении) было равно 0,55 вместо теоретической величины, равной 0,50.

* Или схема О. А. Алексина (1966)

$$2\text{SO}_4^{2-} + 4\text{C} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{S} + \text{HS}^- + \text{CO}_2 + 3\text{HCO}_3^-.$$

Выполненное А. П. Виноградовым и др. (1962) определение изотопного состава серы показало, что в иловой воде поверхностного слоя донных отложений глубинной части Черного моря сера сульфатов содержит больше тяжелого изотопа (^{34}S), чем в черноморской воде: отношение $^{32}\text{S} : ^{34}\text{S}$ соответственно составляет 21,63 и 21,78 (в океанской воде величина этого отношения равна 21,76). Такое утяжеление серы сульфатов донных отложений объясняется тем, что при сульфатредукции преимущественно восстанавливается легкий изотоп серы (^{32}S); в сероводороде иловой воды донных отложений величина этого отношения равна 22,71.

Эти данные также подтверждают большую роль сульфатредукции в образовании H_2S на дне Черного моря.

Согласно исследованиям Дюзера (Deuser, 1970b), содержание тяжелого изотопа углерода ^{13}C в неорганических углеродсодержащих соединениях (ΣCO_2) черноморской воды, выраженное в виде $\delta^{13}\text{C}^*$, коррелирует с распределением кислорода в аэробной зоне и содержанием H_2S в анаэробной зоне. От 0 до 200 м величина $\delta^{13}\text{C}$ изменяется (примерно) от +0,2 до -2,2‰; с глубиной она продолжает понижаться и на 1500 м составляет -6,6‰. Отметим, что в океане крайние значения $\delta^{13}\text{C}$ составляют от +2 до -1‰; последняя величина наблюдалась в слое кислородного минимума, а глубже его она снова имеет положительный знак (Deuser, Hunt, 1969). Столь большое снижение величины $\delta^{13}\text{C}$ в Черном море обусловлено поступлением в воду CO_2 , образующейся при сульфатредукции за счет окисления органического вещества падающих на дно остатков планктонных организмов. В исходных планктонных организмах величина $\delta^{13}\text{C}$ колеблется от -17,4 до -21,2‰, по Дегенсу и др. (Degens et al., 1968), и -23‰, по Дюзеру (Deuser, 1970b). Путем количественного сопоставления величин $\delta^{13}\text{C}$ в ΣCO_2 и в органическом веществе планктона с учетом содержания в последнем органической серы Дюзер (Deuser, 1970b) нашел, что при образовании H_2S в Черном море доля органической (биогенной) серы составляет от 3,7 (в верхней части сероводородной зоны) до 4,8% (в нижней ее части). Однако в действительности эти величины, по-видимому, должны быть меньше: ведь до дна в основном доходят частично разложившиеся остатки планктона и потому содержащие меньше органической серы.

Какое же количество H_2S ежегодно образуется в Черном море в результате сульфатредукции? Впервые такие данные были получены путем расчета В. Г. Дацко (1959). Исходя из скорости осадкообразования, он вычислил количество сухого материала, ежегодно осаждающегося на всю площадь Черного

* См стр 53

моря. Далее, по данным среднего содержания органического углерода в верхнем слое донных отложений моря он установил, что отложение органического вещества в грунт ежегодно составляет около $5,1 \cdot 10^6$ т С. Из них на долю взвешенных веществ речного стока приходится $1,2 \cdot 10^6$ т С, остальные $3,9 \cdot 10^6$ т С представляют собой углерод органического вещества остатков отмерших организмов, поступающих из верхних слоев моря. Исходя из величины ежегодной продукции фитопланктона ($100 \cdot 10^6$ т С на сухое вещество) и численности различных гидробионтов моря, В. Г. Дацко принял, что больших глубин дна Черного моря ежегодно достигают (падая из верхних слоев) остатки организмов, суммарный углерод которых составляет около $5,3 \cdot 10^6$ т С. Разница между этой величиной и вышеуказанным количеством углерода органических остатков, ежегодно отлагающихся в грунт ($3,9 \cdot 10^6$ т С), составляет ту часть нестойкого органического вещества ($1,4 \cdot 10^6$ т С), которая минерализуется в глубоких слоях моря и на дне вследствие сульфатредукции. По величине соотношения между количеством образующегося при сульфатредукции сероводорода (в S) и количеством окисленного углерода органического вещества (в C), составляющей в атомном выражении $S:C=0,5$, была рассчитана продукция сероводорода; она составляет $2,0 \cdot 10^6$ т H_2S в год. Отсюда было найдено, что в расчете на 1 м^2 дна моря с глубинами ≥ 200 м ($3,07 \cdot 10^5 \text{ км}^2$ *) образуется около $7 \text{ г } H_2S/\text{м}^2$ в год. По В. Г. Дацко (1959), для образования современной концентрации H_2S в воде ниже 1000 м достаточно 1000 лет**. Близкую величину ежегодной суммарной продукции H_2S на дне Черного моря можно получить, если допустить, что ежегодно поступающие в него мраморноморские воды равномерно распределяются за это время на дне моря с глубинами ≥ 1500 м и площадью $\approx 2,38 \times 10^5 \text{ км}^2$ (слой мраморноморской воды в таком случае будет иметь толщину около 1 м). При этом мраморноморские воды, смешиваясь при опускании с черноморскими водами, теряют растворенный кислород, а в них поступает то среднее количество H_2S , которое содержится на 1500—2000 м, т. е. около $10 \text{ г}/\text{м}^3$.

Отсюда годовая продукция H_2S на площади дна Черного моря с указанными глубинами (составляющей около 78% площади дна моря с глубинами ≥ 200 м) равна около $2,4 \cdot 10^6$ т, что близко к результату расчета В. Г. Дацко для всей площади сероводородной зоны моря.

Большое значение для рассматриваемого здесь вопроса имеют экспериментальные исследования активности сульфатре-

* По данным В. П. Гончарова и др. (1965).

** См. главу 21.

дуцирующих бактерий на дне моря, выполненные Ю. И. Сорокиным при помощи радионуклида ^{35}S .

При изучении микрофлоры донных отложений (1962б, 1962в) им было подтверждено наличие в них сульфатредуцирующих бактерий; содержание последних (как и других сапрофитных бактерий) в прибрежных осадках было значительно больше, чем в осадках глубоководной части моря. Определенная в этих исследованиях скорость образования H_2S в поверхностном слое составляла на станциях с глубинами от 180 до 300 м соответственно от 48,5 до 111,5 $\text{мгH}_2\text{S/м}^2$ и на станциях с глубинами от 1700 до 2000 м — от 1,35 до 64,5 $\text{мгH}_2\text{S/м}^2$ в сутки при 9°C . Активная деятельность сульфатредуцирующих бактерий ограничивалась слоем 0—5 см. Согласно Дюзеру (Deuser, 1971), использовавшему вышеуказанные данные Ю. И. Сорокина, средневзвешенная общая продукция H_2S на дне Черного моря составляет около 10^7 кг/сутки и около $3,6 \cdot 10^8$ т $\text{H}_2\text{S/год}$; в расчете на 1 м^2 дна моря с глубинами ≥ 200 м ($3,07 \cdot 10^5$ км^2) это будет около 12 г $\text{H}_2\text{S/год}$. Полученная средняя величина скорости образования сероводорода на дне Черного моря подтверждается еще и различными взаимонесвязанными способами оценки (Скопинцев, 1973а).

Характерно, что вычисленные здесь разными способами величины среднегодового образования H_2S на дне Черного моря близки. Это дает уверенность в достаточной реальности вышеприведенной среднегодовой его продукции на 1 м^2 . Исходя из соотношения $\text{S}:\text{C}=0,5$ (в атомном выражении), находим, что при сульфатредукции для образования 12 г $\text{H}_2\text{S/м}^2$ требуется в год около 8,5 г C/м^2 усвояемого органического вещества.

Показательно, что концентрация H_2S на 2000 м, равная около 10 г/ м^3 , близка к величине среднегодовой продукции H_2S на 1 м^2 дна моря.

Представляет интерес сравнение фактического содержания H_2S в воде Черного моря с рассчитанным по убыли сульфатов. Согласно П. Т. Данильченко и Н. И. Чигирину (1926), разница между максимальным и минимальным содержанием сульфатов в воде сероводородной зоны, пересчитанных в H_2S , была одного порядка с фактическим максимальным содержанием H_2S . Результаты проведенных нами детальных расчетов приведены в главе 17.

Проведенное Ю. И. Сорокиным изучение активности сульфатредуцирующих бактерий в водной толще Черного моря (1962в) подтвердило данные Л. К. Осницкой (1949): наибольшая активность этих бактерий наблюдалась в верхней части сероводородной зоны, а также в придонном слое моря. Эти экспериментальные исследования подтвердили выявившуюся на основании распределения H_2S в воде моря (рис. 24) и расчета по смешению

вод (табл. 61) возможность сульфатредукции в верхней части сероводородной зоны. Согласно Ю. И. Сорокину, «расчеты суточной продукции H_2S указывают на возможность того, что продукция сероводорода в толще воды, по-видимому, соизмерима с продукцией сероводорода в иловых отложениях...» Зона редукции сульфатов в воде находится несколько ниже зоны активного хемосинтеза в районе второго скачка плотности (Филиппов, 1968). Максимум хемосинтеза в открытой части моря залегает на глубине 150—160 м (Сорокин, 1970в, 1971а). Необходимо отметить, что в областях подъема вод, выше слоя интенсивного хемосинтеза, концентрируется зоопланктон, использующий тионовые бактерии в качестве пищи (Дацко, 1954; Лебедева, 1959; Сорокин, 1966а). Очевидно, что источником органического вещества, обеспечивающего сульфатредукцию в воде, являются не только остатки тел хемосинтезирующих тионовых бактерий, но и остатки планктонных организмов, скапливающихся в этом слое.

Примерно в этой же области (пограничной между кислородной и сероводородной зонами) обнаружен слой с высоким содержанием взвеси, богатой мертвым фитопланктоном и фекалиями зоопланктона (Неуймин, 1973). Наибольшей мощности этот слой достигает в летне-осенний период и наименьшей — в весенне-зимний. Исследование и расчеты показали, что его наличие на определенных глубинах моря обусловлено восходящими токами воды, которые и поддерживают оседающую взвесь. По В. Г. Дацко (1959), наблюдалось увеличение взвешенного и коллоидно-растворенного органического вещества на 200 м. На ряде станций также было установлено увеличение общего количества органического углерода на 150—200 м (Скопинцев, Тимофеева и др., 1967). Характерно распределение в черноморской воде и взвешенного органического углерода, выделенного путем фильтрации воды через стеклянный фильтр № 4 со слоем сернокислого бария. Его количество, составлявшее на 10 м от 0,060 до 0,150 мг/л, уменьшилось на 100 м до 0,020—0,080 мг/л; к 200 м на большинстве станций имело место увеличение содержания органического углерода до 0,160 мг/л. Глубже его количество оставалось почти постоянным с тенденцией к некоторому увеличению ко дну на одних станциях и к некоторому уменьшению на других.

Наконец, еще одним источником малостойкого органического вещества, используемого бактериями-десульфуризаторами, возможно, является его летучая фракция, образующаяся в анаэробной зоне моря. О наличии этой фракции можно предположительно судить по разнице между общим содержанием органического углерода в сероводородной зоне Черного моря (Deuser, 1971) и его содержанием в выпаренных сухих остатках морской воды (Скопинцев, Тимофеева и др., 1967).

Рассмотренные явления обусловлены специфической для Черного моря стратификацией вод, которая наиболее резко проявляется на границе вертикальной их циркуляции (около 70 м) и в слое около 150 м вследствие резкого возрастания солености. Эти явления значительно усиливаются в летний сезон (Филиппов, 1968); они не наблюдаются в открытой части океанов. Вполне естественно, что данное обстоятельство должно сказываться и на ходе процесса минерализации органического вещества отмерших остатков планктона, бактерий и их выделений. Если в океане основная часть этих мелких остатков (диаметром от <0.05 до 0.20 мм) в основном минерализуется в верхних 200—300 м, а более крупные остатки могут достигать больших глубин в неполностью разложившемся состоянии (Скопинцев, 1949), то это исключено для Черного моря в силу указанной стратификации его вод и ограниченности кислородной зоны в открытой части моря толщей около 100—125 м. Это, очевидно, и может приводить к дифференцированному (по размерам остатков) скоплению их на разных глубинах. Имеющиеся косвенные данные это подтверждают: по Е. А. Потеряеву (1938), на станции, расположенной в 20—30 милях от Новороссийской бухты, на 75 м наблюдалось резкое увеличение БПК и перманганатной окисляемости в щелочной среде.

Вероятность скопления органического вещества в верхней части сероводородной зоны подтверждается существованием описанного выше слоя с высокой концентрацией взвесей, содержащих повышенное количество органического углерода. Характерно, что при длительном хранении проб черноморской воды с разных горизонтов наибольшая убыль органического углерода была найдена на 50 и 100 м (см. табл. 43 на стр. 96).

Какова же интенсивность сульфатредукции в верхней части сероводородной зоны? Если исходить из мнения Ю. И. Сорокина (1962в) о соизмеримости ее с той, что была установлена для дна глубоководной части моря, то в среднем это будет около $12 \text{ гH}_2\text{S/м}^2$, на что потребуется около $8,5 \text{ гC/м}^2$ усвояемого органического вещества в год. Таким образом, при суммарной продукции H_2S , равной около $25 \text{ гH}_2\text{S/м}^2$, суммарный расход органического углерода на сульфатредукцию во всем столбе моря может составить около 17 гC/м^2 в год. Эту величину, очевидно, можно считать реальной, если исходить из хемосинтетической и фотосинтетической продукции органического вещества в Черном море. Последняя по разным авторам составляет: $100 \cdot 10^6$ т сухого вещества (Дацко, 1959), $50 \cdot 10^6$ т С (Скопинцев и Тимофеева, 1960) и $45 \cdot 10^6$ т С (Сорокин, 1962а) во всем море, или 119 и 109 гC/м^2 в год.

Величина хемосинтетической продукции может составлять только часть от фотосинтетической. Очевидно, необходимы дополнительные исследования активности сульфатредукции в этом слое, тем более что, как будет показано ниже, результаты изучения скорости окисления H_2S в слое сосуществования дают значительно более высокие цифры.

Изучение данного вопроса с привлечением расчета, как это сделано для всего столба воды от 0 до 2000 м (см. главу 17), затруднено, так как процессы образования и окисления сероводорода, а также сопутствующие процессы взаимодействия бикарбонатов с кислыми продуктами окисления сероводорода в этом слое, очевидно, практически взаимно компенсируются.

Очевидно, увеличение интенсивности образования сероводорода в Черном море может привести к подъему границы слоя сосуществования кислорода и сероводорода, т. е. «границы жизни». Это будет иметь место при возрастающем поступлении в море органического вещества.

Глава 14

ОКИСЛЕНИЕ СЕРОВОДОРОДА

Рассмотренный выше процесс сульфатредукции, как и излагаемые здесь процессы окисления сероводорода, имеет важное биоэнергетическое значение для Черного моря и вообще для всех сероводородсодержащих водоемов, в которых вследствие замедленного водообмена минерализация органических остатков на дне протекает в анаэробных условиях. Образующийся при этом сероводород под действием гидродинамических факторов поступает к границе кислородной зоны. Там, в слое сосуществования кислорода и сероводорода, неполностью окисленные продукты его химического окисления используются тионовыми бактериями, осуществляющими процесс хемосинтеза органической материи. Скапливающиеся органические остатки (отмершие организмы, фекалии) обуславливают возникновение в воде верхней части сероводородной зоны процесса сульфатредукции. Образующийся здесь сероводород вследствие турбулентной диффузии распространяется в прилегающих слоях воды, содержащих сероводород, поступивший из глубин моря. Вероятные пути превращения сероводорода в прсмежutoчной и анаэробной зонах Черного моря были вкратце рассмотрены в главе 12.

14.1. Результаты микробиологических исследований

Установленный в цитированных выше работах конца прошлого века определенный предел вертикального распространения H_2S в воде Черного моря (расположенный вблизи нижней границы проникновения кислорода) давал основание первым исследователям полагать, что в промежуточной области между этими двумя зонами происходит окисление H_2S .

На основании лабораторных исследований М. А. Егунов (1895) предположил, что в указанной промежуточной зоне моря концентрируются серные бактерии, окисляющие сероводород и образующие своеобразную бактериальную пленку, задерживающую проникновение H_2S в верхние слои моря; однако обнаружить ее не удалось. В то же время имелось подтверждение химического окисления H_2S ; согласно П. Т. Данильченко и Н. И. Чигирину (1926), в открытом море на глубине около 200 м на ряде станций отношение $\text{SO}_4^{2-} : \text{Cl}\text{‰}$ было больше по сравнению с выше- и нижележащими слоями. Из результатов определения сульфатов, выполненного в Морском гидрофизическом институте АН СССР на 15 станциях, следует, что средние величины отношений $\text{SO}_4^{2-} : \text{Cl}\text{‰}$, равномерно убывая от поверхности до 100 м, остаются постоянными на 150—200 м и далее снова уменьшаются (см. табл. 70).

Другим химическим подтверждением окисления H_2S является понижение отношения $\text{HCO}_3^- : \text{Cl}\text{‰}$ в слое 150—200 м, что, по-видимому, обусловлено взаимодействием между образующейся при окислении сероводорода H_2SO_4 и бикарбонатами (Скопинцев и Губин, 1955; Скопинцев, 1957) (см. раздел 15.2).

Н. М. Книпович (1932), полагая, что окисление H_2S идет химическим путем, не отрицал участия в этом процессе и бактерий. Во время экспедиционных работ на Черном море Б. Л. Исаченко и А. А. Егоровой (1939), Ф. И. Коплу (1948), А. Е. Криссу (1959) также не удалось обнаружить тионовые бактерии путем посева проб воды (в том числе и из промежуточной зоны) на селективную среду. В то же время в ряде опытов (Черкинский и др., 1949; Иванов, 1956; Wheatland, 1954) было показано, что окисление H_2S в природных водах идет с практически одинаковой скоростью как в отсутствие, так и при наличии антисептика. Эти исследования давали основание гидрохимикам (Бруевич, 1953; Скопинцев, 1953; Скопинцев и Губин, 1955) полагать, что окисление H_2S идет химическим путем; результаты изучения данного процесса в растворах сульфидов были рассмотрены выше (см. разделы 12.2 и 12.3).

Большим шагом вперед в изучении вопроса о существовании в Черном море тионовых бактерий были исследования Ю. И. Сорокина, проведенные им на Черном море начиная с 1960 г. (1962 г.). Им было предпринято исследование активности этих бактерий при помощи радиоуглеродного метода, позволяющего определять интенсивность хемосинтеза. В данном случае использована способность тионовых бактерий, как бактерий-автотрофов, ассимилировать CO_2 за счет энергии окисления H_2S растворенным кислородом или кислородом нитратов. Эти исследования проводились в оптимальных условиях развития бактерий: в склянку (баллон) с пробой воды вносился наряду с раствором меченого карбоната раствор тиосульфата с небольшой примесью сульфида; под пробкой оставался пузырек воздуха. Опыты проводились в темноте. Тионовые бактерии данным методом в слое 0—150 м не были обнаружены; главная их масса была найдена в зоне активного хемосинтеза на глубине 150—300 м. Наличие большого количества бактерий в этом слое согласуется с отмеченным выше (раздел 7.2) повышенным содержанием общего, взвешенного и коллоидно-растворенного органического углерода. По мере увеличения глубины, куда эти бактерии попадают пассивно, их активность убывает.

Констатация наличия тионовых бактерий привела Ю. И. Сорокина (1965) к представлению о том, что в Черном море подавляющая часть H_2S окисляется не химическим, как считали химики, а биологическим путем. Однако последующие исследования, посвященные изучению механизма и скорости окисления H_2S , проведенные их методом склянок в 1964 г. на оз. Беловодь (1966б) с применением радиоактивного изотопа серы (^{35}S), показали, что окисление H_2S проходит в две последовательные стадии. Сперва осуществляется химическое окисление до тиосульфата и сульфата в отношении около 1 : 1, затем тиосульфат доокисляется тионовыми бактериями до сульфата. Выводы о химическом окислении H_2S сделаны на основании опытов в присутствии антисептика. Эти исследования подтвердили результаты опытов С. Н. Черкинского и др. (1949). В оз. Беловодь окисление H_2S происходит в промежуточном слое; молекулярная сера не образуется; участие же тионовых бактерий в окислении сульфидной серы, по мнению Ю. И. Сорокина, сомнительно. Эти же закономерности окисления H_2S были установлены им и на других озерах (1968) при экспозиции (как и на оз. Беловодь) опытных склянок в течение 1—2 суток, в темноте и при температуре *in situ*. Таким же путем идет окисление H_2S в разбавленных растворах сульфидов в лабораторных условиях (1967).

Большой интерес и значение представляют работы Ю. И. Сорокина по экспериментальному исследованию механизма и скорости окисления H_2S в воде Черного моря, выполненные в 1964 г.

(1970а и в), посящие, по его мнению, предварительный характер (ввиду трудности освобождения применяемой аппаратуры от следов кислорода). И в данном случае был использован изотопный метод с применением ^{35}S , срок экспозиции 1—2 суток при температуре 5—7°С. В этих исследованиях подтверждено, что процесс окисления H_2S происходит в слое сосуществования O_2 и H_2S и он протекает также (как было установлено в эксперименте) в две стадии: а) химическое окисление H_2S до сульфата и тиосульфата в пропорции $\sim 1:1$, с некоторым преобладанием последнего и б) бактериальное окисление образовавшегося тиосульфата. Величина окислительно-восстановительного потенциала в этом слое изменяется от —10 до —60 мВ.

Полученные Ю. И. Сорокиным результаты указывают на высокую скорость окисления H_2S : в слое сосуществования окисляется около 500 мг $\text{H}_2\text{S}/\text{м}^2$ в сутки, или 180 г $\text{H}_2\text{S}/\text{м}^2$ в год. В 1967 г. эти исследования были им повторены (1971а), причем количество вносимого в экспонируемую склянку меченого сульфида было уменьшено. И в этом исследовании механизм окисления H_2S был аналогичен вышеописанному. Суммарная скорость поступления H_2S в слой сосуществования и его окисления в нем также оказалась высокой — от 390 до 1100 мг $\text{H}_2\text{S}/\text{м}^2$ в сутки, или 140—400 г $\text{H}_2\text{S}/\text{м}^2$ в год. Отдельными опытами было установлено, что окисление сульфидов за счет кислорода нитратов возможно только биологическим путем.

Исходя из представления об установившемся динамическом равновесии между ежегодным образованием H_2S и его ежегодной убылью, обусловленной в основном его окислением, а частично и выпадением на дно в виде труднорастворимых сульфидов тяжелых металлов, следует полагать, что его ежегодное образование на дне и в верхней части сероводородной зоны Черного моря должно быть даже выше указанных крайних величин: 140—400 г $\text{H}_2\text{S}/\text{м}^2$ в год. Для осуществления сульфатредукции в соответствующих масштабах необходим ежегодный расход углерода усвояемого органического вещества (по соотношению $\text{S}:\text{C}$ в атомном выражении, равном 0,5) около 96—280 гС/ м^2 . Эти величины практически равны или даже превышают в 2,5 раза приведенную выше величину фотосинтетической продукции в Черном море (которая, естественно, расходуется не только в процессе сульфатредукции). Причина найденной в опытах Ю. И. Сорокина высокой скорости окисления H_2S пока остается, по его мнению, необъяснимой. Даже если принять, что в верхней части сероводородной зоны образуется такое же среднее количество H_2S , какое и на дне моря, то это суммарное количество H_2S не сможет обеспечить найденной скорости окисления H_2S .

В качестве возможного объяснения им высказаны следующие

предположения: 1) действительная скорость окисления H_2S значительно меньше наблюдаемой в склянках, 2) H_2S поступает в глубоководную часть моря и из его периферии, где скорость его образования намного выше; 3) в формировании H_2S участвует то органическое вещество, которое в большом количестве захоронено в древнечерноморских отложениях; 4) дополнительным источником H_2S является его образование за счет редукции сульфатов в слое, лежащем под зоной хемосинтеза (вторичная редукция).

Однако второе и третье предположения пока не имеют достаточно убедительного количественного обоснования; четвертое предположение реально, но недоучет его не может заметно увеличить количество окисляющегося H_2S . Очевидно, первое предположение заслуживает особого внимания, тем более что оно может быть проверено экспериментально путем дальнейшего усовершенствования метода определения скорости окисления H_2S .

Не согласуется найденная высокая скорость ежегодного окисления H_2S (и, следовательно, такая же высокая скорость его образования), с вычисленным временем его пребывания в воде Черного моря: в этом случае оно будет измеряться несколькими десятками лет вместо 1000 лет (см. главу 21).

И наконец, для оценки реальности приведенных высоких величин скорости окисления H_2S следует обратиться к данным по интенсивности хемосинтетической продукции органического вещества, которая осуществляется при окислении тионовыми бактериями промежуточных продуктов химического окисления H_2S .

Вероятность существования в Черном море процесса хемосинтеза была высказана В. Г. Дацко в 1954 г. (1954). Согласно Ю. И. Сорокину (1962г, 1965), слой интенсивного хемосинтеза невелик — от 10 до 15 м; в нем сосредоточена наиболее активная тионовая микрофлора. Величина Eh в этом слое от —10 до —30 мВ; концентрация H_2S — от 0,1 до 0,5 мг/л, содержание растворенного кислорода $\leq 0,1$ мг/л и количество нитратов около 30 мкгN/л.

Величина хемосинтеза в слое его максимума достигала 4—8 мгС/м³ в сутки; это дало основание Ю. И. Сорокину говорить, что продуктивность хемосинтеза в оптимальных условиях соизмерима с интенсивностью фотосинтеза в высокопродуктивных водоемах.

Интенсивность процесса хемосинтеза в Черном море определялась Ю. И. Сорокиным и в последующих работах по изучению окисления сероводорода (1970а и в, 1971а): максимальная его продукция в сутки составляла около 4 мгС/м³; в расчете на столб воды, где хемосинтез был обнаружен, продукция хемосин-

теза колебалась от 120 до 260 мгС/м² и в среднем составляла около 180 мгС/м² в сутки (или около 60% фотосинтетической продукции). Согласно установленной Ю. И. Сорокиным (1970а) средней эффективности хемосинтеза для продуцирования 100 мгС/м² необходимо окислить около 0,3 г/м² в сутки восстановленных веществ — метана и сероводорода. Если расчет вести на сероводород (так как содержание метана в воде очень мало), то для осуществления хемосинтеза потребуется около 540 мгН₂С/м² в сутки, или около 200 гН₂С/м² в год, что, судя по вышеприведенным опытным данным по скорости образования Н₂С в Черном море, нереально.

Столь высокую интенсивность хемосинтеза Ю. И. Сорокин (1970в) объясняет тем, что в хемосинтезе принимают участие и другие автотрофные бактерии, например метанокислящие, которые могут использовать углеводороды, мигрирующие из толщи осадочных пород Черного моря. Однако по его же данным содержание метана в черноморской воде невелико (см. раздел 8.4).

Если полагать, что средняя скорость суммарного образования Н₂С на дне и в водной толще равна около 25 гН₂С/м² в год, то, судя по интенсивности хемосинтеза, при его окислении ежегодная хемосинтетическая продукция может составить около 8 гС/м² в год.

14.2. Результаты химических исследований

Результаты проводившегося химиками изучения процесса окисления сероводорода в замкнутой системе и с концентрациями, близкими к тем, которые встречаются в слое сосуществования О₂ и Н₂С и в прилегающих слоях, получили обоснованную поддержку в данных микробиологического исследования этого процесса: они показали, что первая стадия окисления Н₂С осуществляется химическим путем. В опытах, поставленных в Морском гидрофизическом институте АН СССР (Скопинцев, Карпов, Вершинина, 1959), окисление Н₂С изучалось в склянках с притертой пробкой, в темноте; отношение О₂ к Н₂С (в атомном выражении) составляло от 4,9:1 до 1,9:1, и содержание Н₂С — от 15 до 41 мкг-атом/л. Опытная черноморская вода предварительно не стерилизовалась; добавка в контрольные пробы хлороформа не сказывалась на результатах даже при длительных сроках экспозиции (до 240 ч); температура в помещении колебалась от 19 до 22°С. В девяти из тех опытов, где учитывались сульфиты и тиосульфаты, окисление сероводорода (констатируемое по его убыли) протекало с убывающей скоростью пропорционально концентрации Н₂С (реакция 1-го порядка). В этих опытах 90% начального содержания сероводорода окислялось

за время от 66 до 360 ч и в среднем 135 ч; окисление протекало тем быстрее, чем больше была величина отношения O_2 к H_2S . Образование серной кислоты, конечного продукта окисления H_2S , было констатировано по убыли щелочности в тех опытах, где имелся избыток кислорода; в конце этих опытов щелочность воды убывала в количестве, эквивалентном количеству введенного сероводорода. При малой величине отношения O_2 к H_2S и высоком содержании H_2S снижение щелочности было меньше (в эквивалентном соотношении) количества введенного сероводорода. Если исходить из того, что в 6—8-метровом слое у верхней границы сероводородной зоны моря содержание H_2S равно 0,2—0,3 мг/л, а отношение $O_2:H_2S$ находится в пределах указанных выше величин, то, согласно расчетам, при температуре 18°С основная масса сероводорода должна окислиться в среднем за 12—17 суток. Так как в условиях установившегося равновесия указанные концентрации O_2 и H_2S должны оставаться примерно постоянными, то время их полного обновления в среднем составит около 15 суток. Отсюда средняя скорость вертикального переноса вод в этом слое равна $л \cdot 10^{-4}$ см/с.

В опытах Эстлунда и Александера (Östlund and Alexander, 1963) при отношении $O_2:H_2S$, равном 10, окисление сульфидов соответствовало кинетике реакции 1-го порядка.

Весьма тщательная работа по изучению скорости окисления H_2S в морской воде была выполнена Клайном и Ричардсом (Cline and Richards, 1969). В их опытах отношение исходного содержания $O_2:H_2S$ (в атомном выражении) составляло 8:1, 4:1 и 2:1 при начальном содержании H_2S 65 мкг-атом/л. Опытная вода предварительно освобождалась от микроорганизмов путем фильтрации через мембранный фильтр; продолжительность опытов — около 80 ч, при температуре $\approx 9,8^\circ\text{C}$. Продукты реакции окисления H_2S состояли из SO_4^{2-} (61%), $S_2O_3^{2-}$ (31%), SO_3^{2-} (8%) и S^0 (следы). После первых часов взаимодействия O_2 и H_2S этот процесс может быть описан уравнением реакции 2-го порядка, а при избытке кислорода — уравнением реакции 1-го порядка. В этих опытах установлено, что скорость реакции максимальна не в начальный момент, а лишь по истечении определенного времени, когда, по-видимому, образуется некоторое количество продуктов реакции, ускоряющих (автокатализирующих) окисление сероводорода. Это дает основание говорить об автокаталитическом характере этой реакции на начальной ее стадии (Айзатуллин и Скопинцев, 1974).

В табл. 66 приведены средние величины констант скорости реакции окисления H_2S , вычисленные Клайном и Ричардсом (Cline and F. Richards, 1969) по уравнению реакции 2-го порядка на основании данных, полученных в трех рассмотренных

опытах; из наших опытов были использованы те, в которых данные по O_2 и H_2S были подходящими.

Таблица 66

Сопоставление средних величин констант скорости окисления сероводорода (K'_S) и потребления кислорода (K'_O), приведенных к $10^\circ C$ (концентрации выражены в атомной форме)

Число серий опытов	Отношение концентраций $O_2 : H_2S$	Температура в опытах, $^\circ C$	Константы скорости реакции $\times 10^{-3}$ (мкг-атом/(л·ч))		Автор
			потребление кислорода	окисления сероводорода	
16	1,9—4,9	19—22	0,9	—	Скопинцев, Карпов, Вершинина, 1959 Ostlund and Alexander, 1963 Cline and Richards, 1969
1	10	25	—	3,0	
6	2—8	9,8	1,5	0,5	

Как следует из табл. 66, несмотря на различные условия проведения описанных опытов, вычисленные величины констант близки. Характерно, что константа скорости потребления кислорода в 3 раза больше константы скорости окисления H_2S ; таким образом, в этих сериях опытов, где образуются разнообразные продукты реакции, для окисления атома $S-H_2S$ требуется 3 атома кислорода. Когда окисление проходит полностью до SO_4^{2-} , что имеет место в природных условиях (если окисление образующегося тиосульфата осуществляется тионовыми бактериями), то на окисление атома $S-H_2S$ суммарно требуется 4 атома кислорода.

Исходя из приведенной в табл. 66 константы скорости окисления H_2S , равной $0,5 \cdot 10^{-3}$ мкг-атом/(л·ч), вычисленной для температуры, близкой к температуре в слое сосуществования в Черном море, выполнен расчет скорости окисления H_2S в этом море (Айзатуллин и Скопинцев, 1974). Для этого использованы опубликованные данные по распределению концентраций O_2 и H_2S в слое их сосуществования в воде Черного моря и прилегающих слоях (Скопинцев, Роменская, Смирнов, 1966; Сорокин, 1970а и в, 1971а) (см. рис. 26—28). Упомянутые константы были найдены в опытах на черноморской и океанской водах, но, как показали исследования (Chen and Morris, 1972), ионная сила раствора не влияет на скорость этой реакции. В данном случае нет необходимости учитывать начальную автокаталитическую

стадию, которая четко проявляется в опытах. Ведь в природных условиях, очевидно, в слое окисления H_2S всегда имеется постоянно образующийся автокатализатор. При расчете не учитывалось образование H_2S в верхней части сероводородной зоны и вероятность образования труднорастворимых сульфидов. Так как в уравнение реакции входят лишь концентрации H_2S и O_2 (см. ниже), влияние названных процессов уже отражено в величинах фактических концентраций H_2S и O_2 .

Расчет скорости реакции r_s на каждом горизонте отдельных станций велся по уравнению реакции 2-го порядка:

$$r_s = -\frac{d[\text{H}_2\text{S}]}{dt} = k'_s [\text{H}_2\text{S}] [\text{O}_2].$$

Предварительно было показано (Айзатуллин, Скопинцев, 1974), что данное уравнение с этим значением константы скорости k'_s отражает кинетику реакции в довольно широком изучавшемся (Cline and Richards, 1969) диапазоне концентраций реагентов. Минимальные концентрации H_2S в этих опытах того же порядка, что и содержание H_2S , наблюдаемое в слое его сосуществования с O_2 в Черном море.

Время оборота H_2S (t_T) на каждом горизонте рассчитывалось по формуле

$$t_T = \frac{[\text{H}_2\text{S}]}{r_s} = \frac{1}{k'_s [\text{O}_2]},$$

где r_s — скорость реакции, регистрируемая по убыли H_2S .

На рис. 46 приведены профили распределения по вертикали скорости окисления и времени оборота H_2S , а также схема расположения станций. В табл. 67 помещены данные по скорости окисления H_2S в столбе воды сечением 1 м², где эта реакция протекает; они рассчитаны графическим интегрированием вертикального профиля скорости реакции.

На рис. 46 для сравнения приведены соответствующие данные, полученные Ю. И. Сорокиным (1970а и в, 1971а) при экспериментальном измерении скорости окисления H_2S в воде Черного моря. Как видно на рис. 46, вид вертикальных профилей скорости окисления H_2S для каждой станции, определенных Ю. И. Сорокиным и рассчитанных выше, практически совпадает.

Как следует из табл. 67, максимальная скорость окисления H_2S (ст. № 2) равна 0,66 гS/м² в сутки и 240 гS/м² в год; минимальная скорость (ст. № 7) соответственно составляет 0,06 гS/м² в сутки и 22 гS/м² в год и средняя по всем 11 станциям 0,355 гS/м² в сутки и 130 гS/м² в год. Если же не учитывать станции, где наблюдались экстремальные значения (в районах,

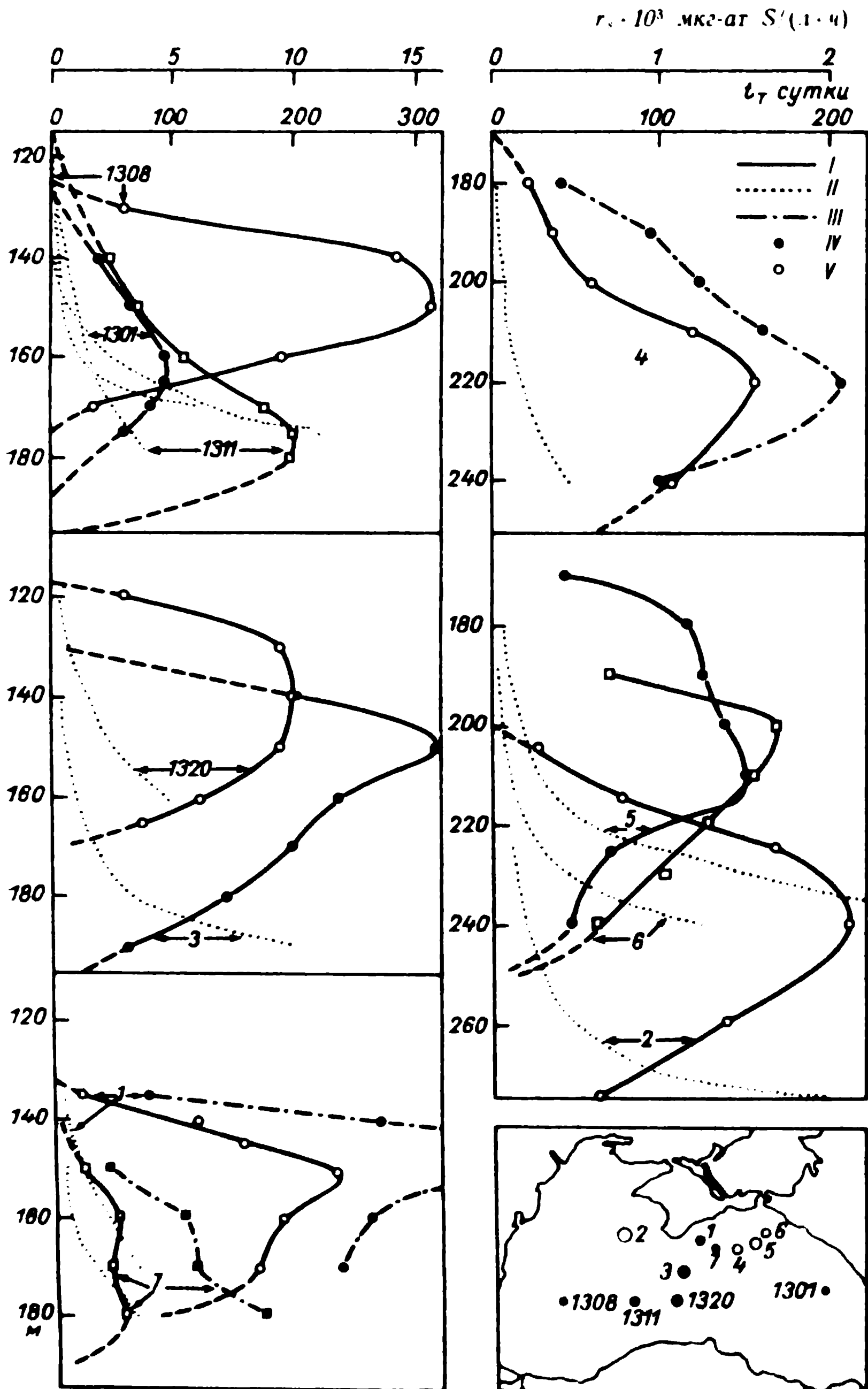


Таблица 67

Скорость окисления H_2S в столбе воды в расчете на 1 сутки и на год

Номер станции	Время наблюдения и авторы	Рассчитанная скорость окисления H_2S	
		гS/(м ² ·сутки)	гS/(м ² ·год)
1	Сентябрь 1967 (Сорокин, 1971а)	0,26	94
2		0,66	240
3		0,42	150
4		0,47	170
5		0,52	190
6		0,47	170
7		0,06	22
1301	Сентябрь—октябрь 1964 г. (Сорокин, 1970а)	0,12	43
1308		0,32	110
1311		0,25	99
1320	Сентябрь 1964 г. (Скопинцев, Роменская, Смирнов, 1966)	0,27	98

прилегающих к Крымскому полуострову), то средняя скорость окисления H_2S равна 0,24 гS/м² в сутки и 87 гS/м² в год.

Эти величины меньше соответствующих данных, полученных Ю. И. Сорокиным экспериментальным путем, но они имеют тот же порядок и также не обеспечены тем количеством H_2S , которое образуется в Черном море: 12 г H_2S /м² в год на дне, плюс, возможно, близкое к этой величине его количество, образующееся в верхней части сероводородной зоны, т. е. около 25 г H_2S /м² в год.

Рассмотрим, какие факторы могут привести к завышенным результатам расчетных величин скорости окисления H_2S (Айзатуллин и Скопинцев, 1974).

1. Увеличение поверхности раздела понижает константу скорости окисления H_2S (Cline and Richards, 1969). В опытах этих авторов вода предварительно фильтровалась, что могло привести к завышенным константам скорости; ведь в природной морской воде всегда имеются взвешенные частицы.

Рис. 46. Профили вертикального распределения в слое сосуществования кислорода и сероводорода Черного моря: рассчитанных скорости окисления r , (I) и времени оборота сероводорода t_r (II), экспериментально определенной Ю. И. Сорокиным скорости окисления сероводорода (III), с указанием номеров 11 станций и схема расположения этих станций (по Айзатуллину и Скопинцеву, 1974). на схеме размеры кружков симбатны скорости вертикального переноса вод. IV — подъем вод, V — опускание вод.

2. Перемешивание воды, повышая эффект поверхности раздела, понижает скорость окисления H_2S (Cline and Richards, 1969); в слое сосуществования это явление имеет место.

3. Эти же американские исследователи отмечают, что некоторые органические вещества являются ингибиторами окисления H_2S ; в слое сосуществования их количество повышено. Однако ряд органических веществ (Chen and Morris, 1970), а также металлоорганических комплексов (Menly and Ruff, 1972), наоборот, ускоряет реакцию.

4. Остается открытым вопрос о стационарной концентрации автокатализатора в реакциях с разной исходной концентрацией H_2S , протекающих в закрытой и открытой системе с переменным потоком реагентов. Ведь в природных условиях Черного моря на верхней границе сероводородной зоны мало значение $[\text{O}_2]$, концентрация H_2S составляет доли миллиграмма на литр (0,2—0,3 мг/л), т. е. почти на порядок меньше, чем исходная величина в опытах Клайна и Ричардса (Cline and Richards, 1969), а на поступление H_2S и на скорость образования автокатализатора влияет гидрологическая обстановка. Возможно, при замедленной скорости образования автокатализатора константа скорости окисления H_2S (k'_s) будет ниже.

Создается впечатление, что прямое использование найденных констант скорости окисления H_2S для расчета его окисления в природных условиях так же, как это характерно для определения биохимического потребления кислорода (БПК) и некоторых бактериологических определений (проводимых в склянках), дает весьма приближенные результаты (Скопинцев, 1972а).

Необходимо обратить еще внимание на весьма важное обстоятельство, а именно на непостоянство динамических факторов, определяющих интенсивность вертикальной циркуляции вод в Черном море и особенно в его верхней (0—300 м) толще, где расположен слой сосуществования (Барышевская, 1966, 1968; Беляев и др., 1967; Добржанская, 1967а и в; Беляев, 1974). Это обстоятельство должно приводить и к непостоянству скорости окисления H_2S в море вследствие непостоянства переноса вещества (O_2 и H_2S), обусловленного колебаниями гидрометеорологических условий.

В работе В. И. Беляева, А. Г. Колесникова, Б. А. Нелепо (1967) сказано, что «особенностью вычисленных профилей W_z (т. е. вертикальных составляющих скорости течения. — Б. С.) является наличие максимумов восходящих движений со значениями W_z от 0,001 до 0,003 см/с на глубине от 100 до 200 м. Эти максимумы усиливаются в конце года и почти отсутствуют весной».

Характерно, что все те материалы, которые использованы

для оценки скорости окисления H_2S , получены хотя и в разные годы, но в одно и то же время года: в сентябре—октябре.

Здесь представляет интерес возможность оценить величину вертикальной составляющей скорости течения в слое сосуществования H_2S и O_2 , исходя из полученных значений скорости окисления сероводорода (r_s) и вертикального градиента концентрации сероводорода ($d[\text{H}_2\text{S}]/dz$). Для этого можно использовать уравнение турбулентной диффузии неконсервативного вещества. Из него при условии стационарности концентрации сероводорода ($\partial[\text{H}_2\text{S}]/\partial t = 0$) и принимая во внимание лишь вертикальное направление, получим следующее выражение для вертикальной составляющей скорости течения (W_z):

$$W_z = - \frac{r_s}{d[\text{H}_2\text{S}]/dz} + D \frac{d^2[\text{H}_2\text{S}]/dz^2}{d[\text{H}_2\text{S}]/dz}.$$

Здесь D — коэффициент турбулентной диффузии; z — глубина (м). Это выражение позволяет весьма приближенно оценить величину W_z для некоторых интервалов глубин, на которых градиент концентрации H_2S почти постоянен и второе слагаемое в выражении для W_z очень мало, так что W_z приблизительно равно «эффективной величине вертикальной составляющей скорости течения» V , представляющей собой соотношение $V = -r_s/(d[\text{H}_2\text{S}]/dz)$ (Айзатуллин и Скопинцев, 1974). Вычисленные величины этих соотношений на нижней границе слоя сосуществования показаны на рис. 47, где также нанесены номера соответствующих станций. Хотя разброс точек при столь грубой оценке эффективной скорости вертикального переноса велик, их расположение в целом закономерно: они группируются около кривой, описываемой степенной зависимостью (r_s в $\text{гS}/(\text{м}^2 \times \text{сутки})$)

$$r_s = -4 \cdot 10^4 |V^{1.5}|.$$

Эта зависимость убедительно показывает, как значительно влияние изменения гидрологических характеристик на интенсивность скорости окисления H_2S . По этим оценкам вертикальная скорость переноса в слое сосуществования H_2S и O_2 в различных районах осенью составляет $1.5 \cdot 10^{-4}—6.5 \cdot 10^{-4}$ см/с на нижней границе слоя и $1.5 \cdot 10^{-4}—3 \cdot 10^{-3}$ см/с во всем слое сосуществования. Сейчас все это дает представление лишь о порядке величин. Несомненно, необходимы дальнейшие исследования в этом направлении. То же следует сказать и о необходимости продолжения работ по изучению скорости образования H_2S в обеих сферах Черного моря (на дне и в верхней части сероводородной зоны) и скорости его окисления в микробиологическом и химическом аспектах. Это также позволит выяснить, какова же действительная интенсивность хемосинтетической продукции. Если

исходить из современного нашего знания об источниках органического вещества, необходимого для сульфатредукции, уровень хемосинтетической продукции может составлять лишь некоторую часть фотосинтетической продукции.

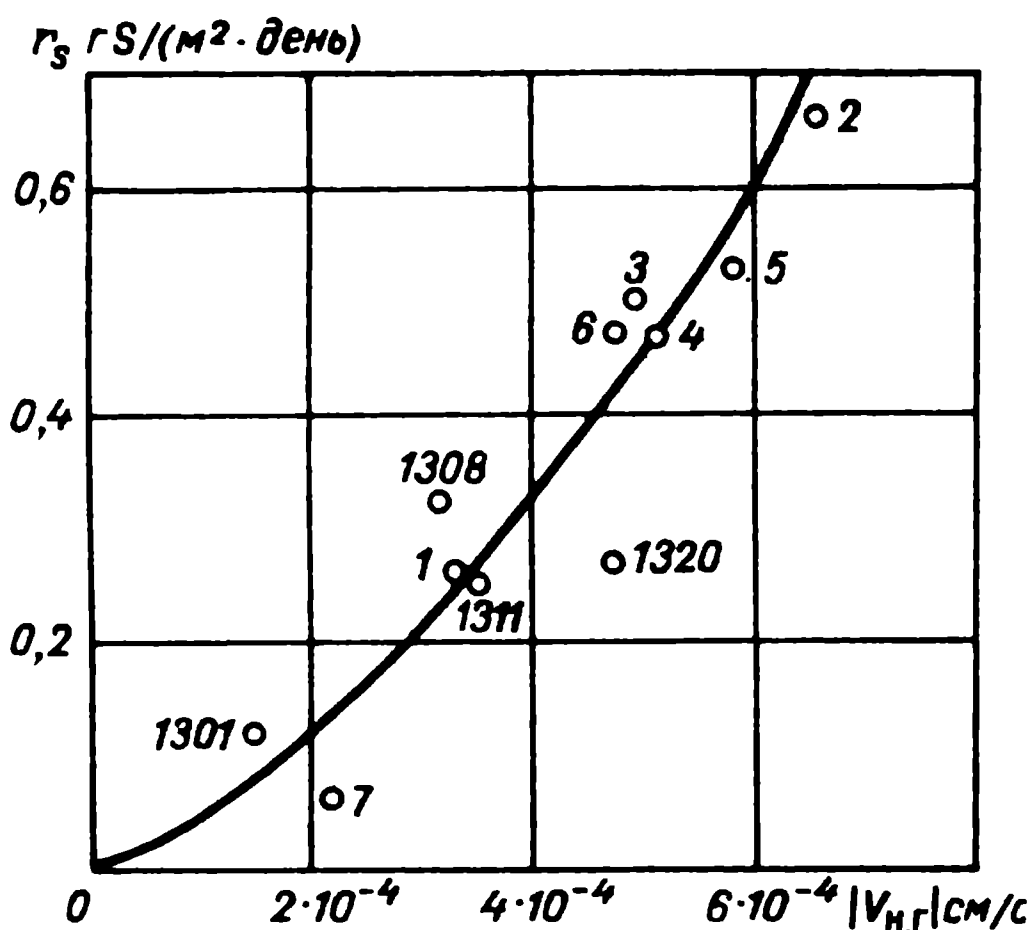


Рис. 47. Связь скорости окисления сероводорода (r_s) с абсолютной величиной скорости вертикального переноса воды на нижней границе слоя сосуществования кислорода и сероводорода ($V_{н.г}$) (по Айзатуллину и Скопичеву, 1974).

Несомненно, что все эти исследования должны проводиться во все сезоны года, охватывая основную часть открытой акватории Черного моря.

Глава 15

ГЛАВНЫЕ ИОНЫ

Первые определения содержания главных ионов в воде Черного моря были выполнены в конце прошлого столетия С. Колотовым (1892); в 6 пробах воды, взятых на разных глубинах 4 станций, были определены Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , Br^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} . Аналогичные определения были выполнены А. А. Лебединцевым (1894) в поверхностной воде и Н. В. Кондыревым и В. И. Юрьевым (по Бруевичу, 1953) в пробах воды, взятых

в 1926—1927 гг. с разных глубин.* Эти анализы показали, что химический состав вод Черного моря очень близок к составу вод Мирового океана. В то же время абсолютное и относительное (к хлорности) содержание сульфатов с глубиной убывало, а гидрокарбонатов возрастало; в ряде случаев наблюдается тенденция к повышению с глубиной относительного содержания Mg^{2+} и K^{+} . Для иллюстрации приводим табл. 68, заимствованную у С. В. Бруевича (1953).

Таблица 68

Содержание главных ионов в воде Черного моря
(в % от суммы солей)

Компоненты солевого состава	Черное море				Океан
	Колотов, 1892, 91—2013 м	Лебединцев, 1894, поверх- ность	Кондырев и Юрьев, 1926—1927		Диттмар, 1873—1876, различные глубины (Dittmar, 1884)
			0—300 м	1000—2000 м	
Хлор (Cl^{-})	55,12	55,16	55,23	55,25	55,292
Бром (Br^{-})	0,18	0,17	0,183	0,185	0,188
Сульфаты (SO_4^{2-})	7,47	7,49	7,54	7,41	7,692
Карбонаты (CO_3^{2-})	0,46	(0,95)	—	—	0,207
Натрий (Na^{+})	30,46	30,38	31,36	31,23	30,593
Калий (K^{+})	1,16	1,37	1,02	1,07	1,106
Кальций (Ca^{2+})	1,41	1,40	1,31	1,28	1,197
Магний (Mg^{2+})	3,74	3,71	3,34	3,74	3,725
Сумма	100	(101,26)	99,98	(101,83)	100,00
Соленость, г/кг	18,26—22,23	18,26	17,32—21,69	22,18—22,21	34,66

Как отмечает С. В. Бруевич (1953), хлорный коэффициент в воде Черного моря неодинаков по вертикали: вероятное его значение в верхнем слое равно 1,813, а в толще от 100 до 2000 м — 1 808. В океанской воде при хлорности 10,00‰ этот коэффициент равен 1,808. Таким образом, даже в верхнем более опресненном слое солевой состав вод Черного моря близок

* З. Караоглановым и М. Д. Хаджиевым в 1925—1926 гг. были опубликованы результаты определения этих ионов в пробах черноморской воды, взятых с 0 и 290 м на расстоянии 90 км от г. Варна

к таковому в океане, а в глубинных водах они практически совпадают. В эти годы заметно увеличилось число данных по хлорности (Гидрометеорологические наблюдения гидрографических экспедиций, 1924—1933); сводные результаты по станциям с глубинами ≥ 1000 м будут приведены ниже.

В последующие годы солевой состав по такой программе изучался изредка и обычно лишь в поверхностном слое воды Черного моря, в котором детально изучалось содержание одного-двух компонентов солевого состава.

Начиная с 1952 г. и по 1960 г. Морским гидрофизическим институтом АН СССР (МГИ) в глубоководной части моря изучались следующие (помимо хлорности) составляющие: сульфаты, щелочность (общая и карбонатная), кальций и магний (Скопинцев и Губин, 1955; Скопинцев, Губин и др., 1958; Скопинцев, Тимофеева и др., 1967). Полученный материал будет подробно рассмотрен ниже и сопоставлен с результатами других определений*. Пробы воды отбирались металлическими батометрами, покрытыми изнутри церезином.

15.1. Методы анализа

Для определения названных компонентов солевого состава в Морском гидрофизическом институте были использованы нижеследующие методы; все определения проводились в двух параллельных пробах воды.

Хлорность ($\text{Cl}\%$) определялась по общепринятому методу Кнудсена в судовой лаборатории. Это определение повторялось в стационарных условиях перед отбором навесок воды для других определений; полученные результаты практически были одинаковыми; имевшиеся отклонения не превышали $\pm 0,01\%$.

Сульфаты (SO_4^{2-}). При весовом определении сульфатов в присутствии других солей трудно получить правильные результаты (Кольтгоф и Сендел, 1938); помимо некоторой растворимости BaSO_4 в солянокислой среде, имеет место и соосаждение других солей. При медленной добавке раствора BaCl_2 последний соосаждается в меньшей степени, но зато значительно возрастает соосаждение сульфатов щелочных металлов, что приводит к пониженным результатам. При быстром прибавлении раствора BaCl_2 наблюдается обратное явление, но все же конечные результаты остаются менее заниженными. Проведенная О. В. Шишкиной (1954) проверка на океанской воде показала, что при

* К сожалению, в ряде случаев число проб из глубинного слоя воды мало.

медленном внесении раствора BaCl_2 абсолютная ошибка была отрицательной и превышала 1%; при быстрой добавке абсолютная ошибка была положительной и в среднем составляла 0,3%. Эту величину она вычитала из результатов определения сульфатов в океанской воде по принятой ею прописи.

В предварительных опытах, проведенных на искусственно приготовленной черноморской воде (Скопинцев и Губин, 1955), аналитически найденное содержание сульфатов практически не отличалось от внесенного. Поэтому для анализа сульфатов в натуральной черноморской воде была принята пропись метода, предложенного О. В. Шишкиной (1954), но без введения поправки. Для связывания сульфидов в глубинных водах в пробы отобранной воды вносили углекислый кадмий; непосредственное определение сульфатов проводилось не позднее 2 месяцев после отбора воды. Воспроизводимость отдельных определений в среднем составляла $\pm 0,16\%$.

Отметим, что другие исследователи при определении сульфатов в черноморской воде вносили раствор BaCl_2 медленно. При определении сульфатов в океанской воде также рекомендуется быстрое внесение этого раствора (Culkin, 1965).

Щелочность общая (Alkalinity) определялась в судовой лаборатории прямым титрованием 25,0 мл воды в специальном сосуде 0,025 н. раствором HCl из микробюретки со смешанным индикатором (метилрот + метиленблау) при непрерывной продувке воздухом, очищенным от CO_2 и аммиака (Бруевич и Деменченко, 1944). Средняя воспроизводимость $\pm 0,05\%$. Определение проводилось в судовой лаборатории сразу же после отбора проб воды.

Кальций и магний (Ca^{2+} и Mg^{2+}). Для определения этих катионов (щелочных земель) нами был применен комплексометрический метод. Пробы воды титруют раствором кислой натриевой соли этилендиаминотетрауксусной кислоты (трилон Б) с индикаторами: эриохром черный для определения суммы кальция и магния и мурексидом для определения кальция. Магний находят по разнице между двумя этими определениями.

Предварительное сравнение этого метода с классическими методами: объемным (оксалатным) для Ca^{2+} и весовым (в виде пирофосфата) для Mg^{2+} , показало, что полученные результаты близки (Скопинцев, Воробьева и Штуковская, 1957; Скопинцев и Кабанов, 1958). Следует отметить, что при комплексометрическом определении суммы Ca^{2+} и Mg^{2+} и отдельно Ca^{2+} одновременно определяется и Sr^{2+} . Поэтому для получения истинного содержания Ca^{2+} необходимо внести поправку на Sr^{2+} (Pate and Robinson, 1958). Как будет показано в разделе 15.2, величина отношения Sr^{2+} мг/кг : $\text{Cl}\%$ в черноморской воде почти совпадает с соответствующим значением, найденным для океанской воды.

Исходя из величины этого отношения, нами по хлорности черноморской воды рассчитано содержание в ней Sr^{2+} (в мг-экв/кг), и оно было вычтено из найденной суммы Ca^{2+} и Sr^{2+} . Таким образом была получена истинная концентрация Ca^{2+} ; вносимая поправка составляла около 1% суммы этих катионов.

Воспроизводимость определения суммы $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ равна примерно 0,5% и Ca^{2+} 0,14%.

Другие исследователи, работавшие на Черном море, для определения этих катионов применяли весовой метод.

15.2. Содержание главных ионов

Вследствие вертикальной стратификации концентрация главных ионов вод в Черном море с глубиной возрастает. Помимо этого, содержание сульфатов и гидрокарбонатов изменяется в результате ряда процессов, протекающих в сероводородной (анаэробной) и промежуточной зонах (см. ниже); последняя располагается между сероводородной и кислородной (аэробной) зонами. Все это обуславливает специфическое по сравнению с океаном распределение главных ионов по вертикали Черного моря. В этом плане большое значение имеет также различная интенсивность вертикального перемещения вод в отдельных участках этого моря.

Хлориды и бромиды (хлорность). Известно, что при аргентометрическом определении хлорности ионы серебра связываются не только хлоридами, но также бромиды и иодидами. Если количество иодидов невелико, то вклад бромидов в хлорность океанской воды весьма ощутим. Так, согласно Свердруп и др. (Sverdrup et al., 1946), в воде с хлорностью 19,0‰ величины отношения $\text{Cl г/кг} : \text{Cl}‰ = 0,99894$ и $\text{Br г/кг} : \text{Cl}‰ = 0,00340$; количество Br, выраженное в эквивалентном количестве Cl, составляет 0,02866 г/кг. Тогда сумма $\text{Cl} + \text{Br}$, выраженная в Cl, равна 19,0086 г/кг и отношение $\sum \text{Cl г/кг} : \text{Cl}‰$ равно 1,00045; т. е. хлоридный эквивалент больше хлорности в 1,00045 раз.

В воде открытой части Черного моря содержание Br по С. Колотову (1892) изменяется с глубиной от 33 до 40 мгBr/кг и отношение $\text{Br г/кг} : \text{Cl}‰$ составляет от 0,00324 до 0,00329; по Л. С. Селиванову (1946) и А. М. Понизовскому (1953) — от 37,3 до 46,0 мгBr/кг, а величина бром-хлорного коэффициента колебалась от 0,00347 до 0,00382.

В 211 пробах вод океанов и морей (за исключением Балтийского моря) отношение $\text{Br г/кг} : \text{Cl}‰$ колеблется от 0,003434 до 0,003504 и в среднем составляет 0,003474 (Morris and Riley, 1966). Таким образом, величины этого отношения в водах Черного моря близки к океанским. Это согласуется с близостью

солевого состава вод Черного моря и океана; очевидно, и в воде Черного моря хлоридный эквивалент больше хлорности.

Опубликованных данных по содержанию иодидов в воде Черного моря нет.

В табл. 69 и на рис. 2 приведены средние значения хлорности воды глубоководной (≥ 1000 м) части моря, которые вычислены по материалам «Гидрометеорологических наблюдений гидрографических экспедиций» (1924—1933), полученным при участии Севастопольской биологической станции АН СССР и по данным цитированных выше работ МГИ за время с 1923 по 1964 г. (с некоторыми перерывами).

Таблица 69

Средняя хлорность вод глубоководной части Черного моря

Глубина, м	Число проб	Средне- арифме- тическое	Глубина, м	Число проб	Средне- арифме- тическое	Средне- квадратич- ные откло- нения	Кoeffи- циент изменчи- вости, ‰
0	159	10,00	300	152	12,00	$\pm 0,10$	0,83
50	160	10,31	500	158	12,17	$\pm 0,08$	0,65
100	154	11,10	1000	156	12,31	$\pm 0,06$	0,49
150	159	11,55	1500	125	12,33	$\pm 0,06$	0,49
200	154	11,78	2000	77	12,34	$\pm 0,04$	0,33

Приведенная на рис. 2 кривая дает представление о своеобразном по сравнению с океаном распределении хлорности в воде Черного моря, величины которой примерно в 1,9—1,5 раза меньше океанской. Таково следствие особенности формирования вод Черного моря. Согласно расчетам, в центральных частях моря содержание $\text{Cl} + \text{Br}$ (в Cl) в среднем составляет в столбе воды от 0 до 2000 м $24,61 \cdot 10^3$ кг/м² и 12,30 кг/м³, а в столбе воды от 0 до 2200 м $27,15 \cdot 10^3$ кг/м² и 12,34 кг/м³. Средняя хлорность соответственно равна 12,09 и 12,13‰. Пересчетный коэффициент отвечает средней плотности черноморской воды при 9°С.

Обращает внимание значительное отклонение крайних значений хлорности от средних ее величин даже на больших глубинах Черного моря, превышающее ошибку определения. В верхних слоях, где особенно сильно проявляется ветровое перемешивание, а также и поступление речных вод, величина этого отклонения еще выше. В нижележащих слоях отчетливо сказывается влияние циркуляции вод. Построенные Н. М. Книповичем (1932, 1938) изогалинные поверхности* показали наличие куполообразного подъема их в центральных частях обеих половин

* А также изотермные, изооксигенные и изосульфидные поверхности

Черного моря и опускание вблизи берегов. Это является следствием существующей в море системы циклонических течений. В последующее десятилетие было развито представление о вертикальном подъеме и опускании вод (Водяницкий, 1948). Это может быть иллюстрировано следующими фактическими данными. Согласно Г. И. Барышевской (1966), обобщившей материалы наблюдения за 1923—1960 гг., годовые колебания солености на 50 м в среднем достигают 1‰, что нельзя объяснить влиянием речного стока. В слое 50—200 м амплитуда этих колебаний значительно выше — может быть более 3‰; на 300 м она снижается до 2—2,5‰. Эти колебания, в частности в толще 150—300 м, обусловлены перемещением масс воды, обусловленным сменой ветровых течений, а также внутренними волнами. В. П. Новицким (1964) построены карты расположения областей максимальных и минимальных значений солености в пределах 0,1‰ солености на глубинах 100, 300, 500, 1000, 1500 и 2000 м.

В некоторых районах восточной половины Черного моря были обнаружены близкорасположенные (в 40 милях) области, где хлорность на одних и тех же глубинах верхнего слоя (0—100 м) различалась в течение суток на 0,3—0,4‰. Характерно, что на той станции, где хлорность постоянно была выше, содержание кислорода на том же горизонте было ниже, чем на другой станции, где хлорность была ниже (Скопинцев и Ледовской, 1963).

Д. М. Филиппов (1968) полагает, что колебания интенсивности вертикального перемешивания и поступления мрамороморских вод могут определять рассматриваемые отклонения хлорности от средней величины. Очевидно, что в таком случае это должно оказывать влияние и на другие составляющие солевого состава воды Черного моря.

Сульфаты. Результаты определения сульфатов, выполненного в МГИ в пробах воды, собранных в 1952—1955 гг. (Скопинцев и Губин, 1955; Скопинцев, Губин и др., 1958), помещены в табл. 70. Там же приведены данные С. Колотова (1892) и величины отношений SO_4^{2-} г/кг : $\text{Cl}^\circ\text{‰}$. Согласно болгарским исследователям З. Караогланову и М. Д. Хаджиеву (1925—1926), содержание SO_4^{2-} в 90 км от г. Варны на 0 и 220 м составляло 1,3904 и 1,6788 г/кг, а отношение SO_4^{2-} г/кг : $\text{Cl}^\circ\text{‰}$ равно 0,1387 и 0,1388. По А. В. Рождественски (1964а и 1966), среднее содержание SO_4^{2-} в трех пробах воды на 0 м при средней хлорности 9,82‰ составляло 1,3713 и отношение SO_4^{2-} : $\text{Cl}^\circ\text{‰} = 0,1397$, а при хлорности 10,06 и 10,15‰ соответственно 1,4095 и 1,4252 г/кг, а отношение SO_4^{2-} : $\text{Cl}^\circ\text{‰}$ равно 0,1401 и 0,1404.

Из сравнения всех результатов следует, что в преобладающем большинстве случаев данные по содержанию сульфатов и отношению $\text{SO}_4^{2-} : \text{Cl}^\circ_{\text{‰}}$ по МГИ выше, чем у других исследователей. По-видимому, это в значительной степени обусловлено применением разных методов определения сульфатов. Здесь следует упомянуть и о возможности образования сульфидов и уменьшения содержания сульфатов в пробах из верхних слоев Черного моря, которые хранились длительное время в парафинированных изнутри склянках в темноте при комнатной температуре (Маньковская и Даниленко, 1969). Это явление, несомненно, обусловлено протекавшими процессами сульфатредукции; естественно, что величина отношения $\text{SO}_4^{2-} : \text{Cl}^\circ_{\text{‰}}$ в этих пробах уменьшилась.

Из приведенных в табл. 70 данных, а также из рис. 48* следует, что содержание SO_4^{2-} возрастает от поверхности до 750—1000 м, а далее убывает. Отношение SO_4^{2-} г/кг : $\text{Cl}^\circ_{\text{‰}}$ убывает от поверхности, остается постоянным на 150—200 м, где кислород исчезает, появляется сероводород, а величина окислительно-восстановительного потенциала (Eh) от положительного знака переходит к отрицательному; глубже величина указанного

Таблица 70

Среднее содержание сульфатов в воде Черного моря SO_4^{2-} (г/кг)
и средняя хлорность в этих же пробах воды

Глубина, м	По данным МГИ				По данным С. Колотова (1892)			
	число проб	SO_4^{2-}	$\text{Cl}^\circ_{\text{‰}}$	$\text{SO}_4^{2-} : \text{Cl}^\circ_{\text{‰}}$	глубина, м	SO_4^{2-}	$\text{Cl}^\circ_{\text{‰}}$	$\text{SO}_4^{2-} : \text{Cl}^\circ_{\text{‰}}$
0	14	1,4293	10,14	0,1409				
50	12	1,4539	10,31	0,1410				
100	15	1,5621	11,11	0,1406				
150	15	1,6271	11,60	0,1403				
200	14	1,6551	11,79	0,1003	183	1,556	11,38	0,1367
300	15	1,6738	12,00	0,1395				
500	15	1,6853	12,17	0,1385	439	1,668	12,15	0,1372
750	12	1,6914	12,26	0,1379				
1000	13	1,6933	12,31	0,1375	941	1,645	12,26	0,1341
1250	8	1,6914	12,33	0,1371				
1500	13	1,6931	12,33	0,1373				
1750	8	1,6877	12,33	0,1368				
2000	2	1,6817	12,34	0,1362	2010	1,633	12,33	0,1325

* Кривые на рис. 48 построены по данным 1955 г. (Скопинцев, 1957). глубины от 0 до 1000 м представлены в логарифмической шкале

отношения снова убывает. В воде океанов абсолютное содержание сульфатов, естественно, выше, и оно почти постоянно по вертикали. Вычисленная для 395 проб океанских и морских вод (за исключением Черного и Балтийского) величина отношения $\text{SO}_4^{2-} \text{ г/кг} : \text{Cl}^{\text{‰}}$ колебалась от 0,1394 до 0,1406 и в среднем составляла 0,1400; найденные отклонения в большинстве случаев были обусловлены аналитическими ошибками (Morris and Riley, 1966). По вертикали изменения этого коэффициента небольшие.

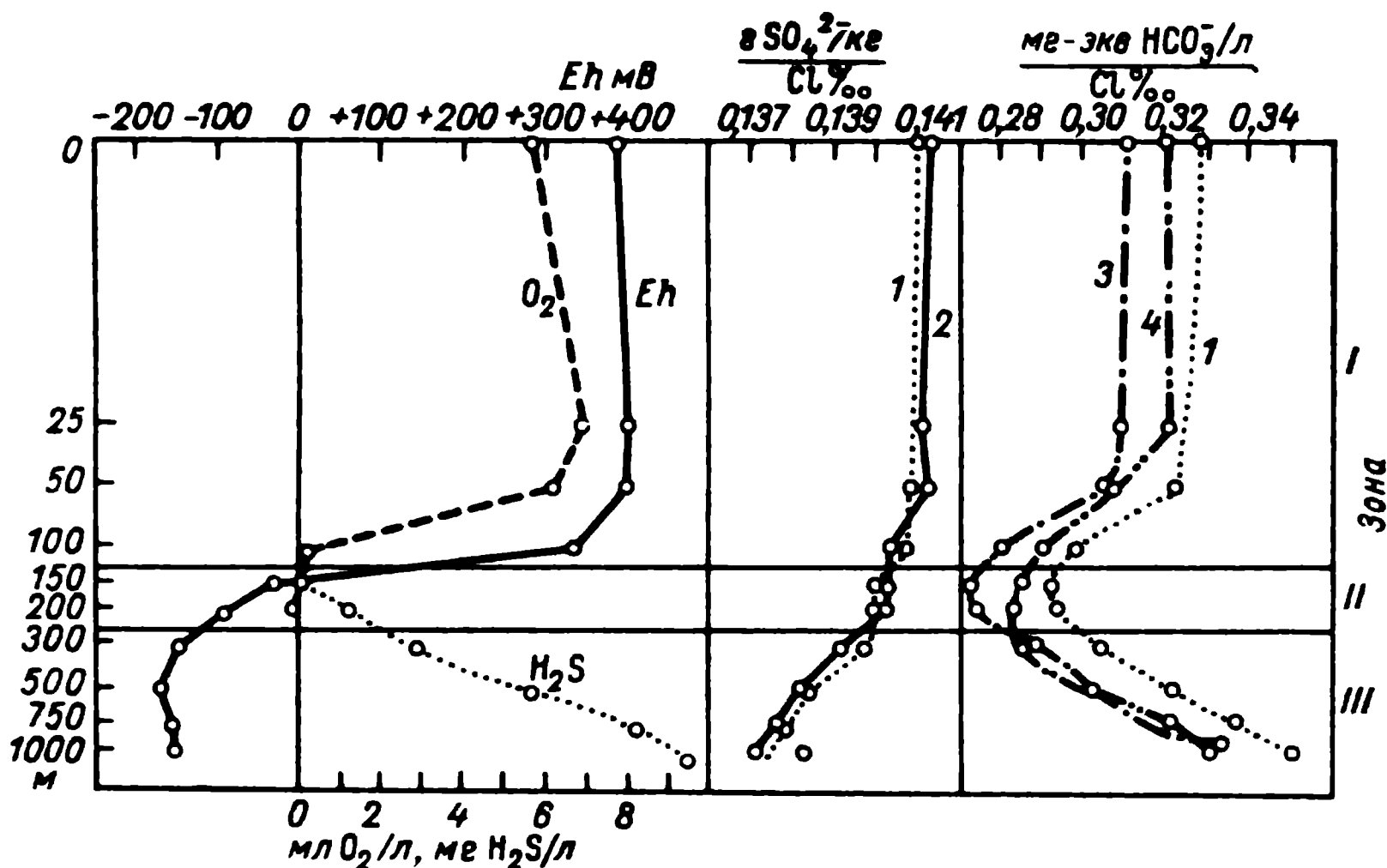


Рис. 48. Изменение вертикального распределения в воде промежуточной зоны Черного моря окислительно-восстановительного потенциала (в мВ), кислорода (в мл/л), сероводорода (в мг/л) и величин отношений сульфатов к хлорности и щелочности к хлорности.

1, 2 — по данным МГИ; 3 — по М. А. Добержанской (1930); 4 — по Я. К. Гололобову (1949).

Близкие величины указанного отношения были найдены А. В. Рождественски (1966) в поверхностных водах морей Средиземного (0,1401 и 0,1398) и Мраморного (0,1405 и 0,1398). Наиболее высокие величины этого отношения в верхних слоях Черного моря обусловлены поступлением вод речного стока, в которых его величина $\approx 2,0$ (см. табл. 89).

В проведенных нами расчетах солевого состава черноморской воды при условии смешения мраморноморских и речных вод (см. табл. 86) отношение $\text{SO}_4^{2-} : \text{Cl}^{\text{‰}}$ в поверхностной воде Черного моря (при соответствующей хлорности) равно 0,1410.

Более высокие значения этого отношения характерны для морей полузамкнутых и особенно замкнутых; в воде Среднего

и Южного Каспия оно равно в среднем 0,563 (Бруевич, 1937) и Балтийского моря 0,1414 (Thompson, Johnston, Wirth, 1931).

Малые величины отношения $\text{SO}_4^{2-} : \text{Cl}\%$ в глубинных водах Черного моря обусловлены процессом сульфатредукции, который сопровождается образованием сульфидов и увеличением щелочности воды. Сопряженность этих двух явлений подтверждается практически постоянной величиной суммы эквивалентов сульфатов и бикарбонатов на 1000, 1250, 1500, 1750 и 2000 м: 39,37; 39,35; 39,41; 39,37; 39,23 мг-экв/л. Об этом также свидетельствует практическое постоянство величин отношения $(\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{S}) : \text{Cl}\%$ (здесь H_2S выражено в SO_4^{2-}): на 300 м оно составляет 0,1400; на 500 м — 0,1395; на 1000 м — 0,1395; на 1500 м — 0,1395 и на 2000 м — 0,1385.

Постоянство величин отношения $\text{SO}_4^{2-} : \text{Cl}\%$ на 150 и 200 м связано с происходящим в этом слое промежуточной зоны окислением сульфидов до сульфатов. В этом слое также убывает щелочность и величина отношения $\text{HCO}_3^- : \text{Cl}\%$ (см. ниже «Щелочность»).

Важной предпосылкой для постоянства рассмотренных изменений по вертикали содержания в воде сульфатов и величин отношения $\text{SO}_4^{2-} : \text{Cl}\%$ является вертикальное перемещение вод в Черном море.

Щелочность. При всех применяемых методах определения щелочности мы получаем представление об общей щелочности, которая складывается из карбонатной (суммы гидрокарбонатной и карбонатной) и некарбонатной щелочности. Последняя определяется наличием в воде солей таких слабых кислот, как борная, фосфорная, кремневая, органических кислот, а также гидроксил-иона; в сероводородсодержащих водах еще находятся соли сероводородной кислоты.

В водах океана и морей, не содержащих сероводорода, концентрация солей перечисленных кислот, помимо угольной, а при не высоком рН и гидроксил-иона, незначительна. Поэтому в этом случае найденную путем титрования щелочность принимают за карбонатную. В специальных работах учитывается и боратная щелочность.

В табл. 71 приведены средние данные по общей щелочности, определенные в открытой части моря М. А. Добержанской в 1925–1927 гг. по йодометрическому методу (1930), Я. К. Голлобовым в 1949 г. (по Бруевичу, 1953) и в Морском гидрофизическом институте АН СССР в 1954–1955 и 1960 гг., в обоих последних случаях определение проводилось по методу прямого титрования. На рис. 49 приведены средние величины отношений щелочности к хлорности.

Таблица 71

Средние величины щелочности (А/к) и хлорности в воде Черного моря в одних и тех же пробах

Глубина, м	По данным Добрянской (1930)				По данным Гололобова (Бруевич, 1953)			По данным МГИ						
	число проб	А/к _{общ} мг-экв/л	А/к _{общ} : Cl %	число проб	А/к _{общ} мг-экв/л	А/к _{общ} : Cl %	число проб	А/к _{общ} мг-экв/л	Cl ‰	А/к _{общ} : Cl %	А/к _{карб} мг-экв/л	А/к _{карб} : Cl %	А/к _{карб} мг-экв/кг	
0	17	3,14	0,312	4	3,27	0,321	30	3,31	10,09	0,328	3,26	0,323	3,21	
50	17	3,11	0,306				31	3,31	10,56	0,313	3,28	0,310	3,23	
100	18	3,09	0,281	4	3,33	0,291	31	3,31	11,29	0,293	3,29	0,291	3,24	
150	15	3,13	0,270	3	3,35	0,286	30	3,36	11,65	0,288	3,33	0,286	3,27	
200	18	3,23	0,275	4	3,37	0,284	23	3,48	11,83	0,290	3,43	0,289	3,37	
300	16	3,42	0,289	3	3,49	0,286	23	3,57	12,01	0,297	3,48	0,250	3,42	
500	8	3,68	0,302	4	3,67	0,302	30	3,86	12,15	0,317	3,70	0,304	3,64	
750				4	3,97	0,321	30	4,09	12,26	0,333	3,89	0,317	3,82	
1000	9	4,11	0,333	4	4,07	0,331	31	4,22	12,29	0,343	3,99	0,324	3,92	
1250							23	4,25	12,30	0,345	4,00	0,325	3,93	
1500	8	4,21	0,341	3	4,25	0,344	29	4,27	12,32	0,346	4,01	0,325	3,94	
1750							22	4,34	12,33	0,352	4,06	0,329	3,99	
2000	5	4,24	0,344	4	4,37	0,354	23	4,32	12,33	0,350	4,06	0,329	3,99	

Как следует из табл. 71, при определении щелочности прямым методом абсолютные ее величины и величины отношения щелочности к хлорности несколько выше, чем в случае применения йодометрического метода; эти различия больше в толще вод от 0 до 300 м.

Величина общей щелочности с глубиной возрастает, и ее различие в поверхностном и глубинном слоях составляет около 1 мг-экв/л.

Абсолютная ее величина даже в поверхностном слое Черного моря значительно больше, чем в океане, что в значительной степени обусловлено влиянием речного стока. Увеличение щелочности с глубиной связано с образованием CO_2 при окислении органического вещества в процессе сульфатредукции, а также и аммонификацией азотсодержащих органических соединений (Бруевич, 1953). Значение процесса аммонификации в повышении щелочности было отмечено и для других сероводородсодержащих водоемов (Gaines and Pilson, 1972); однако была высказана и противоположная точка зрения (Richards et. al., 1965).

Как будет показано ниже (главы 16 и 17), имеется основание полагать, что в придонных слоях Черного моря происходит растворение карбоната кальция, содержащегося в падающих взвешах (за счет CO_2 , образующейся при анаэробном брожении органического вещества). Это также должно приводить к увеличению щелочности, как это было установлено для Атлантического океана (Wattenberg, 1933).

Более показательное распределение по вертикали величины отношения щелочности к хлорности (рис. 49), которое, естественно, отражает также и протекающие в Черном море процессы вертикального перемещения вод от самых больших его глубин.

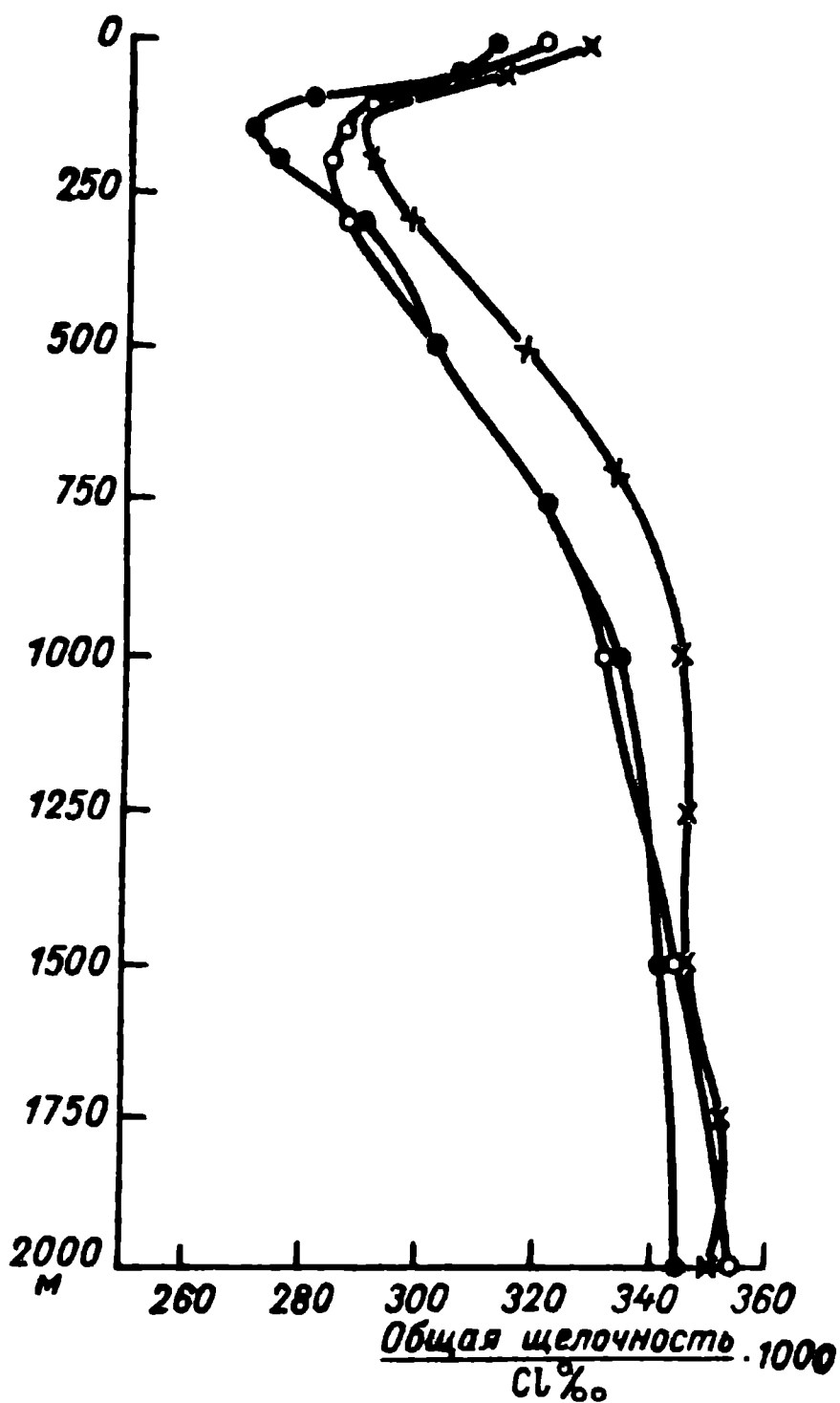


Рис. 49. Вертикальное распределение средних величин отношения щелочности к хлорности в воде Черного моря по данным табл. 71.

Величина данного отношения убывает от поверхности до 150 м и далее возрастает. Отмеченное понижение величины этого отношения коррелирует с наблюдающимся постоянством величины отношения сульфата к хлорности в этом же слое (см. рис. 48). Это, по-видимому, обусловлено взаимодействием кислых продуктов и, в частности, серной кислоты (которые образуются в промежуточной зоне при окислении H_2S) с гидрокарбонатами (Скопинцев, 1957). Образование указанных продуктов окисления восстановленных соединений серы установлено по понижению рН и накоплению сульфатов в соответствующих опытах, проведенных на бактериальных культурах, обычно содержащих карбонаты (Соколова, Каравайко, 1964).

В океане величина отношения щелочности к хлорности значительно меньше: по последним данным она колеблется от 0,119 до 0,130 и в среднем составляет 0,126 (Skirrow, 1965); ее возрастание (относительно небольшое) наблюдается примерно с 2000 м (Wattenberg, 1933). Это объяснено растворением карбоната кальция двуокисью углерода, образующейся при аэробном разложении органического вещества на дне океана.

Каково же участие в воде Черного моря некарбонатной щелочности?

Для нахождения боратной щелочности в водах океана были составлены соответствующие таблицы применительно к разным значениям хлорности, величинам рН и температуре воды (Buch, 1945). При хлорности 10‰, $\text{pH} = 8,3 \div 8,4$ и температуре воды $\approx 20^\circ\text{C}$ боратная щелочность может достигать 0,05 мг-экв/л; при $\text{pH} = 7,6$ ее величина снижается до 0,01 мг-экв/л.

В воде Черного моря отношение $\text{B мг/кг} : \text{Cl}^\circ\text{‰}$ на поверхности в среднем по Г. А. Глебовичу (1946) равно 0,23, а по М. А. Добржанской (1949) 0,266; с глубиной, по ее данным, это отношение возрастает и на 1500 м составляет 0,297. В водах океана величина этого отношения по последним данным равна 0,220—0,244 (Culkin, 1965). Исходя из достаточной близости бор-хлорного коэффициента в воде Черного моря к таковому в воде океана, можно и для Черного моря пользоваться упомянутой таблицей Буха (Buch, 1945).

Концентрация солей кремневой и фосфорной кислот в поверхностных водах Черного моря невелика, и потому можно пренебречь той щелочностью, которая обусловлена ими. В глубинных водах этого моря концентрация солей названных слабых кислот возрастает, и потому следует оценить возможное их участие в общей щелочности.

Как показывает расчет, ввиду сравнительно невысоких величин рН в этих водах и малых значений констант диссоциации кремневой кислоты влияние ее солей на щелочность воды мало. Известно, что преобладающей формой нахождения фосфорной

кислоты в ее растворах при $pH = 7 \div 8$ является ион HPO_4^{2-} . Согласно Кестеру и Питковичу (Kester, Pytkowicz, 1967), в океанской воде при $pH = 8$ 12% фосфата находится в виде иона PO_4^{3-} , 87% — иона HPO_4^{2-} и 1% — иона $H_2PO_4^-$. В глубинных водах Черного моря, по нашим расчетам (см. раздел 20.2), ион HPO_4^{2-} составляет около 95% суммы минерального фосфора, которая равна $7,2 \cdot 10^{-6}$ моль/л. В этом случае на долю фосфатной щелочности по отношению к общей щелочности в глубинных водах Черного моря ($\approx 4,30$ мг-экв/л) приходится около 0,2%.

Содержание сероводорода в глубинных водах Черного моря довольно значительно; для получения правильного представления о карбонатной щелочности необходимо исключать сульфидную щелочность.

Ввиду того что нет специальных таблиц, по которым можно находить значения сульфидной щелочности, их приходится рассчитывать так, как это показано в главе 12.4. Для такого расчета надо иметь следующие данные: общее содержание в воде сульфидов, pH , первую и вторую термодинамическую константы диссоциации сероводородной кислоты и соответствующие хлорности морской воды, коэффициенты активности или кажущиеся константы диссоциации сероводородной кислоты.

В качестве примера в табл. 72 приведены данные по общей щелочности и по отдельным составляющим некарбонатной щелочности; по разности рассчитана карбонатная щелочность. Здесь использован материал, полученный на ст. 722 ($42^\circ 48'$ с. ш. и $35^\circ 56'$ в. д.) 9-го рейса НИС «Михаил Ломоносов» (Скопинцев и Максимова, 1967).

Из данных табл. 72 следует, что гидросульфидная щелочность, возрастая с глубиной, составляет на 2000 м, около 6%, превышая в несколько раз боратную щелочность; сульфидная щелочность незначительна.

В табл. 73 приведен результат расчета карбонатной щелочности по данным всех станций этого рейса. Процентное ее содержание по отношению к общей щелочности позволило рассчитать среднюю карбонатную щелочность для всех приведенных в табл. 71 величин общей щелочности. Такой прием оказался возможным, так как средние величины всех параметров, использованных для расчета карбонатной щелочности по 9-му рейсу НИС «Михаил Ломоносов», в преобладающем числе случаев практически совпадают с общими средними данными, приведенными в соответствующих таблицах.

Помещенные в табл. 71 величины карбонатной щелочности рассчитаны и в мг-экв/кг; при этих вычислениях исходили из плотности черноморской воды при $9^\circ C$, соответствующей ее средней хлорности $\approx 12,10\%$.

Таблица 72

Общая карбонатная и некарбонатная щелочность в воде Черного моря на ст. 722, 7/X 1960 г.

Глубина, м	Темпера- тура воды, °C	Cl ¹⁰ /∞	pH _в	H ₂ S мг/л	Щелочность, экв/л					Отношение щелочности гидросульфид- ной к общей, %
					× 10 ⁻⁴			× 10 ⁻⁴	× 10 ⁻⁶	
					общая	боратная	гидросуль- фидная	сульфид- ная	карбонат- ная	
0	18.16	10.01	8.39	0	332	5	0	0	327	—
5	18.17	10.01	8.42	0	335	5	0	0	330	—
10	17.94	10.01	8.39	0	332	5	0	0	327	—
25	8.93	10.11	8.36	0	333	5	0	0	328	—
35	7.70	10.23	8.33	0	334	4	0	0	330	—
50	7.20	10.38	8.25	0	333	3	0	0	330	—
61	7.66	10.58	8.16	0	334	3	0	0	331	—
76	7.82	10.84	8.01	0	334	2	0	0	332	—
101	8.16	11.30	7.85	0	334	2	0	0	332	—
151	8.50	11.64	7.85	0.08	330	2	0	0	328	—
202	8.64	11.83	7.86	0.83	349	3	2.2	0.16	344	0.6
304	8.78	12.02	7.80	2.39	359	2	5.6	0.30	351	1.7
507	8.88	12.18	7.85	4.73	398	2	12	0.72	384	3.0
761	8.92	12.27	7.78	7.52	424	2	19	0.88	403	4.5
1014	8.88	12.32	7.82	8.16	437	2	21	1.16	414	4.8
1523	9.01	12.33	7.74	10.18	449	2	25	1.14	422	5.6
1777	9.08	12.33	7.73	10.40	456	2	26	1.08	428	5.7
2030	9.07	12.33	7.64	11.66	453	1	28	1.24	424	6.2

Примечания: 1. pH_в — значения pH, приведенные в температуре in situ, с введением поправки на соленость.
 2. Величины боратной щелочности взяты из соответствующей таблицы (Скопинцев и Максимова, 1970).

Таблица 73

Расчет средней карбонатной щелочности в воде Черного моря по всем станциям 9-го рейса НИС «Михаил Ломоносов» (1960 г.)

Глубина, м	Число проб	Cl‰	pH _в	Щелочность, (экв. л) · 10 ⁻⁵				Отношение щелочности карбонатной к общей, %
				общая	боратная	гидросульфидная	карбонатная	
0	26	10,07	8,40	332,5	5	0	328	98,5
50	26	10,58	8,15	332,5	3	0	330	99
100	26	11,31	7,87	333	2	0	331	99,5
150	23	11,65	7,84	339	2	0,7	336	99
200	18	11,83	7,84	347,5	2	2,4	343	98,7
300	18	12,00	7,81	362	2	7,0	353	97,5
500	26	12,16	7,80	390	2	13	375	96
750	25	12,26	7,78	413	2	19	392	95
1000	25	12,30	7,80	426	2	22	402	94,5
1250	23	12,31	7,75	428	2	22	404	94
1500	24	12,32	7,72	430	2	24	404	94
1750	20	12,32	7,73	437	2	25	410	93,5
2000	22	12,33	7,66	435	2	25	408	94

Натрий и калий. Данные С. Колотова (1892) по содержанию в черноморской воде щелочных металлов приведены в табл. 74. Из анализируемой пробы их выделяли в виде суммы хлоридов, калий был определен хлороплатинатным методом, натрий — по разности.

Таблица 74

Среднее содержание натрия и калия в воде Черного моря (в г/кг) и средняя хлорность в этих же пробах воды, по С. Колотову (1892)

Глубина, м	Na ⁺	K ⁺	Cl‰	Na ⁺ : Cl‰	K ⁺ : Cl‰
183	6,254	0,236	11,38	0,5494	0,0207
439	6,731	0,256	12,15	0,5539	0,0211
941	6,795	0,234	12,26	0,5541	0,0191
2010	6,767	0,245	12,33	0,5490	0,0200

Согласно А. В. Рождественски (1964а и 1966), в поверхностных водах с хлорностью 9,82‰ среднее содержание Na⁺ равно 5,4065 г/кг, а отношение Na г/кг : Cl‰ равно 0,5505; среднее содержание K⁺ составляет 0,2065 г/кг и отношение K г/кг : Cl‰ равно 0,0210. В пробе воды с хлорностью 10,15‰ содержание Na⁺ равно 5,6166 г/кг и отношение Na⁺ : Cl‰

составляет 0,5532; содержание K^+ равно 0,2110 г/кг и отношение $K^+ : Cl\text{‰}$ равно 0,0208. Были применены следующие методы: для калия — кобальто-нитритный; натрий определен по разности между суммой анионов и катионов (в эквивалентном выражении).

Малое число данных позволяет сделать лишь самые общие выводы. Возрастание содержания в воде щелочных металлов практически пропорционально возрастанию хлорности, что обуславливает относительную устойчивость по вертикали величин отношений содержания щелочных металлов к $Cl\text{‰}$. Для вод океана и ряда прилегающих морей в настоящее время приняты следующие величины этих отношений: $Na^+ \text{ г/кг} : Cl\text{‰} = 0,555$ и $K^+ \text{ г/кг} : Cl\text{‰} = 0,0200$ (Culkin, 1965). Значения этих коэффициентов в воде Черного моря близки к таковым в воде океана, что согласуется с отмеченной выше близостью хлорного коэффициента черноморских и океанских вод.

Стронций. В табл. 75 приведены данные по среднему содержанию стронция на трех глубоководных станциях Черного моря (Тамонтьев и Бруевич, 1964); там же помещены величины отношений $Sr^{2+} \text{ мг/кг} : Cl\text{‰}$.

Таблица 75

Среднее содержание стронция в воде Черного моря (в мг/кг)
и средняя хлорность на тех же станциях

Глубина, м (от — до)	Sr^{2+}	$Cl\text{‰}$	$Sr^{2+} \text{ мг/кг} : Cl\text{‰}$
0	4,6	9,97	0,46
10—12	4,5	9,99	0,45
48—50	4,7	10,36	0,45
96—97	4,8	11,16	0,43
192—197	4,7	11,82	0,40
289—297	4,8	12,02	0,39
471—491	5,2	12,19	0,43
940—986	5,2	12,34	0,42
1413—1514	5,1	12,36	0,41
1882—2011	5,2	12,37	0,42

Метод определения — пламенно-фотометрический; точность $\pm 3—5\%$.

Величина отношений $Sr^{2+} : Cl\text{‰}$ в воде Черного моря в слое 0—50 м несколько выше соответствующих величин, полученных этими же авторами и другими исследователями в водах океанов, где они по вертикали мало различаются. Начиная со 100 м величины этого отношения в воде Черного моря приближаются к океанским, которые составляют 0,42—0,43, и по вертикали мало различаются (Culkin, 1965).

Кальций. В табл. 76 приведены данные Морского гидрофизического института АН СССР за 1954—1955 гг. по содержанию

Таблица 76

Среднее содержание кальция в воде Черного моря (в г/кг) и средняя хлорность в этих же пробах воды

По данным МГИ										По данным С. Колотова (1892)			
глубина, м	число проб	с поправкой на Sr ²⁺			без поправки на Sr ²⁺		глубина, м	Ca ²⁺ без поправки на Sr ²⁺	Cl ⁰ /∞	Ca ²⁺ : Cl ⁰ /∞			
		Ca ²⁺	Cl ⁰ /∞	Ca ²⁺ : Cl ⁰ /∞	Ca ²⁺	Ca ²⁺ : Cl ⁰ /∞							
0	5	0.2504	10.23	0.0245	0.2529	0.0247							
50	5	0.2536	10.46	0.0242	0.2561	0.0245							
100	5	0.2688	11.24	0.0239	0.2715	0.0242							
150	5	0.2744	11.65	0.0235	0.2771	0.0238							
200	5	0.2792	11.82	0.0236	0.2820	0.0239	183	0.286	11.38	0.0251			
300	5	0.2812	12.03	0.0234	0.2842	0.0236							
500	5	0.2850	12.18	0.0234	0.2880	0.0236	439	0.312	12.15	0.0251			
750	5	0.2884	12.28	0.0235	0.2914	0.0237							
1000	5	0.2890	12.30	0.0235	0.2920	0.0237	941	0.325	12.26	0.0265			
1250	5	0.2892	12.32	0.0235	0.2922	0.0237							
1500	5	0.2894	12.34	0.0234	0.2924	0.0237							
1750	2	0.2912	12.34	0.0236	0.2942	0.0238							
2000	1	0.2870	12.34	0.0232	0.2900	0.0235	2010	0.312	12.33	0.0253			

Примечание. С. Колотов определял кальций и магний весовым методом.

в черноморской воде кальция с учетом поправки на стронций; там же, для сравнения с другими результатами, помещены данные по кальцию без поправки на стронций и данные С. Колотова (1892). Согласно А. В. Рождественски (1964а и 1966), на поверхности моря в трех пробах воды со средней хлорностью 9,82‰ среднее содержание кальция (без поправки на стронций) равно 0,2656 г/кг и отношение Ca^{2+} г/кг : $Cl‰$ равно 0,0270; в пробе воды с хлорностью 10,15‰ — соответственно 0,2540 г/кг и 0,0252. При сопоставлении всех данных видим, что величины отношения $Ca^{2+} : Cl‰$ различаются, но уже в меньшей степени, чем величины отношения $SO_4^{2-} : Cl‰$. По вертикали содержание кальция возрастает и только на 2000 м (одна станция) оно несколько ниже. Отношение $Ca^{2+} : Cl‰$ имеет наибольшее значение в верхних слоях, где особенно проявляется влияние вод речного стока, в которых величина этого коэффициента $\sim 3,11$ (см. табл. 82). Со 150 м его величина практически постоянна. В океанской воде средняя его величина равна 0,0213; в глубинных водах она несколько выше (Culkin, 1965). Более высокие его величины по всей вертикали вод Черного моря (примерно на 10%) обусловлены в первую очередь относительно более высоким влиянием вод речного стока.

Магний. Данные С. Колотова (1892) и МГИ по содержанию магния в воде Черного моря помещены в табл. 77. По А. В. Рождественски (1964а и 1966), в трех пробах поверхностной воды

Таблица 77
Среднее содержание магния в воде Черного моря (в г/кг)
и средняя хлорность в этих же пробах воды

По данным МГИ					По данным С. Колотова (1892)			
глубина, м	число проб	Mg^{2+}	$Cl‰$	$Mg^{2+} : Cl‰$	глубина, м	Mg^{2+}	$Cl‰$	$Mg^{2+} : Cl‰$
0	5	0,6968	10,23	0,0681				
50	5	0,7134	10,46	0,0682				
100	5	0,7674	11,24	0,0683				
150	5	0,7906	11,65	0,0678				
200	5	0,8014	11,82	0,0678	183	0,771	11,38	0,0677
300	5	0,8176	12,03	0,0679				
500	5	0,8302	12,18	0,0681	439	0,820	12,15	0,0675
750	5	0,8353	12,28	0,0680				
1000	5	0,8367	12,30	0,0680	941	0,826	12,26	0,0673
1250	5	0,8385	12,32	0,0681				
1500	5	0,8400	12,34	0,0680				
1750	2	0,8361	12,34	0,0678				
2000	1	0,8384	12,34	0,0679	2010	0,827	12,33	0,0671

с хлорностью 9,82‰ среднее содержание магния равно 0,6695 г/кг и отношение Mg^{2+} г/кг : Cl ‰ равно 0,0683; в пробе воды с хлорностью 10,15‰ содержание магния равно 0,6954 г/кг и отношение Mg^{2+} : Cl ‰ равно 0,0685.

Абсолютная концентрация магния по вертикали в воде Черного моря возрастает, а величина отношения Mg^{2+} : Cl ‰ у всех авторов близка и по вертикали практически постоянна. В воде океанов величина этого отношения довольно постоянна и она составляет 0,0668; ее колебания в большинстве случаев определяются ошибками анализа (Culkin, 1965). В черноморской воде величина отношения Mg^{2+} : Cl ‰ несколько выше, чем в воде океана; разница составляет около 2‰; причина данного явления, очевидно, та же, которая была высказана в отношении кальция.

Вертикальное распределение в воде Черного моря щелочных металлов и отчасти магния повторяет распределение хлорности, ниже 100 м этой закономерности не подчиняются кальций, сульфаты и карбонаты вследствие протекающих в море специфических биохимических и химических процессов. Современные концентрации и состояние изученных компонентов определяются динамическим равновесием всех систем Черного моря. Они включают в себя: а) количество и химический состав вод, поступающих в море и вытекающих из него и б) разнообразные биохимические и химические процессы, происходящие на дне моря и в его водной толще.

Решающее значение в распределении всех компонентов химического состава в водах Черного моря имеет циркуляция вод и особенно вертикальные составляющие горизонтальных течений и турбулентный обмен.

Глава 16

КАРБОНАТНАЯ СИСТЕМА

Представление о содержании отдельных компонентов карбонатной системы (ΣCO_2) в воде Черного моря иллюстрируется данными, приведенными в табл. 78.

Расчет произведен по формуле К. Буха (Harvey, 1955):

$$[HCO_3^-] = \frac{\text{карбонатная щелочность}}{1 + \frac{2K_2}{a_{H^+}}} \text{ мг-ион/л,}$$

$[CO_3^{2-}] = \text{карбонатная щелочность} \times \frac{K_2'}{a_{H^+} + 2K_2'}$ мг-ион/л,

где a_{H^+} — активность (H^+), принимаемая равной их концентрации; K_2' — вторая кажущаяся константа диссоциации H_2CO_3 .

Необходимые значения величин K_2' (а также K_1'), рассчитанные применительно к хлорности и температуре воды Черного моря, имеются в специальных таблицах (Скопинцев и Максимова, 1970).

При температуре 20° С и $Cl=10\text{‰}$: $K_1' = 0,79 \cdot 10^{-6}$ и $K_2' = 0,53 \cdot 10^{-9}$; при 9° С и $Cl=12\text{‰}$: $K_1' = 0,68 \cdot 10^{-6}$ и $K_2' = 0,47 \cdot 10^{-9}$.
Формула расчета содержания CO_2 приведена в разделе 8.3.

Таблица 78

Молярные концентрации компонентов карбонатной системы и их относительное содержание в воде Черного моря на примере ст. 722 (октябрь 1960 г.) при температуре воды in situ

Глубина, м	В молях $\times 10^{-5}$, л				В % от $\Sigma [CO_2]$		
	$[CO_2 + H_2CO_3]$	$[HCO_3^-]$	$[CO_3^{2-}]$	ΣCO_2	$[CO_2 + H_2CO_3]$	$[HCO_3^-]$	$[CO_3^{2-}]$
0	1,7	262	32,7	296	0,6	88,4	11
5	1,7	259	35,4	296	0,6	87,4	12
10	1,7	262	32,7	296	0,6	88,4	11
25	1,7	279	24,6	305	0,6	91,4	8
35	1,9	284	22,8	309	0,6	92,0	7,4
50	2,4	291	19,4	313	0,7	93,2	6,1
61	3,2	299	16,1	318	1,0	93,9	5,1
76	4,6	306	13,2	324	1,4	94,5	4,1
101	5,8	313	9,4	328	1,8	95,4	2,8
151	5,9	308	9,9	324	1,8	95,2	3,0
202	6,2	323	10,6	340	1,8	95,1	3,1
304	7,0	332	9,5	349	2,0	95,3	2,7
507	6,8	360	12,2	379	1,8	94,9	3,3
761	8,5	383	10,1	402	2,1	95,4	2,5
1014	7,8	390	12,2	410	1,9	95,1	3,0
1523	10,2	401	10,6	422	2,4	95,1	2,5
1777	10,5	407	10,5	428	2,5	95,0	2,5
2030	12,9	407	8,5	428	3,0	95,0	2,0

Как следует из табл. 78, в воде Черного моря сумма CO_2 , как и HCO_3^- возрастает от поверхности к 2000 м почти в 1,5 раза. По сравнению с Атлантическим океаном, где ΣCO_2

во всей толще $\approx 2,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л (Wattenberg, 1933), ее содержание в воде Черного моря больше в 1,3—1,9 раза.

Таково следствие значительного поступления материковых вод в Черное море и большого образования CO_2 в его глубинах и на дне. Соотношение отдельных компонентов карбонатной системы в воде Черного моря принципиально такое же, как и в океанах. По всей вертикали преобладают гидрокарбонатные ионы (88—95% от $\sum \text{CO}_2$); максимальное содержание карбонатных ионов — в поверхностных слоях (где величины рН наибольшие). Как отмечалось в разделе 15.2, для вод этого моря характерны высокие значения величин щелочно-хлорного отношения. Количество свободной CO_2 возрастает с глубиной.

В табл. 79 приведено содержание $\sum \text{CO}_2$ во всем столбе воды Черного моря, вычисленное по данным ст. 722.

Таблица 79

Содержание CO_2 в столбе воды Черного моря
по данным ст. 722

Глубина, м	$\sum \text{CO}_2$				
	моль $\cdot 10^{-3}$ /л	г/м ³	г/т	в слое	
				г/т	кг/м ²
0	2,96	130,2	128,6	132,2	6,6
50	3,13	137,7	135,9	139,1	7,1
101	3,28	144,3	142,3	144,9	14,6
202	3,40	149,6	147,5	149,3	15,2
304	3,49	153,5	151,2	157,7	32,0
507	3,79	166,9	164,3	170,9	86,6
1014	4,10	180,4	177,6	180,3	91,8
1523	4,22	185,7	182,9	184,2	46,8
1777	4,28	188,3	185,5	185,5	46,9
2030	4,28	188,3	185,5		
					$\Sigma = 347,6$

Примечание. В расчете на столб воды 0—2000 м $\sum \text{CO}_2$ равна 342,2 кг/м². В пересчете на углерод $\sum \text{CO}_2$ составляет 93,5 кг/м².

Большой интерес представляет установление степени насыщенности морской воды CaCO_3 . Ее обычно устанавливают по величине отношения ионного произведения (ИП) молярных концентраций Ca^{2+} и CO_3^{2-} к величине кажущегося произведения растворимости ($\text{IP}'_{\text{CaCO}_3}$) карбоната кальция. В последнее время большое внимание этому вопросу уделяется при изучении вод

океанов.* Ниже вкратце будут изложены основные результаты этих исследований, что необходимо для оценки соответствующих немногочисленных данных, которые получены на Черном море.

Расчеты, произведенные для вод океанов, показали, что верхние слои воды «в низких и частично средних широтах пересыщены карбонатом кальция, причем пересыщение большей частью достигает 200—400%» (Алекин, 1970). Глубинные воды недосыщены карбонатом кальция. Это обусловлено не только большим содержанием в них CO_2 , но, как показали расчеты, и влиянием возрастающего с глубиной гидростатического давления на диссоциацию H_2CO_3 и на растворимость карбоната кальция. В результате возрастают концентрация водородных ионов и величина кажущегося произведения растворимости (Buch, Gräpenberg, 1932; Kramer, 1964; Berger, 1965).

Результаты этих расчетов были подтверждены экспериментально. В опытах по растворению арагонитовых оолитов в искусственной морской воде ($\text{Cl}=20,5\%$) при 21°C было установлено, что кажущееся произведение растворимости CaCO_3 линейно возрастало в 1,51—1,66 раза при давлении 400 атм, в 2,35—2,95 раза при давлении 1000 атм по сравнению с контролем при одной атмосфере (Pytkowicz, Connors, 1964). Весьма показательны результаты опытов по растворению кальцита в водах южной части Тихого океана (Pytkowicz, 1965). Были вычислены отношения найденного содержания в воде CO_3^{2-} к его содержанию после насыщения воды кальцитом, при давлении *in situ*. Эти отношения составляли на 0 м 2,13; 94 м — 1,09; 236 м — 0,85; 378 м — 0,65; 955 м — 0,58; 1710 м — 0,73; 4252 м — 0,45; 6270 м — 0,29. Таким образом, в изученном районе океана воды глубже 200 м недосыщены карбонатом, и в них может происходить частичное растворение падающих частиц, содержащих CaCO_3 .

Непосредственное подтверждение растворения CaCO_3 в природной морской воде также было установлено в эксперименте, проведенном по всей вертикали Тихого океана (Peterson, 1966); за 4 месяца начиная с глубины в несколько сот метров начальная масса кальцитовых шариков уменьшилась. Особенно значительная убыль наблюдалась с 3700 до 5000 м. В аналогичном опыте, поставленном с раковинами фораминифер (Berger, 1967), было показано, что за 4 месяца на глубине 250—2250 м потеря в весе достигла около 5%. С глубиной потеря веса возрастала, особенно в тех образцах, которые предварительно были обработаны для разрушения органического покрытия раковин.

* В работах Ю. И. Ляхина (1968, 1972) дается подробный перечень соответствующей литературы.

Величина потери менялась в зависимости от природы раковин, их размеров, степени повреждения.

В некотором противоречии с этими данными как будто стоят результаты изучения содержания взвешенных карбонатов в водах океана (Chave and Suess, 1967; Wangersky, 1969). Оказалось, что взвешенный CaCO_3 имеется в количестве от 20 до 50 $\text{мкгCaCO}_3/\text{л}$ и в водах, недосыщенных карбонатом, и нет уменьшения его концентрации с глубиной. По мнению указанных исследователей, это объясняется наличием органического вещества в карбонатном материале раковин; оно образуется как в результате жизнедеятельности организмов, так и вследствие адсорбции поверхностноактивных органических соединений. Очевидно, растворение карбонатов раковин имеет место после разрушения органического компонента бактериями. Однако здесь следует учитывать установленное значение размеров и степени повреждения падающих остатков раковин и наличие карбонатов хемогенного происхождения (Алекин, 1970).

Растворение карбонатов в глубинных водах должно приводить к возрастанию в них величины отношения щелочности к хлорности. На последнее обстоятельство впервые обратил внимание Ваттенберг во время работ в Атлантическом океане (Wattenberg, 1933). Такое же явление имеет место в Индийском и Тихом океанах, где данное отношение возрастает с юга на север, в противоположность Атлантическому океану (Иваненков, 1966).

Согласно О. А. Алекину и Д. Е. Морачевскому (1972), воды северо-западной части Средиземного моря по всей вертикали пересыщены CaCO_3 ; степень пересыщения $> 2,05$. Это было установлено как расчетным путем, так и в опытах по изучению растворения CaCO_3 . Для вод этого моря характерна однородность температуры ниже глубины 100 м. Соленость в глубинных водах более или менее однородна; рН по вертикали колеблется от 8,13 до 8,35 — последнее в зоне фотосинтеза, а на глубине от 2000 до 2700 м рН равен 8,13—8,14; общая щелочность колеблется в пределах 2,6—2,8 мг-экв/л и в глубинных водах нет четкого ее возрастания ко дну.

В Балтийском море (Kreniling, 1969) весной по всей вертикали наблюдалось большое недосыщение воды CaCO_3 . В поверхностном слое глубоководных станций степень насыщенности составляла 20—28% и в глубинном слое 3—4%, соответственно величина рН была 7,84—7,95 и 6,86—6,92. Из этих данных очевидно, как отличается состояние карбонатного равновесия в различных морях.

Какова же степень насыщения черноморских вод CaCO_3 ? Первые данные были получены О. А. Алекиным и Н. П. Моричевой (1966) для станции, расположенной в 50 милях от Южного берега Крыма.

При расчете авторы пользовались кажущимися константами произведения растворимости для кальцита по Ваттенбергу и Тиммерману (Wattenberg, Timmerman, 1936) и кажущимися константами диссоциации угольной кислоты по Буху (Buch, 1951). Приведение к температуре и солености *in situ* для Черного моря осуществлено по составленному ими эмпирическому уравнению:

$$PR' = (3,42 + 0,146S - 0,118t) \cdot 10^{-7},$$

где S — соленость и t — температура воды. Было установлено, что в слое 0—10 м степень насыщенности воды карбонатом кальция составляла 300—400%, а на глубине 1500 м — 125%. При учете влияния гидростатического давления на вторую константу диссоциации угольной кислоты степень насыщенности воды CaCO_3 составляла 104%.

В последующем те же исходные данные авторами были обработаны заново (Алекин и Моричева, 1970). В этом случае величины PR'_{CaCO_3} (Wattenberg, Timmerman, 1936) были вычислены с учетом рассчитанных Бухом новых величин кажущихся констант диссоциации угольной кислоты (Buch, 1951). По этим исходным данным составлена таблица, позволяющая находить PR'_{CaCO_3} для вод с хлорностью от 4 до 19‰ в пределах температуры воды от 0 до 30°С (Алекин, 1970). При расчете насыщенности воды CaCO_3 были введены поправки, учитывающие влияние гидростатического давления на ионное произведение воды, вторую кажущуюся константу диссоциации H_2CO_3 и PR'_{CaCO_3} . В результате нового расчета степень насыщенности черноморской воды карбонатом кальция в слое 0—10 м составляла 500—600% и на 1500 м — 133%.

В опубликованных в последнее время работах и, в частности, в статьях Ли и др. (Li et al., 1969), Эдмонда и Джискеса (Edmond, Gieskes, 1970) при расчете насыщенности океанской воды CaCO_3 были использованы кажущиеся константы диссоциации угольной и борной кислот по Лаймену (Riley, Skirrow, 1965) и константы PR'_{CaCO_3} для кальцита по Мак-Интаеру (McIntyre, 1965). Результаты расчета ими приведены к солености и температуре воды *in situ* с учетом влияния на вышеприведенные константы гидростатического давления.

Сравнение первой (K'_1) и второй (K'_2) кажущихся констант диссоциации угольной кислоты, вычисленных по Лаймену с одной стороны, а с другой — по Буху и для малых значений хлорности — по Б. А. Скопинцеву и М. П. Максимовой (1970), показало, что в пределах хлорности от 9 до 16‰ и при температуре воды от 10 до 20°С величины K'_1 мало различаются, а величины

K'_2 отличаются весьма значительно. По Лаймену значения K'_2 в указанных пределах хлорности и температуры ниже: разница в среднем $\approx 25\%$. Значения первой константы диссоциации борной кислоты для хлорности 16‰ при температуре от 10 до 20°C различаются уже меньше. Согласно Калберсону и Питковичу (Culberson, Pytkowicz, 1968), увеличение гидростатического давления приводит к большему возрастанию второй кажущейся константы диссоциации угольной кислоты и к большему снижению величины рН по сравнению с результатами соответствующих измерений, выполненных Бухом и Гриппенбергом (Buch, Grippenbergh, 1932). Таким образом, при пользовании второй кажущейся константой диссоциации угольной кислоты по Лаймену и при учете новых результатов изучения влияния давления на указанные параметры расчетное содержание CO_3^{2-} в морской воде должно быть меньше, чем при расчете по Буху. Согласно сопоставлениям, проведенным Ли и др. (Li et al., 1969), значения PR' , рассчитанные для кальцита по Ваттенбергу с константами диссоциации угольной кислоты Буха, были ниже значений PR' , рассчитанных по Мак-Интаеру также с константами Буха (хлорность воды была соответственно $17,5$ и 19‰).

Ли и др. дают следующее уравнение для расчета PR' для кальцита в морской воде по Мак-Интаеру с константами Лаймена при разных величинах хлорности и температуры воды:

$$\text{PR}' = (0,69 - 0,0063t) \cdot 10^{-6} \cdot \frac{\text{Cl}^{\text{‰}}}{19, \text{‰}} \text{ моль/л,}$$

где $\text{Cl}^{\text{‰}}$ — хлорность исследуемой воды и t — температура в $^\circ\text{C}$.

По Эдмонду и Джискесу (Edmond and Gieskes, 1970), величины PR' кальцита в морской воде хлорностью $17,56$ и 19‰ при температуре от 5 до 40°C и в морской воде хлорностью от 0 до 30‰ при температуре $20-25^\circ\text{C}$, рассчитанные по Мак-Интаеру с константами диссоциации H_2CO_3 по Лаймену, были выше величин PR' , рассчитанных по Ваттенбергу с константами Буха. Этими авторами было использовано следующее уравнение для вычисления PR' кальцита в морской воде хлорностью от 16 до 25‰ при температуре от 0 до 40°C :

$$\text{PR}' = (0,1614 + 0,02892\text{Cl}^{\text{‰}} - 0,0063t) \cdot 10^{-6} \text{ моль/л.}$$

Как же скажется применение для воды Черного моря рассмотренных выше новых значений параметров, необходимых для расчета насыщенности воды карбонатом кальция? Этот вопрос был подробно рассмотрен в специальной статье (Скопинцев, 19726). Здесь мы ограничимся изложением основных результатов. Расчет был произведен в трех вариантах применительно

к температуре и хлорности воды *in situ*, с введением поправки на гидростатическое давление.

В первом варианте были использованы кажущиеся константы диссоциации H_2CO_3 по Буху (Buch, 1951) и кажущиеся значения PR' для кальцита по Ваттенбергу и Тиммерману (Wattenberg, Timmerman, 1936). Во втором — использованы кажущиеся константы диссоциации H_2CO_3 по Лаймену и кажущиеся значения PR' для кальцита по Мак-Интаеру (приведение последних величин к температуре и хлорности воды *in situ* выполнено по соответствующему уравнению (Li et al., 1969). В третьем варианте расчет проведен так же, как и во втором, но приведение PR' к температуре и хлорности воды *in situ* выполнено по уравнению Эдмонда и Джискеса (Edmond and Gieskes, 1970). При расчете по второму и третьему вариантам сделано допущение о применимости названных уравнений для приведения $\text{PR}'_{\text{CaCO}_3}$ к морской воде хлорностью от 15 до 10‰.

В первом варианте величины второй кажущейся константы диссоциации H_2CO_3 применительно к температуре и хлорности воды *in situ* взяты из таблицы Б. А. Скопинцева и М. П. Максимовой (1970), а значения PR' — из таблицы О. А. Алекина и Н. И. Моричевой (1970). Во втором и третьем вариантах величины K'_2 угольной кислоты по Лаймену применительно к температуре и хлорности воды Черного моря сняты с графиков, построенных путем интерполирования соответствующих данных Лаймена.

В значения pH , определенные колориметрическим методом, после их приведения к температуре и хлорности воды *in situ* была введена поправка для перехода к стандартным величинам. После этого величины pH были приведены к гидростатическому давлению *in situ* по Ли и др. Приведение K'_2 к давлению *in situ* сделано по Калберсону и Питковичу (Culberson and Pytkowicz, 1968). В величины PR' , найденные по таблице О. А. Алекина и Н. П. Моричевой (1970) в первом варианте и вычисленные по вышеприведенным формулам (стр. 214, 215) во втором и третьем вариантах, введена поправка на влияние гидростатического давления. Последнюю находили по графику связи между логарифмами отношения $\text{PR}'_{(p)}/\text{PR}'_{(1)}$ и давлением (Edmond and Gieskes, 1970). Интерполированные нами значения отношений $\text{PR}'_{(p)}/\text{PR}'_{(1)}$ при 10°С приведены в табл. 80; здесь $\text{PR}'_{(p)}$ — на искомой глубине и $\text{PR}'_{(1)}$ — на поверхности.

Содержание $[\text{CO}_3^{2-}]$ вычислено по уравнению, приведенному в начале этого раздела. Содержание Ca^{2+} вычислено для каждого горизонта, исходя из фактической величины хлорности

и среднего значения величины отношения $\text{Ca}^{2+} : \text{Cl} \%$ (см. табл. 76).

Таблица 80

Влияние гидростатического давления на произведение растворимости CaCO_3 (по кальциту) в воде Черного моря при 10°C

Глубина, м	$\text{PR}'_p : \text{PR}'_{(1)}$	Глубина, м	$\text{PR}'_p : \text{PR}'_{(1)}$	Глубина, м	$\text{PR}'_p : \text{PR}'_{(1)}$
0	1,00	300	1,04	1500	1,22
50	1,00	500	1,06	1700	1,28
100	1,01	750	1,10	2000	1,32
200	1,03	1000	1,14		

В табл. 81 приведены результаты расчета степени насыщенности черноморской воды карбонатом кальция (по кальциту).

Из табл. 81 следует, что при применении кажущихся констант диссоциации H_2CO_3 по Лаймену и констант PR' для кальцита по Мак-Интаеру с приведением к давлению *in situ* в обоих вариантах степень насыщенности черноморской воды CaCO_3 ниже, чем при использовании соответствующих констант Буха и Ваттенберга—Тиммермана. Характерно, что если в последнем случае вода на 2000 м пересыщена карбонатом кальция, то при пользовании константами Лаймена и Мак-Интаера, особенно при приведении PR' к давлению *in situ* по Эдмонду и Джискесу, вода на данной глубине немного недосыщена CaCO_3 . Очевидно, что в самом придонном слое вода еще менее насыщена CaCO_3 .

Таким образом, в глубинных водах Черного моря может происходить частичное растворение карбонатов как падающих сверху остатков раковин, так и обломков карбонатных пород. Последние поступают в море в значительном количестве с речным стоком, а также образуются при размыве береговых отложений, содержащих карбонаты. Наличие карбонатов кальция во взвешях глубинных вод Черного моря установлено Д. М. Витюком (1973). Их растворение должно приводить к образованию гидрокарбоната кальция и повышению величины отношения щелочности к хлорности. Отсюда следует, что возрастание этого отношения в глубинных водах Черного моря обусловлено не только сульфатредукцией, как это обычно считают, но и растворением карбонатов. Как изложено в разделе 7.4, в глубинах этого моря, очевидно, имеется и другой источник образования CO_2 вследствие разложения органического вещества: брожение в анаэробных условиях. Этот процесс и сульфатредукция приводят к накоплению значительно большего (почти в 5 раз) содержания свободной CO_2 в глубинных водах Черного моря по сравнению с Атлантическим океаном.

Таблица 81

Расчет степени насыщенности воды Черного моря карбонатом кальция по отношению к кальциту
(ст. 722 НИС «Михаил Ломоносов» от 7 октября 1960 г.)

Глубина, м	Температура, °С	Cl ¹⁰ /m	[Ca ²⁺] · 10 ⁻³ г-моль/кг	pH _v	Щелочность, мг-экв × 10 ⁻² /л		(K ₂ ')H ₂ CO ₃ · 10 ⁻¹⁰				[CO ₃ ²⁻] · 10 ⁻⁶ г-моль/л при использовании K ₂ '		[Ca ²⁺] · [CO ₃ ²⁻] · 10 ⁻⁷ при использовании K ₂ '		PR _{CaCO₃} · 10 ⁻⁷ при расчете по варианту			Степень насыщенности CaCO ₃ при расчете по варианту				
					общая	карбонатная	без учета давления		с учетом давления		по буху	по лан-мену	по буху	по лан-мену	по буху	по лан-мену	I	II	III	I	II	III
							по буху	по лан-мену	по буху	по лан-мену												
0	18.2	10.01	6.10	8.39	332	327	0.50	0.38	0.50	0.38	34.8	27.8	21.2	17.0	2.6	3.1	3.4	8.2	5.5	5.0		
50	7.20	10.38	6.25	8.25	333	330	0.37	0.30	0.37	0.30	20.5	16.8	12.9	10.5	3.3	3.5	4.2	3.9	3.0	2.5		
101	8.16	11.30	6.72	7.85	334	332	0.42	0.34	0.42	0.34	10.0	8.3	6.7	5.6	3.7	3.8	4.4	1.8	1.5	1.3		
151	8.50	11.64	6.82	7.85	330	328	0.43	0.34	0.43	0.34	9.8	8.2	6.7	5.6	4.0	4.0	4.5	1.7	1.4	1.2		
202	8.64	11.83	6.95	7.86	349	344	0.46	0.35	0.46	0.34	11.3	8.6	7.9	6.0	4.1	4.1	4.6	1.9	1.5	1.3		
304	8.78	12.02	7.02	7.80	359	351	0.46	0.35	0.47	0.35	10.2	7.7	7.2	5.4	4.2	4.2	4.7	1.8	1.3	1.1		
507	8.88	12.18	7.07	7.85	398	334	0.46	0.35	0.48	0.36	12.6	9.6	8.9	6.8	4.4	4.3	4.9	2.0	1.6	1.4		
761	8.92	12.27	7.18	7.78	424	403	0.46	0.35	0.48	0.36	11.3	8.5	8.1	6.1	4.6	4.5	5.1	1.8	1.4	1.2		
1014	8.83	12.32	7.22	7.82	437	414	0.47	0.36	0.50	0.38	13.2	9.9	9.5	7.2	4.7	4.7	5.3	2.0	1.5	1.4		
1523	9.01	12.33	7.20	7.74	449	422	0.48	0.36	0.52	0.40	11.0	8.4	7.9	6.1	5.1	5.1	5.6	1.6	1.2	1.1		
1777	9.08	12.33	7.26	7.73	450	428	0.48	0.36	0.54	0.41	11.1	8.6	8.1	6.3	5.3	5.3	5.9	1.5	1.2	1.1		
2030	9.07	12.33	7.12	7.64	453	424	0.48	0.36	0.55	0.42	9.1	7.2	6.5	5.1	5.5	5.4	6.1	1.2	0.94	0.83		

Предположение о втором источнике образования CO_2 в глубинах Черного моря подтверждается установленным несоответствием между образующимися в воде анаэробной зоны Черного моря серой сульфидов и углеродом гидрокарбонатов (см. раздел 7.4). Другим подтверждением являются результаты расчета солевого баланса Черного моря (см. главу 17). Оказалось, что вынос в Босфор Ca^{2+} , Mg^{2+} и HCO_3^- плюс результирующая водообмена в Керченском проливе превышают поступление этих ионов из Босфора.

Растворение CaCO_3 в глубинах Черного моря также может быть подтверждено данными Дюзера (Deuser, 1970b) (см. раздел 7.4). Им показано, что в воде этого моря относительное содержание тяжелого изотопа углерода ($\delta^{13}\text{C}_{\text{‰}}$) в неорганических углеродсодержащих соединениях ($\sum \text{CO}_2$) с глубиной убывает и коррелирует с вертикальным распределением растворенного кислорода (в аэробной зоне) и сероводорода (в анаэробной зоне). Это свидетельствует о возрастающем участии в $\sum \text{CO}_2$ легкого изотопа углерода, образующегося при распаде на дне органических остатков, обогащенных легким изотопом углерода. Однако ниже 500 м увеличение концентрации H_2S идет скорее, нежели уменьшение величины $\delta^{13}\text{C}_{\text{‰}}$. Нам представляется, что это обусловлено растворением на дне падающих карбонатных обломков той свободной CO_2 , которая образуется при анаэробном разложении органических остатков на дне моря; в морских карбонатах величина $\delta^{13}\text{C}_{\text{‰}} \approx 0$.

Глава 17

БАЛАНС НЕКОТОРЫХ КОМПОНЕНТОВ СОЛЕВОГО СОСТАВА В ВОДЕ ЧЕРНОГО МОРЯ

Изучение солевого (как и водного) баланса в том или ином водоеме возможно, если в нем установилось динамическое равновесие во всех его системах.

Как это было подробно рассмотрено выше, можно полагать, что современный уровень солености воды Черного моря установился примерно около трех тысяч лет тому назад. Степень достоверности баланса солей в море (как и в другом водоеме) определяется не только полнотой знания составляющих такого баланса, но и степенью изученности его водного баланса.

Выше отмечалось, что результаты расчета водного баланса Черного моря имеют в настоящее время приближенное значение. Такая же оценка должна относиться и к балансу солей, и

все же его составление позволит выявить направленность тех процессов, которые определяют поведение отдельных компонентов солевого состава.

Здесь использована схема водного баланса Е. В. Солянкина (1963); в этой схеме годовой баланс хлорности (солености) практически уравновешен.

Как и раньше (Скопинцев, Губин и др., 1958), для верхнего слоя вод Черного моря, прилегающих к Босфору, нами принята средняя хлорность $9,95\text{‰}$ (соленость $18,00\text{‰}$). Исходя из того, что среднее суммарное содержание галоидов во всех водах, поступающих в Черное море, равно таковому в водах вытекающих, находим, что средняя хлорность (соленость) поступающих босфорских вод должна составлять $19,00\text{‰}$ ($34,33\text{‰}$).

Согласно Иллиоту и Илгазу (Ullyot, Ilgaz, 1946), в прибрежном участке Мраморного моря соленость воды на поверхности равна 24‰ , а на глубине 100 м — 39‰ ; на 40 м, соответствующей глубине южного конца пролива Босфор, соленость равна примерно 36‰ . В Ионическом море средняя соленость равна $38,65\text{‰}$ (Sverdrup et al., 1946). В прибосфорском участке Черного моря в нескольких милях от прибосфорского порога на глубине около 60 м 11 августа 1910 г. соленость воды была равна $36,49\text{‰}$ (Бруевич, 1960). Согласно Л. И. Якубовой (1948), соленость придонной воды в том же районе доходила до $36\text{—}37\text{‰}$. Очевидно, последняя величина характеризует соленость мраморноморской воды; принимаем ее равной $36,5\text{‰}$ ($\text{Cl}\text{‰} = 20,20\text{‰}$).

В табл. 82 приведены исходные средние значения концентрации ионов, использованные при расчете баланса.

Средние концентрации ионов в водах рек Черноморского бассейна, стекающих по территории СССР, а также в воде р. Дунай вычислены по среднегодовым данным А. М. Алмазова (1962) и О. А. Алекина и Л. В. Бражниковой (1964). Для рек зарубежных территорий этого бассейна (ежегодный дебет которых $\approx 29 \text{ км}^3$, или менее 10% суммарного стока в Черное море) приняты вышеуказанные среднегодовые концентрации изучаемых ионов.

Для вычисления среднего содержания ионов в воде, вытекающей из Черного моря, а также для его глубинных вод использованы соответствующие данные Морского гидрофизического института АН СССР (см. раздел 15.2), в числе которых, к сожалению, не было данных по щелочным металлам. Судя по прежним расчетам (Скопинцев, Губин и др., 1958), при условии уравновешенного баланса хлорности поступление и вынос ионов щелочных металлов в Черном море практически сбалансированы. Данные по стронцию не учтены; его содержание составляет около 1% суммы щелочных земель.

Средняя концентрация ионов в азовской воде, поступающей

в Черное море, принята по А. П. Цуриковой и Е. Ф. Шульгиной (1964). Средние концентрации ионов в поступающей босфорской и в мраморноморской воде вычислены по принятой хлорности и по приведенным в табл. 82 величинам отношений концентраций ионов к хлорности в океанской воде; последние взяты из статьи Калкина (Culkin, 1965). Согласно этому автору, солевой состав средиземноморской воды практически такой же, как и в океанской воде; то же можно принять и для мраморноморской воды.

Размер обмена солей между акваторией Черного моря и атмосферой неизвестен; здесь следует иметь в виду, что соли не только поступают в море с атмосферными осадками, но и выносятся с его поверхности.

Результаты расчета баланса солей в Черном море приведены в табл. 83*; для пересчета объема вод в массу использованы соответствующие величины плотности.

Из приведенных в табл. 83 данных следует, что при уравновешенном балансе хлорности поступление в Черное море SO_4^{2-} , HCO_3^- и Ca^{2+} превышает их вынос примерно на 2, 22 и 9%; поступление Mg^{2+} практически равно его выносу. Очевидно, найденные отклонения обусловлены протекающими в море химическими и биохимическими процессами.

Для сульфатов это связано с протекающим в море процессом сульфатредукции. Несмотря на то, что имеются доказательства окисления в промежуточной зоне сульфидов, поступающих из глубин моря**, очевидно, что часть сульфатов восстанавливается необратимо (например, вследствие образования труднорастворимых сульфидов и молекулярной серы). К этому вопросу мы вернемся ниже.

Для ионов HCO_3^- и Ca^{2+} это, очевидно, связано с их осаждением в виде CaCO_3 .

Принято считать, что все количество вносимого в океан с реками бикарбоната кальция и небольшая часть магния осаждаются на его дне в виде карбонатов (Алекин, 1970). Если бы это имело место и в Черном море, то при вышеуказанных условиях вынос этих ионов из Черного моря был бы равен сумме их поступления с босфорскими водами плюс результирующая баланса между Азовским и Черным морями. Для HCO_3^- это составило бы $25,1 \cdot 10^6 + 2,6 \cdot 10^6 = 27,7 \cdot 10^6$ т/год и для кальция $73,2 \cdot 10^6 + 1,1 \cdot 10^6$

* Если исходить из ежегодного притока в Черное море 49 км^3 азовских вод (Цурикова и Шульгина, 1964), то поступление в него галондов с этими водами составит $313 \cdot 10^6$ т в год, т. е. несколько меньше, чем их вынос из Черного моря в Азовское.

** По повышению отношения сульфатов к $\text{Cl}^\circ/\text{‰}$ и по понижению отношения щелочности к $\text{Cl}^\circ/\text{‰}$ (Данильченко и Чигирин, 1926; Скопинцев и Губин, 1955)

Таблица 82

Принятые средние концентрации ионов в водах речного стока Черноморского бассейна и в морских водах, поступающих и вытекающих через проливы Черного моря

Вода	$Cl^{10}/_{100} (S^{10}/_{100})$	SO_4^{2-} г/кг	$SO_4^{2-} : Cl^{10}/_{100}$	Щелочность		Общая щелочность $\frac{мг-экв/л}{Cl^{10}/_{100}}$	Ca^{2+} г/кг	$Ca^{2+} : Cl^{10}/_{100}$	Mg^{2+} г/кг	$Mg^{2+} : Cl^{10}/_{100}$
				общая, $мг-экв/л$	карбонатная, $\frac{мг-экв/л}{гHCO_3^-}$ /кг					
Речная	0.0163	0.0335	2.05	2.61	$\frac{2.60}{0.1586}$	160.0	0.0507	3.11	0.0096	0.59
Поступающая из Босфор	19.00 (34.33)	2.6600	0.1400	2.36	$\frac{2.34}{0.1387}$	0.124	0.4047	0.0213	1.2692	0.0668
Черного моря, верхний слой (0—50 м) в при-босфорском районе	9.95 (18.00)	1.4019	0.1409	3.26	$\frac{3.21}{0.1925}$	0.328	0.2438	0.0245	0.6776	0.0681
Черного моря, глубин-ный слой в централь-ной его части	12.33—12.34 (22.29—22.30)	1.6817	0.1362	4.32	$\frac{4.06}{0.2435}$	0.350	0.2870	0.0232	0.8384	0.0679
Азовского моря	6.33	0.94	0.1485	2.78	$\frac{2.76}{0.1666}$	0.439	0.17	0.0269	0.43	0.0679
Мраморного моря	20.20 (36.50)	2.8280	0.1400	2.50	$\frac{2.48}{0.1471}$	0.124	0.4303	0.0213	1.3494	0.0668

Таблица 83

Баланс некоторых компонентов солевого состава в воде Черного моря
(в 10^6 т/год)

	Ежегодный расход воды		$\text{Cl}^- + \text{Br}^-$	SO_4^{2-}	HCO_3^-	Ca^{2+}	Mg^{2+}
	км ³	$\times 10^9$ т					
Приход:							
1) с речным стоком	346	346	5,6	11,6	54,9	17,5	3,4
2) с азовскими водами	53	53,4	338	50	8,90	9,00	22,9
3) с босфорскими водами	176	180,8	3435	480,9	25,1	73,2	229,5
Сумма	575	580	3779	543	89	100	256
Расход со стоком:							
1) в Азовское море	32	32,4	322	45,4	6,3	7,9	21,9
2) в Босфор	340	345	3433	483,6	66,4	84,1	233,8
Сумма	372	377	3755	529	73	92	256

$\times 10^6 = 74,3 \cdot 10^6$ т/год. Приведенные в табл. 83 данные по ежегодному выносу этих ионов в Босфор превысили эти величины: а) для бикарбонатов на $66,4 \cdot 10^6 - 27,7 \cdot 10^6 = 38,7 \cdot 10^6$ т и б) для кальция на $84,1 \cdot 10^6 - 74,3 \cdot 10^6 = 9,8 \cdot 10^6$ т в год. По отношению к их ежегодному поступлению с речными водами это составит соответственно 70 и 56%.

Каковы же причины, обуславливающие указанное повышение? Очевидно, это может быть следствием или неполного осаждения в Черном море речного бикарбоната кальция, или (при полном осаждении последнего) растворения карбонатов в воде Черного моря (при соответствующих условиях).

Едва ли можно допустить такую высокую степень недоосаждения CaCO_3 , образующегося из приносимого с речными водами бикарбоната. Ведь в Черном море, как и в океане, осаждение CaCO_3 происходит преимущественно на мелководье (Бруевич, 1953; Страхов, 1954). Накапливающиеся здесь обломки раковин вследствие волнения и циркуляции вод частично переносятся в открытую часть моря, где, проходя всю толщу вод, осаждаются на дне вместе с обломками раковин обитающих в открытом море планктонных организмов. Данные, полученные Д. М. Витюком (1973), указывают на значительное содержание взвешенного CaCO_3 в толще вод открытой части Черного моря. Согласно П. Т. Данильченко и Н. И. Чигирину (1926), в Черном море также возможно образование карбоната кальция в результате тех реакций, которые имеют место при сульфатредукции.

Однако, как показали расчеты Н. М. Страхова (1954), кривые распределения сульфидов в воде на поперечных разрезах через Черное море и абсолютные массы CaCO_3 в донных отложениях на тех же разрезах обратны одна другой. Таким образом, этот фактор имеет лишь малое значение в образовании CaCO_3 в Черном море.

Растворение карбоната кальция в донных отложениях Атлантического океана было установлено Ваттенбергом (Wattenberg, 1933) по увеличению в глубинных водах отношения щелочности к хлорности. Далее, путем расчета, а также экспериментальным путем было установлено, что глубинные воды всех океанов недосыщены карбонатом кальция. Некоторые результаты этих исследований приведены в главе 16. В глубинных водах Черного моря также имеет место возрастание щелочности (и, следовательно, отношения щелочности к $\text{Cl}\%$). Как показано в главе 16, увеличение щелочности в глубинных водах Черного моря значительно превышает (в эквивалентном выражении) количество сульфатов, восстановленных до сульфидов. Проведенные нами расчеты, в которых были использованы современные значения констант диссоциации угольной кислоты и кажущегося произведения растворимости (Скопинцев, 1972в), показали, что и глубинные воды Черного моря недосыщены карбонатом кальция. Если на глубине 1777 м степень насыщения воды карбонатами кальция составляла 110%, то на 2030 м она равна 83%. Таким образом, можно полагать, что толщина слоя, где имеется недосыщение CaCO_3 , составляет около 50—100 м.

Если в глубинах океанов растворение карбонатов обусловлено главным образом увеличением степени диссоциации угольной кислоты, то в глубинных водах Черного моря имеет место и значительное накопление свободной CO_2 вследствие процессов сульфатредукции и брожения.

Таким образом, в Черном море (как и в океане — О. А. Алекин, 1967), очевидно, идут два процесса: практически полное осаждение на мелководье карбонатов, по величине равное карбонатам речного стока, и частичное растворение падающих частиц карбонатных пород и обломков раковин в больших глубинах. Исходя из расчетных данных по превышению выноса, отношение бикарбоната к кальцию, т. е. $38,7 \cdot 10^6 \text{ т} : 9,8 \cdot 10^6 \text{ т}$, равно 3,9; для бикарбоната кальция величина этого отношения 3,04. Хотя согласно табл. 83 вынос магния из Черного моря равен его поступлению, очевидно, имеет место некоторое растворение свободной CO_2 и содержащегося во взвешенных частицах карбоната магния. Это должно привести к сближению фактической и расчетной величин отношения $\text{HCO}_3^- : \text{Ca}^{2+}$ в водах, вытекающих из Черного моря. Если исходить из того, что при растворении кар-

бонатов ежегодное поступление кальция в 50-метровый наддонный слой Черного моря равно $9,8 \cdot 10^{12}$ г, то в расчете на 1 л такого столба воды всей площади моря с глубинами ≥ 200 м это составит $\frac{9,8 \cdot 10^{12} \text{ г}}{(3,07 \cdot 10^{11} \text{ м}^2) \cdot 50 \text{ м}} \approx 0,7 \text{ мг/л}$. Поэтому вследствие постоянного перемещения вод и в глубинных слоях моря трудно обнаружить повышение концентрации кальция в этом слое.

Глава 18

ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ СУЛЬФАТОВ, БИКАРБОНАТОВ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ В ВОДЕ ЧЕРНОГО МОРЯ

Выше, при рассмотрении солевого баланса, было показано, что в ежегодном стоке черноморских вод в Босфор количество сульфатов, кальция и гидрокарбонатов меньше, чем в общем объеме вод, поступающих в море. Для магния характерно практическое равенство его выноса и поступления. Эти данные получены при условии уравниваемости в Черном море ежегодного поступления и стока галогенов (по хлорности). Были рассмотрены возможные причины данного явления, которые подтверждены расчетом.

Указанное обстоятельство имеет большое значение для правильного понимания условий формирования химического состава вод моря, если упомянутые отклонения в расчете баланса отдельных компонентов имеют не временный характер.

Согласно проведенным расчетам (Скопинцев, 1973а), время пребывания галогенов и вышеназванных компонентов солевого состава в воде Черного моря составляет от 1460 до 1800 лет. Таким образом, динамическое равновесие, обуславливающее существующее вертикальное распределение химического состава вод в Черном море, складывается за сравнительно длительный период.

Нам представляется, что сопоставление фактического (аналитически найденного) и расчетного содержания составляющих химического состава воды в открытой части моря позволит получить представление о процессах, обуславливающих «нарушение» баланса, и дать их приближенную количественную оценку.

Ввиду неоднородности концентраций компонентов солевого состава вод Черного моря по вертикали приходится предварительно проводить расчет среднего их содержания в отдельных слоях.

Расчетное содержание названных компонентов вычислено по правилу смешения (Алмазов, 1962) вод речного стока с мраморноморской водой в первом варианте (в дальнейшем — «расчетная вода № 1») и с глубинной черноморской водой во втором варианте («расчетная вода № 2»). Оба эти расчета правомочны, так как они исходят из химического состава вод, формирующих состав вод Черного моря. Обмен солей с Азовским морем не учитывался, так как согласно табл. 83 величины, результирующие этот процесс, составляют менее одного процента суммарного солеобмена с водами Мраморного моря, и только для HCO_3^- эта доля $\approx 2\%$. При вычислении содержания компонентов в объеме морской воды сделан пересчет концентраций из граммов на килограмм в граммы на литр. В отличие от ранее опубликованных результатов (Скопинцев, 1968), здесь использовано большее число исходных данных.

В начале расчета, исходя из средней хлорности черноморской воды на изучаемых глубинах, по среднему содержанию хлора в водах речного стока и хлорности в мраморноморской (или глубинной черноморской) воде было вычислено соотношение объемов смешиваемых исходных вод. Для «воды № 1» отношение объема речной воды к морской составляло по всей вертикали от 1,04 : 1 до 0,66 : 1 и для «воды № 2» — соответственно от 0,22 : 1 до 0 : 1. Зная среднюю концентрацию изучаемого компонента в исходных водах, находили его содержание в смешиваемых объемах, их суммировали и после деления на суммарный объем получали его содержание в килограммах на кубический метр «смешанной» воды на каждой глубине. По вычисленным для каждой глубины данным рассчитана средняя концентрация изучаемого компонента в отдельных слоях воды и в последующем — его содержание в каждом слое воды под 1 м². По сумме его содержания в отдельных слоях находили общее содержание во всем столбе воды от 0 до 2000 м под 1 м² (табл. 84—88).

Как следует из табл. 84—88, расчетные концентрации HCO_3^- в воде № 1 на отдельных глубинах, их отношение к $\text{Cl}\%$, а также содержание в отдельных слоях и во всем столбе от 0 до 2000 м значительно меньше соответствующих фактических данных. В этой воде также содержится меньше Ca^{2+} и Mg^{2+} , но больше сульфатов; однако разница содержания суммы $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ меньше, особенно для Mg^{2+} .

В расчетной воде № 2 все вычисленные значения для SO_4^{2-} и особенно для Ca^{2+} ближе к таковым в природной воде, но содержание HCO_3^- несколько выше.

Расчетное и фактическое содержание Mg^{2+} практически одинаково. Такое совпадение весьма примечательно — ведь Mg^{2+} является наиболее консервативным компонентом из рассматри-

Таблица 84

Фактическое и расчетное содержание магния в воде Черного моря

Глубина, м	Аналитические данные				Расчетные данные по смешению речной воды с водой					
	Cl ⁰ /‰	Мg ²⁺ г/кг			мраморноморской (вода № 1)			черноморской глубинной (вода № 2)		
		Мg ²⁺ г/кг	Мg ²⁺ : Cl ⁰ /‰	Мg ²⁺ в каждом слое, кг/м ³	Мg ²⁺ г/кг	Мg ²⁺ : Cl ⁰ /‰	Мg ²⁺ в каждом слое, кг/м ²	Мg ²⁺ г/кг	Мg ²⁺ : Cl ⁰ /‰	Мg ²⁺ в каждом слое, кг/м ²
0	10,23	0,6968	0,0681	35,8	0,6849	0,0669	35,2	0,6950	0,0679	35,8
50	10,46	0,7134	0,0682	37,6	0,7002	0,0669	36,9	0,7119	0,0680	37,5
100	11,24	0,7674	0,0683	39,6	0,7576	0,0669	39,0	0,7643	0,0680	39,8
150	11,65	0,7906	0,0678	40,5	0,7808	0,0670	39,9	0,7922	0,0680	40,6
200	11,82	0,8014	0,0678	82,3	0,7915	0,0669	81,2	0,8033	0,0679	82,4
300	12,03	0,8176	0,0679	167,6	0,8053	0,0669	164,9	0,8176	0,0679	167,3
500	12,18	0,8302	0,0681	212,4	0,8157	0,0669	208,2	0,8276	0,0679	211,4
750	12,28	0,8353	0,0680	213,0	0,8220	0,0669	209,2	0,8350	0,0680	212,3
1000	12,30	0,8367	0,0680	213,0	0,8240	0,0670	209,6	0,8341	0,0679	212,4
1250	12,32	0,8385	0,0681	213,4	0,8249	0,0669	210,1	0,8367	0,0679	212,9
1500	12,34	0,8400	0,0680	213,1	0,8279	0,0870	210,5	0,8382	0,0679	213,1
1750	12,34	0,8361	0,0678	212,9	0,8279	0,0670	210,5	0,8382	0,0679	213,1
2000	12,34	0,8384	0,0679		0,8279	0,0670		0,8382	0,0679	

Фактическое и расчетное содержание кальция в воде Черного моря

Глубина, м	Cl ^{10/00}	Аналитические данные			Расчетные данные по смешению речной воды с водой					
		Ca ²⁺ г/кг	Ca ²⁺ : Cl ^{10/00}	Ca ²⁺ в каждом слое, кг/м ²	мраморноморской (вода № 1)			черноморской глубинной (вода № 2)		
					Ca ²⁺ г/кг	Ca ²⁺ : Cl ^{10/00}	Ca ²⁺ в каждом слое, кг/м ²	Ca ²⁺ г/кг	Ca ²⁺ : Cl ^{10/00}	Ca ²⁺ в каждом слое, кг/м ²
0	10.23	0.2504	0.0245	12.8	0.2419	0.0237	12.4	0.2460	0.0240	12.6
50	10.46	0.2536	0.0242	13.3	0.2463	0.0235	12.9	0.2507	0.0239	13.1
100	11.24	0.2688	0.0239	13.8	0.2609	0.0232	13.5	0.2659	0.0236	13.7
150	11.65	0.2744	0.0235	14.1	0.2691	0.0231	13.8	0.2738	0.0235	14.0
200	11.82	0.2792	0.0236	28.5	0.2723	0.0230	27.9	0.2768	0.0234	28.3
300	12.03	0.2812	0.0234	57.6	0.2762	0.0229	56.5	0.2807	0.0233	57.4
500	12.18	0.2850	0.0234	72.9	0.2790	0.0229	71.2	0.2838	0.0233	72.4
750	12.28	0.2884	0.0235	73.4	0.2808	0.0229	71.5	0.2857	0.0232	72.7
1000	12.30	0.2890	0.0235	73.5	0.2814	0.0229	71.6	0.2863	0.0233	72.8
1250	12.32	0.2892	0.0235	73.5	0.2816	0.0229	71.7	0.2865	0.0232	72.9
1500	12.34	0.2894	0.0234	73.8	0.2825	0.0228	71.8	0.2870	0.0232	73.0
1750	12.34	0.2912	0.0236	73.5	0.2825	0.0228	71.8	0.2870	0.0232	73.0
2000	12.34	0.2870	0.0235		0.2825	0.0228		0.2870	0.0232	

Фактическое и расчетное содержание SO_4^{2-} в воде Черного моря

глубина, м	$\text{Cl}^{10}/\text{мг}$	Аналитические данные				Расчетные данные по смешению речной воды с водой					
		фактические		мраморноморской (вода № 1)		мраморноморской (вода № 1)		черноморской глубинной (вода № 2)			
		SO_4^{2-} г/кг	$\text{SO}_4^{2-} : \text{Cl}^{10}/\text{мг}$	SO_4^{2-} в каждом слое, кг/м ²	SO_4^{2-} г/кг	$\text{SO}_4^{2-} : \text{Cl}^{10}/\text{мг}$	SO_4^{2-} в каждом слое, кг/м ²	SO_4^{2-} г/кг	$\text{SO}_4^{2-} : \text{Cl}^{10}/\text{мг}$	SO_4^{2-} в каждом слое, кг/м ²	
0	10,14	1,4293	0,1409	73,3	1,4297	0,1410	73,3	1,3877	0,1368	71,1	
50	10,31	1,4539	0,1410	76,7	1,4537	0,1410	76,7	1,4103	0,1368	74,4	
100	11,11	1,5621	0,1406	81,1	1,5654	0,1409	81,4	1,5170	0,1365	78,8	
150	11,60	1,6271	0,1403	83,5	1,6356	0,1410	83,8	1,5839	0,1365	81,1	
200	11,79	1,6551	0,1403	169,3	1,6612	0,1409	170,5	1,6078	0,1364	165,0	
300	12,00	1,6738	0,1395	341,6	1,6908	0,1409	346,4	1,6367	0,1364	335,2	
500	12,17	1,6853	0,1385	429,3	1,7148	0,1409	437,6	1,6590	0,1363	423,2	
750	12,26	1,6914	0,1379	430,3	1,7279	0,1409	440,1	1,6702	0,1362	425,7	
1000	12,31	1,6933	0,1375	430,3	1,7336	0,1409	441,4	1,6785	0,1363	426,9	
1250	12,33	1,6914	0,1372	430,3	1,7382	0,1409	441,9	1,6860	0,1362	427,1	
1500	12,33	1,6931	0,1373	429,8	1,7382	0,1409	441,9	1,6800	0,1362	427,1	
1750	12,33	1,6877	0,1368	428,3	1,7382	0,1409	442,2	1,6800	0,1362	427,1	
2000	12,34	1,6817	0,1362		1,7402	0,1410		1,6817	0,1362	427,4	

Таблица 87

Фактические и расчетные данные по карбонатной щелочности (HCO_3^-) в водах Черного моря

глубина, м	$\text{Cl}^{10}/\text{‰}$	Аналитические данные			Расчетные данные по смешению речной воды с водой					
		мраморноморской (вода № 1)			черноморской глубинной (вода № 2)			HCO_3^- в каж- дом слое, кг/м ³	$\text{HCO}_3^- : \text{Cl}^{10}/\text{‰}$	HCO_3^- в каж- дом слое, кг/м ³
		HCO_3^- мг-экв/л	$\text{HCO}_3^- : \text{Cl}^{10}/\text{‰}$	HCO_3^- в каж- дом слое, кг/м ³	HCO_3^- мг-экв/л	$\text{HCO}_3^- : \text{Cl}^{10}/\text{‰}$	HCO_3^- мг-экв/л			
0	10,09	3,26	0,323	10,0	2,54	0,252	3,80	0,378		11,7
50	10,56	3,28	0,310	10,0	2,54	0,240	3,85	0,364		11,9
100	11,29	3,29	0,291	10,1	2,53	0,224	3,94	0,349		12,1
150	11,65	3,33	0,286	10,3	2,53	0,217	3,98	0,342		12,2
200	11,83	3,43	0,289	21,0	2,53	0,214	4,00	0,338		24,3
300	12,01	3,48	0,290	43,8	2,53	0,211	4,04	0,336		49,3
500	12,15	3,70	0,304	57,9	2,53	0,208	4,04	0,333		61,8
750	12,26	3,89	0,317	60,1	2,53	0,206	4,06	0,331		61,9
1000	12,29	3,99	0,324	60,9	2,53	0,206	4,06	0,331		61,8
1250	12,30	4,00	0,325	61,1	2,53	0,206	4,05	0,329		61,8
1500	12,32	4,01	0,325	61,5	2,53	0,205	4,05	0,329		61,8
1750	12,33	4,06	0,329	61,9	2,53	0,205	4,06	0,329		61,8
2000	12,33	4,06	0,329		2,53	0,205	4,06	0,329		61,9

Таблица 88

Содержание изучаемых компонентов в воде открытой части Черного моря (средние величины)

Вода	Единица измерения	Mg ²⁺	Ca ²⁺	SO ₄ ²⁻ — S	HCO ₃ ⁻ — C
Натуральная (фактическое содержание)	кг/м ² кг/м ³ г-атом/м ² %	1680,6 0,8403 69146 100	580,7 0,2903 14 488 100	3403,8—1134,6 1,7018 35 390 100	468,6—92,2 0,2343 7683 100
Расчетная № 1, по смешению речной воды с мраморноморской	кг/м ² кг/м ³ г-атом/м ² %	1655,2 0,8276 68101 98,5	566,6 0,2832 14 137 97,5	3477,4—1159,1 1,7387 36 155 102,1	308,7—60,8 0,1543 5067 66,0
Расчетная № 2, по смешению речной воды с глубинной черноморской	кг/м ² кг/м ³ г-атом/м ² %	1678,5 0,8393 69060 99,9	576,0 0,2881 14 371 99,2	3363,2—1121,1 1,6816 34 969 98,8	492,6—96,9 0,2463 8075 105,0

Примечания 1 Содержание в кг/м² дано для столба воды 0—2000 м.

2 Величины в процентах вычислены по отношению к содержанию в натуральной воде

ваемых здесь. К такому же выводу привели результаты расчета солевого баланса (табл. 83), а также практическое равенство времени пребывания в воде Черного моря галогенов и Mg^{2+} (см. табл. 120):

Таким образом, указанное совпадение свидетельствует о надежности используемого здесь приема сопоставления химического состава натуральной черноморской воды и «вод расчетов».

Каковы причины упомянутых отклонений? Очевидно, можно полагать, что расчетные данные для воды № 1 позволяют получить представление о примерном содержании и распределении изучаемых компонентов в таком гипотетическом Черном море, где в воде сероводорода нет, а стратификация его вод сохраняется. В этом случае посмертные остатки организмов будут окисляться (как и в океане) в верхних сотнях метров. И потому на дне моря не будет условий для сульфатредукции и окисления органического вещества за счет брожения и, следовательно, для значительного увеличения в воде свободной CO_2 , что приводит к повышению щелочности. В результате содержание сульфатов в столбе воды № 1 и отношение $SO_4^{2-} : Cl\text{‰}$ должно быть наибольшим, а содержание бикарбонатов и отношение $HCO_3^- : Cl\text{‰}$ — наименьшим по сравнению с их содержанием в природной черноморской воде и в расчетной воде № 2. В действительности это и имеет место. Меньшее содержание Ca^{2+} и Mg^{2+} в расчетной воде № 1 согласуется с развитым выше представлением о вероятности растворения карбонатов в природных глубинных водах Черного моря.

Расчетные данные для воды № 2, очевидно, могут характеризовать обстановку в таком гипотетическом Черном море, в воде которого сероводород не окисляется. Последний образуется при анаэробном окислении такого же количества органического вещества, которое в настоящее время доходит до дна, и он распространяется до поверхности моря в результате вертикальной циркуляции вод, которая обуславливает и распределение солей. А отношение $H_2S : Cl\text{‰}$ будет одинаковым по всей вертикали, как это действительно имеет место в толще вод Черного моря ≥ 1500 м. В этом случае среднее содержание H_2S во всем столбе воды глубоководной части моря от 0 до 2000 (2200) м составит 18,8 (20,7) $кгH_2S/м^2$ и в 1 $м^3$ 9,4 г, фактическое же его содержание в среднем равно 13,6 (15,5) $кгH_2S/м^2$ (см. табл. 119). Постоянная убыль сероводорода из воды моря в этом случае осуществляется при стоке воды в Босфор. В расчетной воде № 2 имеется наименьшее количество сульфатов и наибольшее количество HCO_3^- ; то же следует сказать и о величинах отношений $SO_4^{2-} : Cl\text{‰}$ и $HCO_3^- : Cl\text{‰}$.

Такое отличие от фактических данных, очевидно, обусловлено тем, что в природных условиях сероводород окисляется в слое его сосуществования с кислородом частично до H_2SO_4 . Последняя реагирует с гидрокарбонатами, что и приводит к повышению концентрации SO_4^{2-} и убыли HCO_3^- . Как было показано (Скопинцев, 1957), вероятность такого процесса подтверждают величины отношений этих компонентов к $\text{Cl}\%$. Так, величина отношения $\text{SO}_4^{2-} : \text{Cl}\%$, убывая от поверхности, практически стабилизируется в слое сосуществования и в прилегающих слоях; отношение $\text{HCO}_3^- : \text{Cl}\%$ в этом слое убывает. Отметим, что нами не учитывается окисление того сероводорода, который образуется в верхней части сероводородной зоны в результате сульфатредукции за счет накапливающихся здесь органических остатков. Условно допускаем, что оба эти процесса скомпенсированы.

Таким образом, результаты проведенного здесь сопоставления расчетного и фактического содержания в воде Черного моря Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} и HCO_3^- согласуются с теми положениями, которые были развиты в главе 17. Согласно Манну (Mann, 1958), в водах ряда прудов в течение года наблюдались значительные колебания щелочности, содержания сульфатов и кальция; по-видимому, это обусловлено протекающими в разные сезоны разными процессами: восстановление сульфатов и окисление сульфидов, выпадение CaCO_3 и его растворение, взаимодействие H_2SO_4 с бикарбонатом кальция.

Можно полагать, что в условиях установившегося равновесия разница между расчетным содержанием сульфатов в столбе воды № 1 и № 2 дает представление о суммарном количестве восстанавливаемых сульфатов. Разница их фактического и расчетного содержания в воде № 2 — это то количество H_2S , которое окисляется в море до сульфатов. И, наконец, разница между фактическим и расчетным содержанием сульфатов в воде № 1 должна дать представление о суммарном содержании продуктов восстановления сульфатов в воде Черного моря.

В результате аналогичных подсчетов фактического и расчетного содержания бикарбонатов можно узнать, во-первых, об общем количестве бикарбонатов, образующихся за счет накапливающейся в воде двуокиси углерода (образующейся при разложении органического вещества), и, во-вторых, о той части бикарбонатов, которые вступили в реакцию с кислыми продуктами окисления сероводорода.

В табл. 89 дана количественная характеристика проведенных расчетов (вычисленная по данным табл. 88).

Рассмотрение данных, приведенных в табл. 89, позволяет сделать ряд выводов.

Таблица 89

Количественная характеристика преобразования сульфатов (в S) и бикарбонатов (в С) в толще воды Черного моря от 0 до 2000 м

Изучаемые компоненты солевого состава	Вычисленные величины, в кг/м ² и в г-атомах/м ²
Общее количество образующихся восстановленных соединений серы	1159,1 — 1121,1 = 38,0 кг S (1184 г-атома)
Та часть восстановленных соединений серы, которая окислилась до сульфатов	1134,6 — 1121,1 = 13,5 кг S (421 г-атом)
То количество восстановленных соединений серы, которое должно остаться	1159,1 — 1134,6 = 24,5 кг S (767 г-атомов)
Общее количество образующихся бикарбонатов	96,9 — 60,8 = 36,1 кг С (3008 г-атомов)
Часть бикарбонатов, вступающих в реакцию с продуктами полного окисления сероводорода	96,9 — 92,2 = 4,7 кг С (392 г-атома)

Исходя из времени пребывания в воде Черного моря консервативных элементов (≈ 1800 лет), находим, что количество ежегодно восстанавливаемых сульфатов составляет 3800 гS/м^2 : $1800 \text{ лет} = 21 \text{ гS/м}^2$. Согласно расчету Дюзера (Deuser, 1971), произведенному по данным Ю. И. Сорокина (1962в), ежегодное образование H_2S на дне моря в среднем составляет $12 \text{ гH}_2\text{S/м}^2$ (или $11,3 \text{ гS/м}^2$). Приведенные величины одного порядка, что позволяет говорить об их реальности; это важно для оценки интенсивности ежегодной продукции H_2S на дне моря. Другим подтверждением может также служить сопоставление гипотетического содержания H_2S в объеме моря с глубинами $\geq 200 \text{ м}$ ($4,8 \cdot 10^5 \text{ км}^3$) с фактическим. Если исходить из среднего гипотетического содержания H_2S в 1 м^3 ($9,4 \text{ г/м}^3$), то общее содержание H_2S в воде моря составит $4,5 \cdot 10^9 \text{ т}$. Если же исходить из ежегодного поступления H_2S со дна моря ($3,6 \cdot 10^8 \text{ т}$) (см. стр. 174) и гипотетического времени его пребывания в море (≈ 1800 лет), то в данном случае общее содержание H_2S составит $6,5 \cdot 10^9 \text{ т}$. Вычисленные величины близки. Отметим, что в расчетах Дюзера, как и в наших, не учтен тот сероводород, который образуется в воде под слоем сосуществования кислорода и сероводорода в результате сульфатредукции.

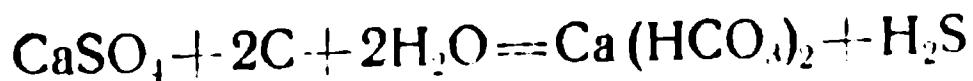
То расчетное количество восстановленных соединений серы, которое должно оставаться в воде ($24,5 \text{ кгS/м}^2$), — того же порядка, что и фактическое содержание сероводорода в таком же столбе воды ($13,6 \text{ кгH}_2\text{S/м}^2$ или $12,9 \text{ кгS/м}^2$). Меньшее фактиче-

ское содержание сероводорода по сравнению с расчетным может быть обусловлено тем, что, помимо аналитически определяемых сульфидов, в воде Черного моря образуются и другие восстановленные соединения серы, которые при анализе не учитываются. Это могут быть труднорастворимые соединения сульфидов с некоторыми тяжелыми металлами и молекулярная сера, которые опускаются до дна, где и осаждаются. Они обнаружены в донных отложениях Черного моря (Остроумов, Волков, Фомина, 1961). Возможность образования в воде сероводородной зоны моря труднорастворимых сульфидов рассмотрена в главе 19. Образование молекулярной серы может иметь место в определенных условиях — при значительном содержании в воде кислорода — см. раздел 12.3. В Черном море это, очевидно, может происходить в период штормовых погод, обуславливающих глубокое проникновение воды верхних слоев по вертикали.

Наконец, отметим, что также возможно частичное окисление сульфидов и в сероводородной зоне моря за счет содержащихся во взвешях речного стока гидроокисей Fe и Mn (см. раздел 12.3).

Из рассмотренного материала очевидно, что часть сульфатов в воде Черного моря восстанавливается необратимо: образующиеся продукты выходят из водной толщи. Это убедительно иллюстрируется средними величинами отношений $\text{SO}_4^{2-} : \text{Cl}\%$, вычисленными по суммарному содержанию SO_4^{2-} и $\text{Cl}\%$ в столбе воды от 0 до 2000 м под 1 м². Для натуральной черноморской воды это составляет 0,1381, а если учесть и наличное содержание сульфидов (после пересчета в SO_4^{2-}), то величина этого отношения равна 0,1391. В расчетной воде № 1 величина этого отношения равна 0,1411 и в расчетной воде № 2 — 0,1365.

Большой интерес представляет сопоставление расчетного общего количества восстанавливающихся сульфатов (1184 г-атома S/м²) и количества образующихся бикарбонатов (3008 г-атомов С/м²). Если даже исходить из величины кислородного эквивалента в весовом выражении ($\text{O}_2 : \text{C} = 2,66$), то по схеме реакции



отношение S : C в атомном выражении равно 0,5. Согласно же расчету, в воде Черного моря отношение величины убыли серы сульфатов к приросту углерода бикарбонатов (в атомном выражении), т. е. отношение S : C, составляет $1184 : 3008 = 0,39$. Отличие этой величины отношения от теоретической (равной 0,5) указывает на то, что в воде Черного моря имеется избыток углерода бикарбонатов над количеством восстановленной серы сульфатов. Как было показано выше, это избыточное количество бикарбонатов обусловлено растворением карбоната кальция той

свободной CO_2 , которая образуется на дне при анаэробном разложении органического вещества. Это и приводит к образованию дополнительного бикарбоната, в данном случае в количестве $3008 \text{ г-атомовC/м}^2 - (1184 \text{ г-атома S/м}^2) \cdot 2 = 640 \text{ г-атомовC/м}^2$, что и нашло отражение в данных, приведенных в табл. 88, где фактическое содержание бикарбонатов кальция и магния выше их содержания в воде № 1. Очевидно, в этом случае избыточной щелочности в натуральной черноморской воде должно отвечать соответствующее (в эквивалентном выражении) количество катионов (Скопинцев, 1968). Судя по данным табл. 88, величина отношения избытка суммы фактического содержания щелочных земель над расчетным в воде № 1 ($1396 \text{ г-атомов/м}^2$) к избытку фактического содержания бикарбонатов над расчетным в воде № 1 ($2616 \text{ г-атомовC/м}^2$) равна 0,53. А в солях бикарбонатов щелочных земель величина отношения количества катиона к аниону в атомном выражении равна 0,50. Близость этих величин в свою очередь подтверждает вероятность высказанного предположения о растворении CaCO_3 в глубинных водах Черного моря.

Для более убедительной иллюстрации в табл. 90 приведены соответствующие средние данные для поверхностного и двух глубинных горизонтов (взятых из табл. 84, 85, 87).

Из приведенных в табл. 90 данных следует, что величины Δ для щелочности и суммы щелочных земель близки на 1500 м и на 750 м, а на поверхности имеется большее различие величин Δ . По-видимому, это обусловлено вертикальным перемещением вод (и, следовательно, растворенных веществ) в обоих направлениях (вверх и вниз) от слоя сосуществования кислорода и сероводорода, где происходит взаимодействие между кислыми продуктами, образующимися при окислении H_2S , и бикарбонатами. Действительно, как следует из табл. 87, разница в содержании бикарбонатов в расчетной воде № 2 и в натуральной воде (что соответствует количеству бикарбонатов, вступивших в реакцию с кислыми продуктами окисления H_2S) имеется в столбе воды от 0 до 1500 м. Однако ее максимальная величина в расчете на столб воды в 50 м наблюдается в слое 100—200 м, а выше и особенно ниже этого слоя она убывает.

Вероятность растворения CaCO_3 в глубинных водах Черного моря подтверждается и новыми расчетами, выполненными в последнее время американскими исследователями для двух сероводородсодержащих водоемов (Knull, Richards, 1969; Gaines, Pilson, 1972).

Высказанные предположения о том, что разница между фактическим и расчетным содержанием сульфатов в воде № 2 (421 г-атом/м^3) (см. табл. 89) определяет размеры окисления сульфидов (в слое сосуществования кислорода и сероводорода),

Таблица 90

Сопоставление средних величин карбонатной щелочности и содержания $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ в воде Черного моря

Компоненты	Фактические данные			Расчетные данные по смешению речной воды с мраморноморской (расчетная вода № 1)		
	глубина, м			глубина, м		
	0	750	1500	0	750	1500
Щелочность, мг-экв/кг Δ	3,21	3,82	3,94	2,49 —0,72	2,46 —1,36	2,46 —1,48
Кальций. г кг мг-экв/кг Магний: г кг мг-экв/кг Σ мг-экв/кг Δ	0,2504 12,49 0,6968 57,35 69,84	0,2884 14,39 0,8353 68,75 83,14	0,289 14,44 0,8400 69,13 83,57	0,2419 12,07 0,6849 56,37 68,44 —1,40	0,2808 14,01 0,8220 67,65 81,66 —1,48	0,2825 14,10 0,8279 68,14 86,24 —1,33

Примечание. Δ — разница между расчетными и фактическими данными.

а разница между содержанием бикарбонатов в расчетной воде № 2 и фактическим количеством (392 г-атома/м²) обусловлена взаимодействием между образовавшейся при окислении сероводорода H_2SO_4 и бикарбонатами, подтверждаются следующим образом. Величина отношения S : C в проведенном сопоставлении составляет (в атомном выражении) $421 : 392 = 1,07$. Согласно проведенным расчетам состояния сульфидов, в воде Черного моря преобладает HS^- -ион. В таком случае можно полагать, что в ней имеются соединения типа NaHS и $\text{Ca}(\text{HS})_2$. Тогда окисление сульфидов до сульфатов может быть описано следующей схемой: а) $2\text{NaHS} + 4\text{O}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$. б) $\text{Ca}(\text{HS})_2 + 4\text{O}_2 = \text{CaSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$. Последняя реагирует с $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ с образованием CaSO_4 , CO_2 и H_2O . По этой схеме двум атомам серы гидросульфид-иона соответствуют два иона бикарбоната и отношение S : C равно 1. Как видим, вышеприведенная величина отношения S : C (равная 1,07), рассчитанная по данным табл. 89, практически одинакова с фактической.

Таким образом, результаты сопоставления фактического и расчетного содержания в воде Черного моря сульфатов, бикарбонатов и суммы щелочных земель дают основание говорить о достаточной реальности проведенных расчетов динамики соединений серы, бикарбонатов и щелочных земель в воде Черного моря.

Глава 19

МИКРОЭЛЕМЕНТЫ

К этой группе относятся те элементы (за исключением биогенных элементов), концентрация которых $\leq n \cdot 10^{-1}$ мг в 1 кг воды; их содержание составляет около 0,1% суммы всех солей океанской воды. Однако их общее число значительно превышает те одиннадцать главных ионов, которые составляют 99,9% указанной суммы (см. главу 15).

19.1. Аналитически найденное содержание микроэлементов

Данные по содержанию микроэлементов в воде Черного моря будут изложены в том же порядке, как в цитированной выше монографии А. П. Виноградова (1967). Из этой же монографии заимствованы средние данные по содержанию микроэлементов в воде океана и в речных водах.

Для определения в воде микроэлементов применяются различные методы*, обычно характеризующиеся высокой чувствительностью; результаты, полученные разными методами, в большинстве случаев близки. Микроэлементы в воде находятся в растворенном и взвешенном состоянии, в минеральной форме и в органо-минеральном комплексе. К сожалению, не во всех работах отмечается, проводилось ли предварительное отделение взвешенных частиц; для этого в настоящее время чаще всего используют фильтры с диаметром пор $\approx 0,45$ мк. В табл. 91 приводятся результаты исследований Л. И. Беляева и Е. И. Овсяного (1971), дающие некоторый материал по данному вопросу; для фильтрации был применен мембранный фильтр с диаметром пор 0,3 мк. Как следует из табл. 91, на 25 м Al, Fe, Mn, Cu и Ti находятся в значительной степени во взвешенном состоянии; как отмечено в разделе 6.3, для первых четырех элементов, а также для Ag, Zn характерна наиболее высокая степень концентрирования планктонными организмами. Ti находится в морской воде преимущественно во взвешенном состоянии (Виноградов, 1967), остальные — главным образом в растворенном. Наличие микроэлементов в органо-минеральном комплексе довольно распространено (Манская, Дроздова, 1964).

Согласно данным американских исследователей (Spencer et al., 1971, 1972), соотношение взвешенной и растворенной фрак-

* В нашей стране наибольшее число определений микроэлементов в черноморских водах выполнено спектральным методом (Еременко, 1960, 1969).

Таблица 91

**Содержание и соотношение некоторых форм микроэлементов в воде
Черного моря на глубине 25 м
(май—июнь 1967 г.)**

Элемент	Общее содержание мкг/л	Содержание фракций, % от общего		
		взвешенная	растворенная	
			неорганическая	органическая
Al	9,8—4,9	10—30	48—61	42—9
Cu	2,7—1,8	15—6	22—77	63—18
Fe	10,4—10,2	17—49	30—44	53—7
Mn	1,07—1,29	16—16	37—61	47—23
Mo	1,83—3,40	2—1	90—92	8—7
Ni	1,26—1,21	5—6	75—66	20—28
V	0,63—0,83	5—4	76—65	19—31
Ti	1,48—1,45	9—11	76—69	15—20

ций ряда микроэлементов в воде Черного моря представляется следующим образом.* Железо: в верхней части кислородной зоны несколько преобладает растворенная, а в нижней части — взвешенная фракция; в сероводородной зоне их концентрации близки друг к другу. Марганец: в кислородной зоне соотношение обеих фракций близко к описанному для Fe, в сероводородной зоне — значительное преобладание растворенной фракции. Цинк: в кислородной зоне несколько преобладает растворенная фракция; в верхней части сероводородной зоны несколько преобладает взвешенная фракция, с глубиной наблюдается обратное соотношение. Кобальт и сурьма во взвешенной фракции в большинстве случаев составляют десятые доли процента от общего содержания; относительное содержание взвешенной ртути несколько выше, а иногда и значительно выше.

Легкие металлы

Литий (Li). Согласно Н. П. Морозову (1968), содержание Li, определенного методом пламенной фотометрии, составляет в верхних слоях 100 мкг/л и в глубинных слоях 110 мкг/л. Его меньше содержание в черноморской воде по сравнению с океанской водой (в среднем 150 мкг/л) объясняется пониженной соленостью черноморских вод; это согласуется с малым содержанием Li в речных водах (среднее содержание ≈ 1 мкг/л).

* Вода, отобранная в полиэтиленовые батометры, сразу фильтровалась без доступа воздуха через фильтры с диаметром пор $\approx 0,45$ мк и фильтрат подкислялся концентрированной соляной кислотой до pH=1,8.

Рубидий (Rb). Определение Rb, также выполненное Н. П. Морозовым (1968) по вышеуказанному методу, дало в поверхностных водах 60 мкг/л и в глубинных слоях 80 мкг/л, что близко к результатам более ранних определений Т. Ф. Боровик-Романовой (1946), выполненных спектральным методом: 90 мкг/л на поверхности и 110 мкг/л на 1500 м.

Результаты самых первых определений, выполненных весовым методом (Ковальова та Бурксер, 1940), значительно выше 400 мкг/л. В воде океанов среднее содержание $Rb \approx 200$ мкг/л, что также обусловлено большей соленостью этих вод; среднее содержание Rb в речных водах ≈ 2 мкг/л.

Алюминий (Al). По Л. И. Беляеву (1966, 1969), содержание Al, определенного спектральным методом в фильтрованной воде поверхностного слоя, составляет 12—24 мкг/л и на 1500 м 16 мкг/л. По Г. М. Когану (1967), применившему тот же метод, концентрация Al на 10 м равна 5 мкг/л. В океанской воде его среднее содержание составляет 10 мкг/л и в речных водах 50 мкг/л.

Титан (Ti). Его определения были выполнены теми же авторами и тем же методом, что и определение Al. Согласно Л. И. Беляеву (1966, 1969), концентрация Ti в поверхностном слое составляет от 1,3 до 2,2 мкг/л и на 1500 м 2 мкг/л, по Г. М. Когану (1967) и З. А. Виноградовой и Г. М. Когану (1971) 0,2—0,8 мкг/л. Среднее содержание Ti в воде океанов 1 мкг/л и в речных водах 5 мкг/л.

Тяжелые металлы

Элементы, находящиеся в воде в виде катионов

Железо (Fe). Первые многочисленные данные о содержании Fe в воде Черного моря были получены М. А. Добржанской и Т. И. Пшениной (1958, 1959). Концентрация растворенного Fe (определенного колориметрическим методом после недельного отстаивания воды) колебалась в кислородной зоне от 0 до 10 мкг/л и в глубинных пробах от 0 до 20 мкг/л. Количество общего Fe, определенного после обработки воды окислителем в кислой среде, колебалось по вертикали от 4 до 49 мкг/л. Во все определения вводилась поправка на загрязнение реактивов. Эти исследования показали, что Fe в морской воде находится главным образом во взвешенном состоянии.

Более детальное изучение отдельных форм Fe было выполнено В. В. Мокиевской (1960). Содержание общего Fe, также определенного колориметрическим методом (после обработки проб воды окислителем в кислой среде), колебалось от 20 до

161 мкг/л. Согласно этим определениям, содержание растворенного Fe (минерального и органического), слагающегося из истинно- и коллоидно-растворенного, преобладало над взвешенным Fe (частицы $\geq 0,5$ мк).

Содержание общего Fe, выделенного из воды путем соосаждения с сернистой ртутью и определенного колориметрическим методом, колебалось в 44 пробах (отобранных на 5 станциях) от 0 до 33 мкг/л (Скопинцев и Попова, 1960).

Результаты эпизодических определений Fe, выполненных спектральным методом, представляются следующим образом: по Т. К. Жаворонкиной (1960) в поверхностной воде содержание общего Fe составляло 1,6 мкг/л; по Л. И. Беляеву (1966, 1969) в поверхностных водах от 11 до 34 мкг/л и на 1500 м 20 мкг/л, по Г. М. Когану (1967) и З. А. Виноградовой и Г. М. Когану (1971) в фильтрованной воде с 10 м 1,3 и 9,2 мкг/л.

Согласно Спенсеру и Брюэру (Spencer, Brewer, 1971), содержание растворенного Fe, определенного (как и другие микроэлементы, за исключением Mn) атомно-абсорбционным методом, составляло по всей вертикали от < 1 до 45 мкг/л. При этих определениях (как и при других определениях, выполненных этими авторами) вводилась поправка на загрязнение реактивов.

По вертикали среднее содержание растворенного Fe в кислородной зоне убывало от ≈ 10 мкг/л на поверхности до ≈ 1 мкг/л у границы кислородной и сероводородной зон, что обусловлено образованием труднорастворимой гидроокиси Fe. В верхней части сероводородной зоны концентрация растворенного Fe возрастает вследствие образования более растворимых соединений закисного Fe (возможно, бикарбонатов), достигая максимума — 45 мкг/л; далее с глубиной она снижается до ≈ 5 мкг/л (вследствие образования труднорастворимого FeS). Последнее, очевидно, также образуется в сероводородной зоне при взаимодействии с сероводородом той гидроокиси железа, которая входит в состав осаждающихся взвешенных частиц речного стока (см. главу 12).

Проведенное Спенсером и др. (Spencer et al., 1972) определение взвешенного Fe (выполненное нейтронно-активационным методом *) показало, что в открытой части моря его концентрация колеблется от 0,5 до 5 мкг/л. По их данным, повышенное содержание взвешенного Fe приходится на нижний слой кислородной зоны (вблизи шельфа оно доходит до 69 мкг/л). Глубже его концентрация убывает до 2—5 мкг/л (в связи с выпадением FeS).

В воде океанов среднее содержание общего Fe ≈ 10 мкг/л и в речных водах до 700 мкг/л.

* Данный метод был применен этими авторами при определении содержания во взвешях других микроэлементов.

Марганец (Mn). В опубликованных нами в 1960 г. (Скопинцев и Попова) результатах определения некоторых микроэлементов в воде Черного моря было показано, что содержание Mn составляло по всей вертикали от 0,5 до 4 мкг/л.

Выполненные В. В. Мокиевской (1961) определения общего Mn впервые установили своеобразие его вертикального распределе-

ния в воде Черного моря: накопление больших концентраций растворенного Mn (сотни микрограммов на литр) в сероводородной зоне. В воде океанов среднее содержание общего Mn по всей вертикали ≈ 2 мкг/л и в речных водах ≈ 10 мкг/л.

В силу такой особенности распределения Mn в водах Черного моря мы остановимся на этом элементе несколько подробнее.

Для выделения Mn В. В. Мокиевская (1961) применила соосаждение его с гидроокисью Mg; осадок растворялся в кислоте и образовавшаяся соль закиси Mn окислялась персульфатом. Определение Mn проводилось колориметрическим методом. Взвешенный Mn собирался на мембранных фильтрах с диаметром пор $\approx 0,3$ мк.

В вышеупомянутой работе Скопинцева и Поповой (1960) концентрирование микроэлементов осуществлялось при по-

мощи сернистого аммония в присутствии хлорной ртути. Оказалось, что количество введенных реактивов было недостаточно для образования MnS ; с выпадавшим же осадком соосаждался лишь имевшийся в воде взвешенный Mn.

Повторные определения Mn, произведенные (Скопинцев

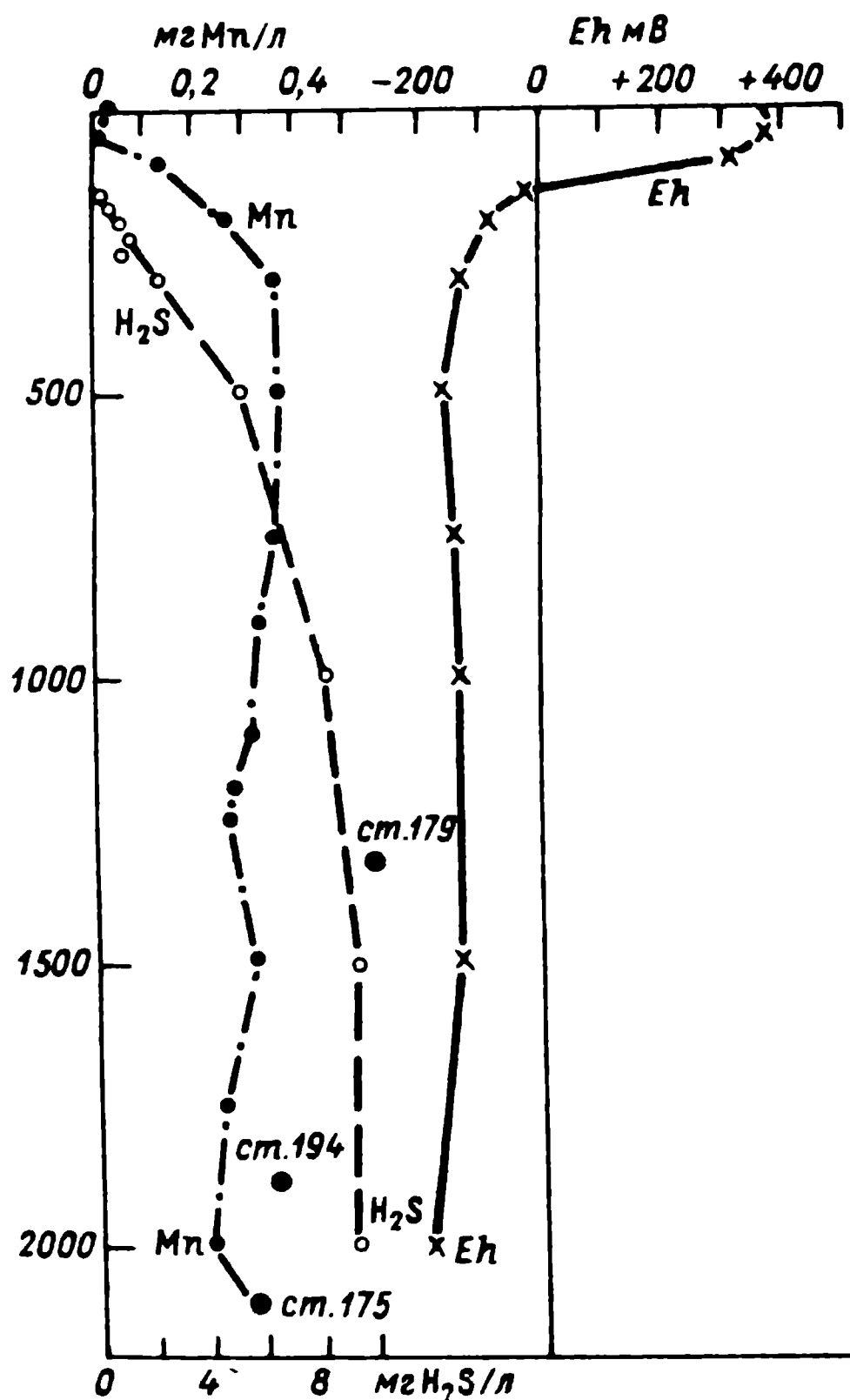


Рис. 50. Вертикальное распределение в воде Черного моря марганца (мгMn/л), сероводорода (мг/л) и окислительно-восстановительного потенциала (в мВ) (по Скопинцеву и Поповой, 1963).

и Попова, 1963) с применением соосаждения его с гидроокисью Mg, дали результаты, близкие к данным В. В. Мокиевской (1961). Все они приведены в табл. 92 и на рис. 50, где данные по вертикальному распределению Mn сопоставлены с распределением сульфидов и величинами окислительно-восстановительного потенциала.

Таблица 92

Крайние и средние величины содержания марганца в воде Черного моря:
а — по В. В. Мокиевской (1961), б — по Б. А. Скопинцеву и Т. П. Поповой (1963) (в мкг/л)

Глубина, м	Крайние величины, мкг/л			Среднее содержание общего Mn	
	а		б	мкг/л	в каждом слое, г/м
	общий	взвешенный	общий		
0	0—25	0—25 (100)	0—48	15	0.5
50	7	7 (100)	0—14	5	3.3
100	6—516	6—76 (100—41)	0—280	129	18.2
200	4	4 (100)	240—450	236	28.5
300	8—392	0—29 (0—50)	360—500	324	64.6
500	373—504	24—34 (3—7)	140—390	322	80.3
750	370—375	6—25 (2—7)	260—280	321	61.0
900—1000	301—350	0—16 (0—5)	245—275	289	79.2
1250	—	—	240	240	64.7
1500	340—350	20—32 (6—9)	180—240	277	62.0
1750	—	—	220	220	70.5
2000—2100	180—280	0—10 (0—5)	220	250	533
Сумма					

Примечание. Цифры в скобках — содержание взвешенного Mn в % от общего.

Из приведенных данных следует, что минимальное содержание общего Mn характерно для слоя 0—50 м, и он находится главным образом во взвешенном состоянии; в этом слое величина окислительно-восстановительного потенциала (Eh) наивысшая. Глубже среднее содержание общего Mn возрастает, достигая в верхней части сероводородной зоны 324 мкг/л. Величина Eh понижается, и на глубине ≈ 200 м (где уже имеется сероводород) она становится отрицательной. Необходимо отметить, что на отдельных станциях в слое 100—300 м наблюдаются значительные колебания общего Mn; при наибольшем его содержании преобладает растворенный Mn. В этом слое наблюдаются и значительные колебания других химических характеристик, например сульфидов, Eh , $Cl\%$ и др. (Скопинцев, 1953, 1957). Как уже говорилось выше, это отчетливо проявляется в куполообразном расположении по широте изолиний различных характеристик, что обусловлено вертикальным перемещением вод.

В слое 500—750 м содержание общего Мп практически не отличается от найденного на 300 м, а далее с глубиной оно снижается до 250 мкг/л на 2000—2100 м. Глубже 300 м практически весь Мп находится в растворенном состоянии вследствие образования хорошо растворимых закисных его соединений. Величина E_h остается постоянной, и содержание сульфидов с глубиной возрастает. Среднее содержание общего (в основном растворенного) Мп во всем столбе воды сероводородной зоны глубоководной части моря равно 510 г/м², или около 270 мкг/л. Во всем объеме воды этой зоны ($\approx 4,8 \cdot 10^5$ км³) это составит около $1,3 \times 10^8$ т Мп.

Характерно, что окраска осадков, собранных на мембранных фильтрах при фильтрации через них проб воды с различных горизонтов, была неодинаковой (Скопинцев и Попова, 1960). Осадки из аэробной зоны были слабо окрашены в серо-желтый цвет; осадки из анаэробной зоны имели коричневую окраску, что, по-видимому, было вызвано образованием при фильтрации окислов Мп.

Результаты последующих отдельных определений Мп, выполненных в нашей стране спектральным методом, представляются следующим образом. Согласно Л. И. Беляеву (1966, 1969), содержание Мп в фильтрованной воде поверхностного слоя составляет от 2 до 3 мкг/л и на 1500 м 42 мкг/л. По Г. М. Когану (1967) и З. А. Виноградовой и Г. М. Когану (1971), содержание растворенного Мп на 10 м составляет 0,7—0,8 мкг/л. В воде океанов содержание Мп ≈ 2 мкг/л и в речных водах ≈ 10 мкг/л.

Согласно Спенсеру и Брюэру (Spencer, Brewer, 1971), содержание растворенного Мп (определенного колориметрическим методом после предварительного окисления) составляло в черноморской воде от <1 до 450 мкг/л, т. е. величины, близкие к тем, которые приведены в табл. 92. Авторы отмечают, что на границе между кислородсодержащими и сероводородсодержащими водами значения солености и температуры воды на всех исследованных ими станциях почти одинаковы. Величина условной плотности (σ_t) на границе, где кислород отсутствует, по их расчетам, равна 16,41. Отметим, что на построенных ими графиках вертикального распределения микроэлементов в воде Черного моря эта граница имеет отметку 0 м; ниже (глубже) расположена анаэробная зона. Минимальное содержание растворенного Мп найдено ими также в кислородной зоне, а максимальное — в верхней части сероводородной зоны, где также наблюдаются значительные колебания содержания Мп на одних и тех же глубинах разных станций. Глубже 700 м концентрация растворенного Мп ≈ 240 мкг/л.

Содержание взвешенного Мп в кислородной зоне составляет доли микрограмма на литр и оно возрастает до 1—3 мкг/л в ее

нижней части (Spencer et al., 1972). В сероводородной зоне его концентрация наименьшая (доли микрограмма на литр) — там преобладает растворенный Mn.

Как это было подробно рассмотрено ранее (Мокиевская, 1961; Скопинцев и Попова, 1963), малое содержание растворенного Mn (как и Fe) в кислородной зоне Черного моря определяется окислительной обстановкой в условиях слабощелочной реакции. Поэтому здесь Mn (и Fe) находятся преимущественно в виде труднорастворимых соединений типа гидроокисей. В верхней части сероводородной зоны происходит восстановление оседающего взвешенного Mn (и Fe) с образованием растворимых соединений двухвалентного Mn (и Fe). Некоторое снижение концентрации растворенного Mn по вертикали, очевидно, связано с появлением факторов, понижающих растворимость его закисных соединений. Подробнее этот вопрос будет рассмотрен ниже.

Наличие взвешенного Mn в нижней части кислородной зоны обусловлено не только поступлением с речными водами, но также вертикальным подъемом глубинных вод (Скопинцев и Попова, 1963). Этот подъем вызван действием вертикальных составляющих горизонтальных течений и турбулентной диффузией (Беляев, Колесников, Нелепо, 1967). Очевидно, что в местах подъема вод поступающие в нижнюю часть кислородной зоны закисные соединения Mn окисляются с образованием труднорастворимых соединений. Последние вместе со взвесями речного стока погружаются в сероводородную зону, где восстанавливаются и растворяются до концентрации, контролируемой растворимостью наименее растворимых закисных соединений Mn. В таком случае, очевидно, можно считать, что ежегодный принос Mn в море реками равен его ежегодному поступлению в донные отложения.

Согласно нашему с Т. П. Поповой расчету (1963), выполненному по данным М. А. Глаголевой (1959), ежегодный принос общего Mn речными водами в Черное море составляет (с учетом потерь взвесей в дельтах рек) $16,4 \cdot 10^4$ т. Из них на долю растворенного и взвешенного легкорастворимого Mn, находящегося главным образом в виде гидратированной двуокиси марганца, соответственно приходится $1,8 \cdot 10^4$ и $5,7 \cdot 10^4$ т и суммарно $7,5 \times 10^4$ т. В расчете на единицу всей поверхности моря ($4,2 \cdot 10^5$ км²) приходится: общего Mn 390 мг/м² и суммы растворенного и взвешенного легкорастворимого 180 мг/м² в год.

Количество растворенного Mn в сероводородной зоне Черного моря, составляющее величину порядка 0,1 млрд. т, несомненно, очень велико. По подсчетам А. Е. Ферсмана (1939), запасы Mn в Чинатурах ориентировочно составляют 0,15 млрд. т. Если считать, согласно Л. А. Зенкевичу (1961), что железо-марганцевые конкреции на дне Тихого океана составляют около 100 млрд. т.

то при среднем содержании в них $Mn \approx 20\%$ его количество на дне океана составит ≈ 20 млрд. т.

Несомненно, что столь высокое содержание растворенного Mn в воде сероводородной зоны Черного моря должно сказаться и на его содержании в донных отложениях. В этом случае показательны величины отношений содержащегося в них железа к марганцу ($Fe:Mn$), вычисленные нами по данным М. А. Глаголевой (1961). Это отношение составляет для ракушечников 37, песков 45, алевроитов 49, глинистого ила 67, глинисто-известкового ила 59 и известково-глинистого ила 52. Как видим, наименьшие величины отношения $Fe:Mn$ характерны для осадков неглубоководной акватории моря, где сероводорода в воде нет или его содержится мало.

Американские исследователи Спенсер и Брюэр (Spencer, Brewer, 1971) развили аналогичное представление о роли анаэробных условий в повышении концентрации растворенного Mn и Fe в воде сероводородной зоны Черного моря и о значении вертикального подъема вод в распределении их по вертикали вплоть до нижней границы кислородной зоны. Они приводят ряд количественных характеристик. Содержание Mn под 1 м^2 поверхности воды моря равно 574 г, ежегодное поступление Mn в Черное море 200 мг/м^2 (что близко к нашим данным), отсюда время достижения современной концентрации Mn в море 2870 лет. Все эти величины близки к вычисленным нами (см. главу 21).

Кобальт (Co). Первые определения этого элемента в Черном море были выполнены Д. П. Малюгой (1945) полярографическим методом. Его содержание на поверхности и на 1750 м составляло 2,5 и 3,3 мкг/л. Согласно Л. И. Рожанской (1963), применившей колориметрический метод, концентрации Co в центральных частях западной и восточной половин моря соответственно равны: 0 м — 1,6 и 1,8; 50 м — 2,1 и 2,5; 100 м — 1,8 и 2,3; 200 м — 3,2 и 3,5; 500 м — 3,4 и 3,5; 1000 м — 3,4 и 2,6; 1500 м — 3,7 и 3,7; 2000 м — 4,0 и 2,5 мкг/л. По Спенсеру и Брюэру (Spencer, Brewer, 1971), содержание растворенного Co было меньше: на поверхности — от 0,2 до 0,4 мкг/л и ниже 200 м — от 0,5 до 0,9 мкг/л. Содержание взвешенного Co в преобладающем числе определений составляло величины порядка 10^{-3} мкг/л, т. е. около 1% суммарного Co (Spencer et al., 1972). В воде океанов содержание $Co \approx 0,5$ мкг/л и в речных водах ≈ 1 мкг/л.

Никель (Ni). Опубликованные данные по содержанию Ni в воде Черного моря представляются следующим образом. По Д. П. Малюге (1945), применившем полярографический метод, содержание Ni на поверхности ≈ 5 мкг/л и на 1700 м 4,5 мкг/л. По другим авторам, применившим спектральный метод, концентрация Ni такова: по Т. К. Жаворонкиной (1960) — на поверхности 1 мкг/л; по Л. И. Беляеву (1966, 1969) — на по-

верхности 1,1—1,3 мкг/л и на 1500 м 1,8 мкг/л; по Г. М. Когану (1967) и по З. А. Виноградовой и Г. М. Когану (1971) — на 10 м 0,9 и 1,5 мкг/л.

Согласно американским исследованиям, содержание растворенного Ni на поверхности 1—2 мкг/л, в сероводородной зоне концентрация Ni возрастает до 3 мкг/л (Spencer, Brewer, 1971).

Содержание Ni в воде океанов ≈ 2 мкг/л и в речных водах ≈ 5 мкг/л.

Медь (Cu). Наибольшее содержание Cu в воде Черного моря было получено Д. П. Малюгой (1945): 17 мкг/л на поверхности и 12 мкг/л на 1700 м; метод определения полярографический. Применяя этот же метод, М. К. Тихонов и В. К. Жаворонкина (1960) нашли на поверхности 4 мкг/л и при колориметрическом определении — 5 мкг/л. Другие определения, выполненные спектральным методом, дали следующие величины: по Т. К. Жаворонкиной (1960) — в поверхностном слое 2,5 мкг/л; по Л. И. Беляеву (1966, 1969) — на поверхности от 2,5 до 6,1 мкг/л и на 1500 м 1,8 мкг/л; по Г. М. Когану (1967) и по З. А. Виноградовой и Г. М. Когану (1971) — на 10 м 2,4 и 8,4 мкг/л. Выполненные американскими исследователями определения растворенной Cu дали следующие результаты: в поверхностном слое от 1 до 7 мкг/л, а в сероводородной зоне ее содержание убывает до 0,3 мкг/л (Spencer, Brewer, 1971).

Содержание Cu в воде океанов ≈ 3 мкг/л и в речных водах ≈ 5 мкг/л.

Цинк (Zn). Для данного элемента имеются только американские данные (Spencer, Brewer, 1971): на поверхности 1—4 мкг/л, а в сероводородной зоне уменьшение до 0,7 мкг/л. По Спенсеру и др. (Spencer et al., 1972), содержание взвешенного Zn в кислородной зоне $\approx 0,1$ мкг/л; максимальное содержание, достигающее 1,5 мкг/л, наблюдается в верхней части сероводородной зоны, а далее с глубиной его содержание убывает до десятых долей микрограмма на литр. Следовательно, содержание растворенного и взвешенного Zn довольно близко.

Свинец (Pb). По Л. И. Беляеву (1966, 1969), содержание Pb, определенного спектральным методом, составляло на поверхности ≈ 5 мкг/л, а на 1600 м ≈ 7 мкг/л. В воде океанов концентрация Pb $\approx 0,03$ мкг/л и в речных водах 1 мкг/л.

Сурьма (Sb). Согласно А. И. Рябинину и А. С. Романову (1970), применившим нейтронно-активационный метод, содержание Sb в нефильтрованной воде по вертикали колеблется от 0,8 до 6,7 мкг/л: на поверхности — 5,3; на 25 и 100 м — 0,8, на 200 м — 5,0; на 300—500 м — от 1,3 до 1,0; на 1000 м — 5,5 и на 1750 м — 1,6 мкг/л.

Взвешенная Sb (Spencer et al., 1972) чаще всего составляет

величину порядка 10^{-3} мкг/л. Таким образом, имеется значительное преобладание растворенной Sb.

В воде океанов концентрация Sb $\approx 0,5$ мкг/л.

Ртуть (Hg). По А. А. Саукову, Н. Х. Айдинян, Н. А. Озеровой (1972), содержание Hg в кислородной зоне колеблется от 0,3 до 0,6 мкг/л и в сероводородной от 0,4 до 0,8 мкг/л. Она находится не только в растворенном, но и в сорбированном состоянии (на взвесах), а также входит в состав органического вещества планктона. В водах океанов концентрация Hg от 0,5 до 0,9 мкг/л; в водах рек Европейской территории Союза — от 0,4 до 3 мкг/л.

Содержание взвешенной Hg (Spencer, Brewer, 1972) характеризуется значительным различием, от 10^{-3} до 10^{-1} мкг/л (без определенной закономерности).

Серебро (Ag). Единичные определения содержания Ag, выполненные только в поверхностной воде спектральным методом, дали следующие результаты: по Т. К. Жаворонкиной (1960) — 0,8 мкг/л и по З. А. Виноградовой и Г. М. Когану (1971) — 0,2—1,0 мкг/л.

В воде океанов средняя концентрация Ag 0,3 мкг/л, а в речных водах 0,2 мкг/л.

Элементы, находящиеся в воде в виде анионов

Мышьяк (As). Согласно проведенным исследованиям, содержание As в черноморской воде (определенного по методу Гутцейта) представляется следующим образом: по М. В. Федосову (1940) — на 0, 50, 100, 200 м от 15 до 8 мкг/л, а по Е. М. Любимовой (19596) — от 2 до 10 мкг/л по всей вертикали. В этом случае наименьшее содержание наблюдалось в кислородной зоне (от 2,4 до 4,1 мкг/л) и наибольшее (7—10 мкг/л) — на 300—400 м; на последующих глубинах наблюдалось уменьшение — до 2,4 мкг/л на 1750 м.

В воде океанов и в речных водах средняя концентрация As ≈ 3 мкг/л.

Молибден (Mo). Определения Mo, проведенные спектральным методом, дали следующие результаты: по Т. К. Жаворонкиной (1960) — на поверхности 2,5 мкг/л; по Л. И. Беляеву (1966, 1969) — на поверхности от 2,5 до 3,7 мкг/л и на 1500 м 1,3 мкг/л; по Г. М. Когану (1967) и З. А. Виноградовой и Г. М. Когану (1971) — на 10 м от 0,4 до 0,6 мкг/л. По М. Ф. Пилипчуку и И. И. Волкову (1967), применившим колориметрический метод, содержание Mo в слое 0—100 м 3,2 мкг/л и на глубине от 500 до 2000 м от 2,2 до 1,0 мкг/л. Согласно этим авторам, Mo находится преимущественно в растворенном состоянии и в анионной форме. Содержание взвешенного Mo составляет десятые доли микрограмма на литр.

Ближние величины получены Е. И. Овсяным (1972): в среднем на 0—100 м — от 3,1 до 3,4; на 150—300 м — от 2,7 до 2,3; на 500—2000 м — от 1,8 до 1,3 мкг/л. Таким образом, во всех районах установлено снижение содержания Мо в воде сероводородной зоны. Среднее содержание Мо в воде океанов ≈ 10 мкг/л, а в речных водах $\approx 0,8$ мкг/л.

Ванадий (V). Содержание V, определенного спектральным методом, мало меняется по вертикали: по Т. К. Жаворонкиной (1960) — на поверхности 0,6 мкг/л; по Л. И. Беляеву (1966, 1969) — на поверхности 0,9—1,1 мкг/л и на 1500 м 0,9 мкг/л, по Г. М. Когану (1967) и по З. А. Виноградовой и Г. М. Когану (1971) — на 10 м 0,5—0,4 мкг/л.

Согласно Е. И. Овсяному (1972), среднее содержание V по всей вертикали моря колеблется от 0,65 до 1,0 мкг/л.

Среднее содержание V в воде океанов ≈ 3 мкг/л и в речных водах $\approx 0,1$ мкг/л.

Радиоактивные элементы

Уран (U). Изучению содержания U в воде Черного моря было посвящено много работ, в основном выполненных в Радиовом институте АН СССР (Старик и др., 1958; Николаев и др., 1960; Колядин и др., 1960; Батурин, 1968; Батурин, Коченов, Ковалева, 1966). Метод определения — люминесцентный. Результаты этих определений близки; согласно последним исследованиям, выполненным в 46 пробах воды, взятых на различных глубинах, содержание U колебалось от 2 до 4 мкг/л и в среднем составляло 2,8 мкг/л. Особых отличий в содержании U в сероводородной зоне не наблюдалось. По данным Морского гидрофизического института АН УССР (Скопинцев и Попова, 1967), содержание U в 29 пробах черноморской воды колебалось от 1,3 до 5,1 мкг/л и в среднем составляло 3,1 мкг/л; различий по вертикали не наблюдалось.

U в водах обеих зон Черного моря находится в шестивалентной форме в виде карбонатного комплекса, преимущественно в растворенном состоянии. Его переход в четырехвалентное соединение возможен лишь при величине окислительно-восстановительного потенциала (Eh) от $-0,4$ до $-0,5$ В. В глубинных черноморских водах величина $Eh \approx -0,2$ В.

Средняя концентрация U в воде океанов ≈ 3 мкг/л и в речных водах $\approx 1,0$ мкг/л; в водах рек Азовско-Черноморского бассейна $\approx 1,3$ мкг/л. По своей подвижности в речных водах U близок к некоторым наиболее подвижным элементам.

Весьма характерно для Черного моря более высокое содержание U в его донных отложениях по сравнению с океанскими. Они соответственно составляют $6 \cdot 10^{-6}$ и $2 \cdot 10^{-6}$ г/кг, в отдельных

пробах черноморских осадков концентрация U доходит до $12 \cdot 10^{-8}$ г/кг (Николаев, Лазарев, Корн, 1965; Коченов, Батурин, Ковалева, 1965). Такое накопление U в осадках Черного моря указанные авторы объясняют возможностью резкого понижения окислительно-восстановительного потенциала, что должно приводить к образованию малорастворимого четырехвалентного соединения. Но возможно, что в данном случае проявляется и большее содержание U в речном стоке данного бассейна.

Торий (Th). По К. Ф. Лазареву, Д. С. Николаеву и С. М. Гращенко (1961), содержание Th в поверхностном слое Черного моря колеблется от $1,4 \cdot 10^{-3}$ до $2,4 \cdot 10^{-3}$ мкг/л и на 1000—2000 м от $2,5 \cdot 10^{-3}$ до $3,9 \cdot 10^{-3}$ мкг/л; в среднем $\sim 2,2 \times 10^{-3}$ мкг/л. В воде океанов средняя концентрация Th меньше $1 \cdot 10^{-2}$ мкг/л. Этот элемент главным образом находится во взвешенных частицах.

Ионий (Io). По тем же авторам, концентрация Io в черноморской воде $\approx 2,5 \cdot 10^{-7}$ мкг/л; в воде океанов его содержание $\approx 5 \cdot 10^{-7}$ мкг/л.

Радий (Ra). Согласно С. М. Гращенко и др. (1962), среднее содержание Ra в воде обеих зон Черного моря $1,0 \cdot 10^{-7}$ мкг/л; наличие сероводорода в глубинных водах не отражается на концентрации Ra.

Среднее содержание Ra в воде океанов $\approx 1 \cdot 10^{-7}$ мкг/л.

19.2. Сравнение найденного и расчетного содержания микроэлементов

Некоторое представление о состоянии и поведении микроэлементов в морской воде можно получить при сопоставлении их аналитического и расчетного (равновесного) содержания. Расчетное содержание находят, исходя из данных по произведению растворимости (ПР) наименее растворимых соединений металлов с главными ионами морской воды, с учетом ионной силы ее солей.

Краускопф (Krauskopf, 1956) провел такое сопоставление для 13 микроэлементов тяжелых металлов применительно к океанской воде, а также сравнил эти данные с результатами определения их равновесного содержания в опытах на морской воде. В этом случае были приготовлены насыщенные растворы соответствующих солей путем: а) добавки солей этих металлов к морской воде до появления нерастворимого осадка и установления постоянной концентрации металла в опытной воде и б) внесения заранее приготовленного соответствующего осадка в другие пробы такой же морской воды (в этих опытах кислород в воде был).

Весьма примечательно, что в этих опытах равновесные концентрации элементов в насыщенных растворах их солей были того же порядка, что и вычисленные (за исключением Co). Такая сходимости дала основание Краускопфу полагать, что принятые при расчете допущения приемлемы. Эти допущения касались природы изучаемых ионов, величин коэффициентов активности, констант произведения растворимости. В настоящее время имеется значительный материал, указывающий на наличие в водных растворах и в природных водах не только отдельных ионов, но также ионных пар, комплексов и недиссоциированных частей молекул (Брусиловский, 1963; Соломин, 1967; Соломин, Гончарова, Фесенко, 1965; Соломин, Гончарова, 1968; Ногге, 1969). Вполне вероятно образование труднорастворимых соединений и с другими анионами морской воды: фторидами, фосфатами, арсенатами (Goldberg, 1965). Таким образом, расчеты могут дать представление лишь о минимальном содержании исследуемого элемента, находящегося в истинно-растворенном и равновесном состоянии с соответствующими ионами морской воды.

Нередко микроэлементы входят в состав органо-минерального комплекса, а при определении в нефилтрованной воде и в состав взвешенных частиц. И все же найденное в океанской воде содержание исследованных Краускопфом (Krauskopf, 1956) 13 микроэлементов оказалось значительно меньше и расчетного, и найденного в опыте; таким образом, в природных условиях воды океанов недосыщены этими элементами. Это было объяснено тем, что концентрация этих микроэлементов в воде определяется не только образованием труднорастворимых соединений, но и другими факторами: адсорбцией на осаждающихся взвешках (что было показано в специальных опытах), захоронением остатков организмов (использующих при жизни эти элементы) на дне океана и, наконец, образованием труднорастворимых соединений в глубинах тех районов океана, где имеются анаэробные условия и в воде содержатся сульфиды. Исходя из такой возможности, Краускопф провел опыты на воде, содержащей сероводород, и выполнил соответствующие расчеты.

Аналогичное сопоставление фактического содержания некоторых микроэлементов в воде Черного моря с расчетным было проведено нами ранее для обеих зон Черного моря (Скопинцев и Попова, 1963; Жаворонкина, Скопинцев, Климов, 1964). Здесь будет рассмотрено большее число микроэлементов, и в расчетах использованы новые значения по ПР (Виноградов, 1967; Лурье, 1971) и по коэффициентам активности. Последние составляют: для щелочных металлов — 0,68; кальция — 0,25; других двухвалентных катионов — 0,19; CO_3^{2-} — 0,04; S^{2-} — 0,06 и трехвалентных катионов — 0,02 (см. главу 9).

а) Кислородная зона Черного моря

Средняя характеристика воды в этой (и сероводородной) зоне приведена в табл. 93.

Расчет равновесного содержания микроэлементов в их насыщенных растворах произведен для тех ионов и труднорастворимых соединений, которые были изучены Краускопфом для океана (1956), а также дополнительно для Fe^{2+} и Mn^{2+} . Количество Fe^{2+} и Mn^{2+} рассчитано по уравнениям окислительно-восстановительных систем, определяющих содержание этих ионов. Содержание Fe^{3+} рассчитано по ПР $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Для расчета содержания Fe^{2+} принята формула П. А. Крюкова (1948)

$$Eh = E'_0 - 0,058 \lg [\text{Fe}^{2+}] + 0,058 \sqrt{\mu} - 0,174 \text{pH},$$

где Eh — измеренная величина окислительно-восстановительного потенциала воды по отношению к водородному электроду и $E'_0 = +1,011 \text{ В}$.

Содержание Mn^{2+} рассчитано по формуле, предложенной Е. А. Яриловой (1940) и уточненной И. П. Сердобольским (1950):

$$Eh = E'_0 - 0,029 \lg [\text{Mn}^{2+}] + 0,058 \sqrt{\mu} - 0,116 \text{pH},$$

где $E'_0 = +0,991 \text{ В}$.

Сг, V, Мо, As находятся в воде в виде анионов: Сг в шестивалентной форме (Краускопф, 1956; Fukai, 1967); Мо — в виде MoO_4^{2-} (Пилипчук и Волков, 1967); V — в пятивалентной форме (Краускопф, 1956).

В табл. 94 приведено расчетное и найденное среднее содержание растворенных микроэлементов в воде кислородной зоны Черного моря. Последние представляют наиболее вероятные данные из приведенных в начале этого раздела; первая цифра в последней колонке соответствует содержанию микроэлемента в верхней части зоны и вторая — в нижней ее части.

Как следует из табл. 94, найденное содержание Ag, Cu, Hg, Ni, V, Zn (и, возможно, Мо) значительно меньше расчетного (как в водах океана). Найденное содержание Со примерно на порядок меньше расчетного, а найденная и расчетная концентрации Рb близки. Найденное содержание Fe и Mn значительно больше расчетного; для этих металлов характерно: наиболее высокая степень концентрирования планктонными организмами, образование растворимых органо-минеральных комплексов, а также нахождение в коллоидно-растворенном состоянии. Установленная недосыщенность вод кислородной зоны Черного моря такими металлами, как Ag, Со, Cu, Hg, Ni, V, Zn (Мо?), по-ви-

Таблица 93

Исходные средние данные для расчета содержания в черноморской воде CO_3^{2-} , S^{2-} и OH^- и их концентрации

Зона и глубина, м	Cl ^o ‰	t° С	Eh**	O ₂ , % от полного насыщения	H ₂ S мг/л	pH	Ионное произведение воды pK _w
Кислородная 0 50 - 100	10,0 11,0	22* 7	+0,40 от +0,35 до +0,30	80—130 · 3—25	0 0	8,40 8,20—7,90	13,85 14,41
Промежуточная 150—250	11,7	8,5	от +0,30 до —0,10	<3	от 0,1 до 1,5	7,85—7,80	14,30— 14,30
Сероводородная 300	12,0	9	—0,14	0	~2,5	7,80	14,30
50—100 м от дна	12,3	9	—0,20	0	~10,0	7,65	14,30

Зона и глубина, м	pOH	Щелочность (г-эква/л) · 10 ⁻⁴			[CO ₃ ²⁻] · 10 ⁻⁵ моль/л	[S ²⁻] · 10 ⁻⁴ моль/л
		общая	боратная	гидросульфидная		
Кислородная 0 50 - 100	5,45 6,21—6,51	331 331	5 3	0 0	35 18,8—9,8	0 0
Промежуточная 150 - 250	6,45—6,50	336—350	2—2	0,5—3,8	10,6—9,6	0,02—0,1
Сероводородная 300	6,50	357	2	6,3	9,7	0,2
50—100 м от дна	6,65	433	1	24	8,5	0,5

* Температура воды в летний период.

** Окислительно-восстановительный потенциал в вольтах.

Таблица 94

Расчетное и найденное содержание некоторых металлов в воде кислородной зоны Черного моря (в мкг/л)

Металл	Преобладающий ион (ионы)	Нерастворимое соединение	Проникновение растворимости ПР	Расчетное содержание ионов в насыщенном растворе	Аналитически найденное содержание металлов
Ag	AgCl_2^-	AgCl		$(0,5 \div 6) \cdot 10^3^*$	0,2—1
As	—	—	—	—	2,4—4
Bi	BiO^+	BiOCl	7·10 ⁻⁹	10	—
Co	Co^{2+} , CoCl^+	CoCO_3	1,4·10 ⁻¹³	10	0,2—0,5
Cr	CrO_4^{2-}	CaCrO_4	—	Высокое*	—
Cu	Cu^{2+} , CuCl^+	CuCO_3	2,5·10 ⁻¹⁰	5·10 ³	1—7
Fe**	Fe^{2+}	По уравнению окислительно-восстановительной системы	3,2·10 ⁻³⁸	На 0 м 2,3·10 ⁻⁷	10—1
Fe**	Fe^{3+}	$\text{Fe}(\text{OH})_3$		На 50—100 м 2,3·10 ⁻⁴	—
Hg	HgCl_4^{2-}	HgO	—	На 0 м 4·10 ⁻¹²	—
Mn	Mn^{2+}	По уравнению окислительно-восстановительной системы		На 50—100 м 2·10 ⁻⁹	0,3
Mo	—	—	—	Высокое*	<4
Ni	Ni^{2+}	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	2·10 ⁻¹⁵	На 0 м 5,5·10 ⁻⁶	3,1—3,4
Pb	Pb^{2+} , PbCl^+	PbCO_3	1·10 ⁻¹³	На 50—100 м 1	1—2
Sb	—	—	—	1·10 ⁵	5
V	H_2VO_4^-	$\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	5·10 ⁻⁴	Высокое*	0,8—5
Zn	Zn^{2+} , ZnCl^+	ZnCO_3	1,5·10 ⁻¹¹	3·10 ²	0,6—1,0
Ca	Ca^{2+}	CaCO_3	4,8·10 ⁻⁹	68·10 ³ —156·10 ³	1—4
Sr	Sr^{2+}	SrCO_3	1,1·10 ⁻¹⁰	3,3·10 ³ —7,8·10 ³	250·10 ³ —290·10 ³
					4,6·10 ³ —5,2·10 ³

* Данные Краускопфа.

** По Куперу (Harvey, 1955), в поверхностной воде океана при pH=8÷8,5 расчетное содержание Fe может достигать от 4·10⁻⁷ до 3·10⁻⁸ мкг/л.

димому, как и в океане* (Краускопф, 1956; Виноградов, 1967; Spencer et al., 1972), частично обусловлена адсорбцией их оседающими взвесями (главным образом гидроокисями Fe и Mn) и частично использованием их планктоном; последнее особенно характерно для Co.

Найденное и расчетное содержания таких металлов, как Ca и Sr, близки; то же было найдено и в воде океана (Краускопф, 1956). Таким образом, можно полагать, что содержание этих катионов обусловлено только растворимостью их карбонатов.

б) Сероводородная зона Черного моря

Крайне малая растворимость сульфидов большинства тяжелых металлов, находящихся в природных водах в виде катионов, обосновывает предположение, что при наличии в воде сероводорода сульфиды могут быть главным фактором, контролирующим содержание ряда микроэлементов в таких водах.

Краускопф (Краускопф, 1956), показавший, что найденное содержание ряда микроэлементов в воде океанов значительно меньше расчетного, провел, как было отмечено выше, экспериментальное исследование растворимости их сульфидов в океанской воде и сопоставил равновесное содержание металлов с расчетным. Здесь следует иметь в виду, что, несмотря на достаточную достоверность найденных величин ПР большинства сульфидов, результаты расчетов растворимости по этим данным не всегда могут соответствовать действительному положению. Это вызвано недостаточным знанием состояния в воде H_2S и его ионов, способностью последних гидролизироваться и образовывать комплексные соединения с металлами (Ольшанский, 1956; Виноградов, 1967). И все же сопоставление аналитически найденного и расчетного содержания (особенно, когда имеются и экспериментальные данные) имеет значение для оценки состояния в воде сульфидов изучаемых металлов.

В табл. 95 приведены наиболее вероятные результаты аналитических определений микроэлементов и расчетное их содержание в насыщенных растворах сульфидов их металлов в сероводородной зоне Черного моря.**

Последние во много раз меньше тех расчетных величин, которые опубликованы Краускопфом (Краускопф, 1956), но практически одинаковы с соответствующими величинами, вычисленными

* Вычисленное нами содержание микроэлементов в черноморской воде близко к величинам, вычисленным Краускопфом (Краускопф, 1956) для вод океана в тех случаях, если величины ПР соответствующих солей были близки.

** Отметим, что расчет произведен для равновесия с S^{2-} и без учета вероятного наличия в воде металло-сульфидных комплексов.

Таблица 95

Расчетное и найденное содержание некоторых металлов в воде сероводородной зоны Черного моря (в мкг/л)

Металл	Нерастворимое соединение	Произведение растворимости ПР	pПР	Расчетное содержание ионов в насыщенном растворе	Аналитически найденное содержание металлов
Ag	Ag ₂ S	$6,3 \cdot 10^{-30}$	49,2	$3 \cdot 10^{-12} - 2 \cdot 10^{-12}$	—
As	—	—	—	—	10—2,4
Bi	Bi ₂ S ₃	$1,1 \cdot 10^{-97}$	97	$2 \cdot 10^{-24} - 1 \cdot 10^{-24}$	—
Cd	CdS	$7,9 \cdot 10^{-27}$	26,1	$4 \cdot 10^{-8} - 2 \cdot 10^{-8}$	—
Co	CoS	$4,0 \cdot 10^{-21}$	20,40	$1 \cdot 10^{-2} - 0,4 \cdot 10^{-2}$	0,5—3,0
Cr	Cr(OH) ₃	$6,3 \cdot 10^{-31}$	30,2	$0,7 \cdot 10^{-1} - 3 \cdot 10^{-1}$	—
Cu	CuS	$6,3 \cdot 10^{-36}$	35,2	$2 \cdot 10^{-17} - 0,7 \cdot 10^{-17}$	0,3—1,8
Fe	FeS	$5,0 \cdot 10^{-18}$	17,3	12—5	45—5
Hg	HgS	$1,6 \cdot 10^{-52}$	51,8	$1 \cdot 10^{-33} - 0,6 \cdot 10^{-33}$	0,3—0,8
Mn	MnS	$2,5 \cdot 10^{-13}$	12,6	$6,2 \cdot 10^5 - 2,5 \cdot 10^5$	450—250
Mn	MnCO ₃	$1,8 \cdot 10^{-11}$	10,7	$1,3 \cdot 10^3$	450—250
Mo	—	—	—	—	1,8—1,3
Ni	NiS	$3,2 \cdot 10^{-19}$	18,5	$8 \cdot 10^{-1} - 3 \cdot 10^{-1}$	1,8—3,0
Pb	PbS	$2,5 \cdot 10^{-27}$	26,6	$2 \cdot 10^{-8} - 0,9 \cdot 10^{-8}$	7
Sb	Sb ₂ S ₃	$1,6 \cdot 10^{-93}$	92,8	$1,9 \cdot 10^{-22} - 0,5 \cdot 10^{-22}$	1—5,5
Sn	SnS	$1 \cdot 10^{-25}$	25	$5 \cdot 10^{-6} - 2 \cdot 10^{-6}$	—
V	—	—	—	—	0,6—1,0
Zn	ZnS	$1,6 \cdot 10^{-24}$	23,8	$5 \cdot 10^{-6} - 2 \cdot 10^{-6}$	0,7

Примечание. Первая цифра в последней колонке соответствует содержанию металла в верхней и вторая в нижней части зоны.

Спенсером и Брюэром (Spencer, Brewer, 1971) за исключением Zn. По сравнению с найденным содержанием микроэлементов в кислородной зоне (табл. 94) их содержание в сероводородной зоне иногда сильно отличается. Концентрация Fe и особенно Mn резко возрастает, особенно в верхней части сероводородной зоны; содержание Co и Ni немного возрастает; содержание Cu, Mo, Zn несколько уменьшается. В содержании As, Hg, Pb, Sb, V или нет заметных изменений по всей вертикали моря, или они проявляются без ясной закономерности.

Расчетное содержание исследованных микроэлементов значительно меньше найденного, за исключением Fe, для которого они близки, и Mn, у которого расчетная концентрация значительно выше. Таким образом, относительно всех изученных металлов можно заключить, что сульфиды контролируют только содержание Fe и, вероятно, также содержание Cu и Zn (если судить по небольшому уменьшению их содержания в сероводородной зоне, хотя расчетное содержание этих металлов значительно меньше). Это следует из результатов опубликованных американских исследований (Spencer, Brewer, 1971, 1972). Концентрация Mn, по-видимому, контролируется карбонатными ионами. Остальные

металлы, очевидно, образуют растворимые тиометаллические комплексы или входят в состав органо-минеральных комплексов. Это характерно и для металлов, находящихся в виде анионов, — As, Mo, V.

Большой интерес представляет сопоставление найденного содержания микроэлементов в сероводородной зоне Черного моря с равновесным их содержанием, определенным в соответствующих экспериментах с сульфидами. Ввиду отсутствия таковых для черноморской воды можно с некоторым приближением использовать данные Краускопфа, полученные им на океанской воде (табл. 96); в черноморской воде соответствующие величины будут несколько меньше вследствие меньшей солености.

Таблица 96

Найденное содержание некоторых металлов в воде сероводородной зоны Черного моря (1) и расчетное [по Краускопфу (Krauskopf, 1956)] их содержание в океанской воде, насыщенной сульфидами этих металлов (2) (в мкг/л)

Металл	1	2	Металл	1	2
Cu	0.3—1.8	<3	Hg	0.3—0.8	<5
Zn	0.7	8—70	Pb	7	<20
Co	0.5—3.0	20—600	Mo	3	6000
Ni	1.8—3.0	60—200	V	0.6—1	1000

Краускопф проводил определение металлов колориметрическими методами; равновесное содержание Cu, Hg и Pb было меньше чувствительности метода. Весьма интересно, что найденное содержание этих металлов в черноморской воде близко к границе чувствительности методов, примененных Краускопфом. Найденное содержание в черноморской воде Zn, Co, Ni и особенно Mo и V значительно ниже экспериментальных данных Краускопфа. Это может быть обусловлено или тем, что в опытных условиях были более оптимальные условия для образования растворимых тиометаллических комплексов, или адсорбцией соединений этих металлов на взвешях, опускающихся в сероводородной зоне. Согласно Краускопфу (Krauskopf, 1956) и А. П. Виноградову (1967), весьма активным сорбентом являются глинистые частицы и гидроокись Fe. Последняя, по Н. М. Страхову (1959), при прохождении через сероводородную зону восстанавливается лишь в малой степени. М. Ф. Пилипчук и И. И. Волков (1967) полагают, что тиомолибдатный комплекс сорбируется образующимся FeS.

Результаты проведенных сопоставлений указывают на необходимость дальнейшего углубленного изучения состояния металлов в черноморской воде и особенно в сероводородной зоне.

Глава 20

БИОГЕННЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

В 1953 г. С. В. Бруевичем был дан обзор исследований по биогенным элементам в воде Черного моря, опубликованным до 1949 г. Здесь будут вкратце приведены итоги этого обзора и рассмотрены последующие работы, посвященные содержанию, происхождению и динамике минеральных соединений N, P, Si.

Известно, что все эти соединения поступают в фотосинтетическую зону морей (океанов) как с притекающими в них водами, так и вследствие циркуляции глубинных вод, где эти соединения скапливаются в результате минерализации падающих на дно органических остатков. Естественно, что, чем интенсивнее перемешивание глубинных вод с водами верхних слоев, тем больше значение этого фактора в обогащении их питательными солями. Это и было подчеркнуто В. А. Водяницким (1941), который, в частности, писал, что в процессе подъема глубинных вод в Черном море, обусловленном циклоническими круговыми течениями, «мы должны видеть некоторый регулятор содержания биогенных веществ в поверхностных слоях, непрерывно (в меру действия циклонического течения) противодействующий уводу биогенных веществ в глубины восстановительной зоны».

20.1. Минеральные соединения азота

Азот аммиачный. Рассмотрение минеральных соединений азота естественно начать с аммиачного азота ввиду значительного преобладания его содержания в воде Черного моря.

Первые определения этой формы азота были выполнены в 1924 и 1927 гг. (Чигирин, Данильченко, 1930) по методу Франкленда—Армстронга в модификации Винтера: к 100 мл морской воды прибавлялась сегнетова соль и реактив Несслера. Результаты приведены в табл. 97.

Результаты определения аммиачного азота, выполненного по методу Ваттенберга Я. К. Гололобовым в восточной части, Э. А. Остроумовым в западной части моря (Бруевич, 1953), помещены в табл. 98; определение проводилось на борту судна.

Согласно В. Г. Дацко (1954), определявшему аммиачный азот по методу К. Буха, среднее количество аммиачного азота в черноморской воде в разные сезоны 1948—1950 гг. в слое 0—100 м составляло около 70 мг/м³; на 350 м оно достигало 350 мг/м³. Эти результаты согласуются с вышеприведенными данными.

Таблица 97

Содержание аммиачного азота в водах Черного моря в 1924 и 1927 гг.
(в мгN/л)

Глубина, м	Номера станций				
	116	131	149	391	124
0	—	0,080	0,040	0,080	0,078
50	0,080	0,032	0,048	—	—
100	0,032	—	0,064	0,097	0,121
200	0,291	0,242	0,162	0,218	0,226
300	0,355	0,388	0,452	0,315	0,323
500	0,640	0,727	0,816	0,824	0,598
1000	1,131	1,131	1,139	0,929	1,066
1500	—	1,002	1,236	0,969	1,200
2000	1,373	1,099	1,462	1,115	—

Таблица 98

Среднее содержание аммиачного азота в воде Черного моря в 1940—1941 и 1948 гг. в восточной половине моря и в апреле 1949 г. в западной половине
(в мгN·м³)

Глубина, м	В западной половине	В восточной половине	Глубина, м	В западной половине	В восточной половине
0	22	46	300	—	417
25	30	64	500	960	920
50	—	78	750	—	986
100	—	113	1000	1180	1179
150	150	213	1500	1150	1274
200	—	357	2000	1400	1416
250	265	—			

В августе 1960 г. определения аммиачного азота были произведены в тех же пробах черноморской воды, в которых в последующем был определен органический азот (Скопинцев, Тимофеева и др., 1967). Для этого аммиачный азот отгонялся в судовой лаборатории в аппарате с пришлифованными пробками из 150 мл свежей морской воды, в которую был добавлен боратный буферный раствор с рН=7,5. В приемник, содержащий титрованный раствор кислоты и предохраненный от загрязнения из атмосферы, отгонялось $\frac{2}{3}$ от исходного объема воды. Ионы аммония определялись гипобромитным методом (Скопинцев, Карпов, Тимофеева, 1963) (табл. 99).

На основании вышеприведенных данных вычислено среднее содержание аммиачного азота для каждой серии определений и среднее его содержание по всем результатам (табл. 100).

Таблица 99

Содержание аммиачного азота в водах Черного моря в 1960 г.
(в мгN/м³)

Ст. 4740		Ст. 4744		Ст. 4751		Ст. 4753	
глубина, м	NH ₄ ⁺	глубина, м	NH ₄ ⁺	глубина, м	NH ₄ ⁺	глубина, м	NH ₄ ⁺
12	1	12	8	10	28	9	43
50	14	49	21	42	28	62	22
96	27	97	59	92	15	107	36
192	161	196	237	197	135	187	250
289	359	297	412	289	352	298	326
471	691	494	700	552	585	526	701
940	1180	982	1097	874	1078	1053	1136
1176	1196	1223	1220	1129	1226	1304	1182
1413	1232	1514	1252	1350	1262	1564	1203
1882	1320	2011	1303	1925	1314	2000	1310

Таблица 100

Среднее содержание аммиачного азота в воде Черного моря, вычисленное по всем данным (в мгN/м³)

Глубина, м	Годы исследований				Среднее за все годы
	1924 и 1927	1940—1941 и 1948	1949	1960	
0—10	69	46	22	18	39
25		64	30		47
50	53	78		23	51
100	78	113		41	81
150		213	150		181
200	225	357		209	263
300	366	417		371	385
500	722	920	960	670	818
1000	1079	1179	1180	1136	1143
1250	1117	—		1212	1164
1500		1274	1150	1240	1221
2000	1262	1416	1400	1307	1346

Приведение среднего содержания аммиачного азота, найденного в 1960 г., к стандартным горизонтам произведено по данным, снятым с графиков вертикального его распределения на отдельных станциях.

Весьма заниженные данные получены в августе 1965 г. (Sen-Gupta, 1971): если на поверхности Черного моря содержание аммиачного азота было равно 36 мгN/м³, то на 200, 500, 1000 и 2000 м оно соответственно равнялось 160, 278, 297 и 313 мгN/м³. Для определения был применен метод, основанный на окислении

аммиачного азота гипобромитом натрия и последующим спектрофотометрическим определении после добавки красителя (Koroleff, 1966).

Из приведенных в табл. 100 данных следует, что наименьшее среднее содержание аммиачного азота наблюдается в поверхностном слое, где он образуется в результате разложения органических соединений. Однако вследствие того, что и эта форма минерального азота используется фитопланктоном, имеются значительные сезонные колебания ее содержания в этом слое. На 200 м его концентрация почти на порядок больше; глубже деятельность нитрифицирующих бактерий, проявляющаяся в верхнем слое, прекращается. На 2000 м концентрация аммиачного азота достигает 1300—1400 мгN/м³. Такое распределение аммиачного азота является еще одной особенностью Черного моря по сравнению с океанами и кислородсодержащими морями.

Нахождение больших и все возрастающих ко дну концентраций этой формы азота в основном связано с протекающими в толще вод и на дне моря процессами распада осаждающихся остатков организмов. Этот процесс, естественно, имеет место и на дне океанов и морей, но в них аммонификация (первая стадия минерализации азотсодержащего органического вещества) сопровождается последующей стадией — нитрификацией, приводящей к образованию нитратов (через кратковременную стадию — образование нитритов). Аммиачный азот может образоваться также в результате жизнедеятельности бактерий — денитрификаторов, восстанавливающих нитраты и нитриты. На рис. 51 приведены кривые вертикального распределения средних величин содержания аммиачного азота и сероводорода в воде Черного моря; их ход близок. Максимальное содержание аммиачного азота у дна (как и сероводорода) свидетельствует о том, что основная его масса, образуясь на дне, распространяется в воде вследствие вертикального перемещения вод. У верхней границы сероводородной зоны происходит его окисление до нитратов, а в слое фотосинтеза эта форма минерального азота может использоваться и фитопланктоном. Характерно, что и верхний участок кривой распределения аммиачного азота отклоняется от оси ординат вправо, как это имеет место и для сероводорода. Это служит подтверждением того, что образование аммиачного азота имеет место и в верхнем слое.

Совпадение хода обеих кривых дает основание полагать, что распределение аммиачного азота в сероводородной зоне (где он не окисляется до нитратов и не потребляется фитопланктоном), так же как и сероводорода, обусловлено турбулентной диффузией (см. главу 4). Здесь следует отметить, что, поскольку основная масса аммиачного азота образуется на дне моря, то деятельность бактерий, которые разрушают белки (если это не

сульфатредуцирующие бактерии), также не парализована наличием там сероводорода.

В воде океанов содержание аммиачного азота может достигать 20—25 мг/м³ (Алекин, 1966); наибольшие его концентрации наблюдаются в верхнем 50-метровом продуктивном слое, где он генерируется так же как и в Черном море. Больших концентраций эта форма минерального азота также не достигает вследствие усвоения фитопланктоном и окисления нитрифицирующими бактериями; этот процесс осуществляется и в нижележащих слоях воды океана (в противоположность Черному морю).

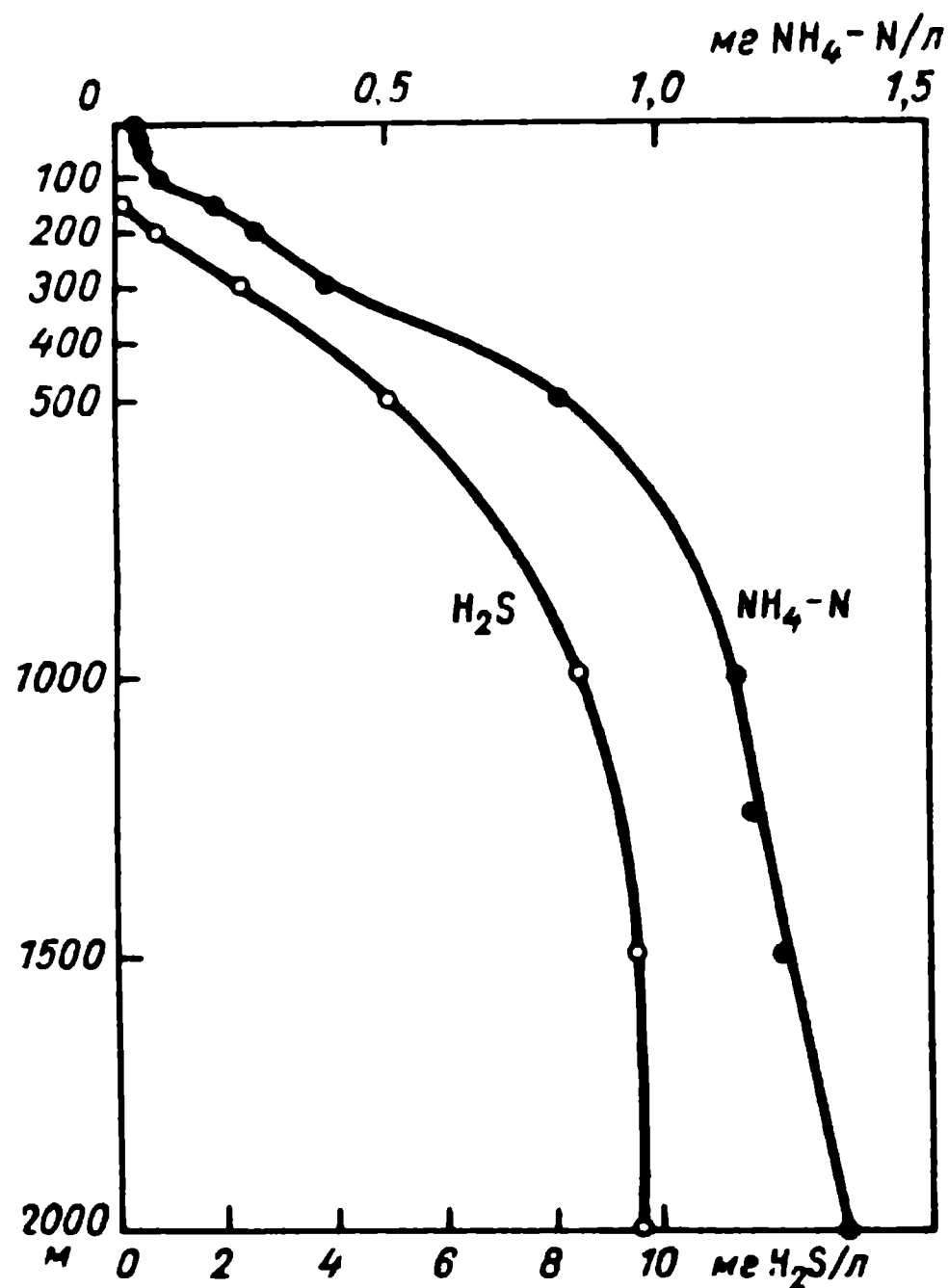


Рис. 51. Вертикальное распределение в воде Черного моря аммиачного азота (в мг N/л) и сероводорода (в мг/л).

ций эта форма минерального азота также не достигает вследствие усвоения фитопланктоном и окисления нитрифицирующими бактериями; этот процесс осуществляется и в нижележащих слоях воды океана (в противоположность Черному морю).

Азот нитритов. Во всех рассматриваемых здесь отечественных работах определение нитритов производилось по методу Грисса—Илосвая.

Первые сведения о содержании нитритов в воде Черного моря были получены Н. И. Чигириным и П. Т. Данильченко (1930). По их определением «в верхних слоях воды (0—200 м) содержится 0,4—2,5 мг азота нитритов в 1 м³. Количество нитритов возрастает с увеличением глубины, достигая максимума около 300 м, в более глубоких слоях нитриты, подобно нитратам, не обнаруживаются. Повышенное количество нитритов в слое 150—300 м обусловлено протекающим здесь процессом окисления диффундирующего из глубин аммиака».

В 1940—1948 гг. Я. К. Гололобов и в 1949 г. Э. А. Остроумов (Бруевич, 1953) изучали вертикальное распределение нитритов (табл. 101).

Согласно этим данным, согласующимся с результатами первых определений, максимум нитритов в Черном море наблюдается в слое от 100 до 200 м. С. В. Бруевичем (1953) отмечено более глубокое расположение нитритного максимума в Черном море по сравнению с другими морями, где он наблюдается под

Согласно этим данным, согласующимся с результатами первых определений, максимум нитритов в Черном море наблюдается в слое от 100 до 200 м. С. В. Бруевичем (1953) отмечено более глубокое расположение нитритного максимума в Черном море по сравнению с другими морями, где он наблюдается под

Таблица 101

Среднее содержание нитритов в воде Черного моря в 1940—1941 и 1948 гг. в восточной половине моря и в 1949 г. в западной половине (в мгN/м³)

Глубина, м	В западной половине	В восточной половине	Глубина, м	В западной половине	В восточной половине
0	0,8	0,5	300	0,9	0,6
25	0,8	0,7	500	0,3	0,0
50	0,9	0,7	750	0,7	0,0
100	—	1,0	1000		0,0
150	1,2	1,1	1500		0,0
200	1,2	1,3	2000		0,0

слоем фотосинтеза, т. е. на глубине 50 м и реже в слое 75—100 м. Здесь он формируется в результате преобладания процесса окисления аммиачного азота бактериями—нитрификаторами.

Причиной такого различия является то, что в Черном море максимум нитритов в основном образуется в результате восстановления нитратов бактериями—денитрификаторами, которые широко распространены в водах Черного моря (Копп, 1948; Крисс и Рукина, 1949). Большинство бактерий, выделенных упомянутыми исследователями, доводят восстановление нитратов до нитритов.

В октябре 1960 г. во время экспедиционных работ НИС «Михаил Ломоносов» на широтном разрезе и на диагональных разрезах по всему Черному морю на 28 глубоководных станциях было определено содержание в воде азота нитритов и нитратов (Скопинцев, Тимофеева, Даниленко, Соколова, 1967). Полученные результаты приведены в табл. 102.

Таблица 102

Среднее и крайнее содержание нитритов в воде Черного моря в октябре 1960 г. (в мгN м³)

Глубина, м	Среднее	Наибольшее	Наименьшее	Глубина, м	Среднее	Наибольшее	Наименьшее
0	0	0	0	100	0,13	0,91	0
10	0	0	0	150	0	0	0
25	0	0	0	200	0	0	0
50	0,33	1,28	0	300	0	0	0
75	0,20	1,00	0				

В этой экспедиции констатировано отсутствие нитритов в слое фотосинтеза, и они в основном сосредоточены в слое 50—100 м, где на одних станциях их содержание приближалось к максимальным величинам, найденным в Черном море в предыдущих

исследованиях, а на других станциях нитриты не обнаружены вовсе. Последнее, по-видимому, связано с наблюдавшейся во время экспедиции антициклонической системой циркуляции вод в слое моря, вызванной преобладавшими ветрами южных направлений (Войт и др., 1961).

Большой материал по содержанию и распределению нитритов в открытом море в разные сезоны был получен во время синхронных съемок Черного моря в 1951—1956 гг. (Добржанская, 1963а). Полученные выводы частично отличались от изложенных ранее. На преобладающей части моря четко выраженный максимум нитритов в слое 150—300 м не обнаружен; начиная примерно со 150—200 м и глубже в большинстве случаев нитритов не было. Они найдены главным образом ближе к берегам до глубины 200—300 м.

В верхних горизонтах увеличение содержания нитритов начинается с октября—ноября и удерживается в течение всей зимы по всей вертикали до 100—200 м. Возникновение максимума нитритов наблюдается в теплое время года преимущественно на 50—75 м; выше слоя фотосинтеза в это время нитритов обычно нет, так как они используются фитопланктоном. Нет их ниже слоя максимума нитритов. Ввиду отсутствия нитритов в слое 150—300 м на большей части открытого моря М. А. Добржанская предполагает, что нитриты в Черном море в основном образуются из органического вещества в результате протекающего процесса аммонификации. Окисление аммиачных соединений, поступающих из глубинных вод, имеет подчиненное значение.

Но все же высказанные выше предположения об образовании нитритов в слое глубоко залегающего их максимума в результате процесса денитрификации, несомненно, реалистичны.

Среднее содержание нитритов в воде Черного моря по всем опубликованным данным представлено в табл. 103; основные закономерности их распределения в море рассмотрены выше.

Таблица 103

Среднее содержание нитритов в воде Черного моря по всем данным
(в мгN/м³)

Глубина, м	Нитриты	Глубина, м	Нитриты	Глубина, м	Нитриты
0	0,4	150	0,8	750	0,2
25	0,5	200	0,8	1000	0,0
50	0,6	300	0,5	1500	0,0
100	0,7	500	0,1	2000	0,0

Согласно результатам определений, проведенных на Черном море в августе 1965 г. на экспедиционном судне «Пилсбери» (Sep-

Gupta, 1971), содержание и вертикальное распределение нитритов в воде Черного моря (так же, как и содержание аммиачного азота) отличалось от вышеприведенных отечественных данных. Нитриты были найдены по всей вертикали, от поверхности до дна: на поверхности концентрация азота нитритов равна около $1,0 \text{ мг/м}^3$ и на 2000 м — около 9 мг/м^3 ; на промежуточных глубинах количество нитритов колебалось от 2,5 до $7,4 \text{ мгN/м}^3$. Для определения был применен метод, основанный на образовании окрашенного соединения после добавки к пробе морской воды растворов: сульфаниламида и N-(1-нафтил)-этилендиамина (Bendschneider and Robinson, 1952).

В воде океанов нитриты обычно находятся под слоем фотосинтеза, где их максимальная концентрация в вегетационный период может достигать 10 и редко 20 мгN/м^3 (Алекин, 1966); их образование здесь связано с окислением образующегося при распаде органического вещества аммиачного азота. В некоторых участках Индийского и Тихого океанов, где ниже слоя термоклины на промежуточной глубине 100—800 м имеется большой дефицит кислорода, наблюдается второй и более значительный максимум нитритов: их содержание нередко доходит до десятков мгN/м^3 . По всей вероятности, здесь его образование обусловлено восстановлением нитратов (Vassago, 1965). Очевидно, здесь можно говорить об аналогии с глубоко залегающим нитритным максимумом в Черном море.

Азот нитратов. Здесь будут рассмотрены отечественные данные, которые были получены начиная с 1940 г. Во всех исследованиях применялся дифениламинный метод в модификации А. В. Трофимова (1936).

Результаты определения азота нитратов, проведенного в 40-х годах Я. К. Гололобовым в восточной части моря и Э. А. Остроумовым в западной части моря (Бруевич, 1953), приведены в табл. 104; определения проводились на борту судна.

Таблица 104

Среднее содержание нитратов в воде Черного моря в 1940—1941 и 1948 гг. в восточной половине моря и в апреле 1949 г. в западной половине (в мгN/м^3)

Глубина, м	В западной половине	В восточной половине	Глубина, м	В западной половине	В восточной половине
0	0	5	300		5
25	0	7	500		0
50	0	8	750		—
100	35	15	1000		0
150	0	25	1500		—
200	0	10	2000		0

Отсутствие нитратов в воде верхнего слоя западной половины моря, очевидно, вызвано тем, что работы проводились в вегетационный период.

Результаты определения нитратов, проведенного в различные сезоны 1950 г. (Дацко, 1954), помещены в табл. 105.

Таблица 105

Среднее содержание нитратов в воде Черного моря в 1950 г.
(в мгN/м³)

Глубина, м	Число определений	Нитраты	Глубина, м	Число определений	Нитраты
0	20	13	75	18	21
10	21	7	100	14	13
25	18	9	200	12	6
50	19	10	300	9	5

Данные по содержанию нитратов в 1960 г. (Скопинцев, Тимофеева, Даниленко, Соколова, 1967) приведены в табл. 106.

Таблица 106

Среднее и крайнее содержание нитратов в воде Черного моря в октябре 1960 г. (в мгN/м³)

Глубина, м	Среднее	Наибольшее	Наименьшее	Глубина, м	Среднее	Наибольшее	Наименьшее
0	25	100	0	100	37	96	0
10	22	90	0	150	8	38	0
25	29	150	0	200	7	20	0
50	18	60	0	300	0,4	2	0
75	28	81	0				

Отсутствие нитратов на ряде станций, как это имело место и по отношению к нитритам, по-видимому, также обусловлено наблюдавшейся в октябре 1960 г. антициклонической системой циркуляции вод.

Согласно М. А. Добржанской (1954б, 1960), в открытом море сезонные колебания нитратов представляются следующим образом: в теплое время года их не было в слое от 0 до 50—75 м; они были обнаружены глубже, вплоть до 175 м. В зимние месяцы в поверхностном слое содержание нитратов достигало максимума. В некоторые годы четко выраженная сезонность в содержании нитратов отсутствует.

Среднее содержание нитратов по всем вышерассмотренным данным приведено в табл. 107.

Таблица 107

Среднее содержание нитратов в воде Черного моря (в мгN/м³)

Глубина, м	Нитраты	Глубина, м	Нитраты	Глубина, м	Нитраты
0	11	150	11	750	
25	11	200	6	1000	0
50	9	300	3	1500	
100	25	500	0	2000	0

Определения нитратов в воде Черного моря в августе 1955 г. зарубежными исследователями (Sen-Gupta, 1971) дали близкие величины (табл. 108). Эти результаты соответствуют анаэробным условиям в глубинных водах Черного моря, в противоположность установленному в этой же экспедиции наличию нитритов во всей толще вод моря.

Таблица 108

Среднее содержание нитратов в воде Черного моря в августе 1955 г. по зарубежным данным (в мгN/м³)

Глубина, м	Нитраты	Глубина, м	Нитраты	Глубина, м	Нитраты
0	6	150	12	750	0
20—30	9	200	9	1000	0
50	7	300	6	1500	0
100	36	500	0	2000	0

Из рассмотрения всех приведенных, достаточно хорошо согласующихся данных следует, что в фотическом слое Черного моря содержание нитратов значительно изменяется в течение года, так же как в океане и в кислородсодержащих морях, в этом слое содержание нитратов летом минимально или их нет вследствие использования фитопланктоном. Зимой их количество возрастает. Значительное снижение концентрации нитратов в верхнем слое открытой части Черного моря может иметь место и при возникновении антициклонической системы течения.

Глубже фотического слоя концентрация нитратов возрастает в результате протекающей нитрификации; но, в противоположность океану и другим морям, в Черном море нарастание концентрации нитратов ограничивается глубиной около 150—175 м. Ниже 200 м, где кислорода в Черном море практически нет, содержание нитратов резко снижается вследствие замедления нитрификации и частично в результате перемешивания вод. Про-

никающие в бескислородную зону нитраты восстанавливаются вследствие деятельности бактерий-денитрификаторов.

В океане (и других морях) окисление органических остатков продолжается и глубже 200 м с конечным образованием нитратов, максимум которых, например, в Атлантическом океане наблюдается примерно на 1000 м. Этот процесс идет и на дне, куда доходят наиболее крупные органические остатки. Для иллюстрации приведем данные по содержанию нитратов в водах океанов.* На 200 м их концентрация равна: в Атлантическом и Тихом океанах — около 180 мгN/м³ и в Индийском — около 300 мгN/м³; на 1000 м соответственно — около 400, 500 и 550 мгN/м³, на 2000 — около 300, 500 и 550 мгN/м³ и на 4000 м — около 300, 500 и 560 мгN/м³.

Среднее суммарное содержание минеральных соединений азота в Черном море. Большой интерес представляет сопоставление концентраций неорганических соединений азота в водах Черного моря и океана. В табл. 109 приведено их суммарное содержание по всей вертикали моря.

Таблица 109

Среднее суммарное содержание минеральных соединений азота в воде Черного моря (мгN/м³)

Глубина, м	Азот			Сумма		Глубина, м	Азот			Сумма
	аммиач- ный	нитри- тов	нитра- тов				аммиач- ный	нитри- тов	нитра- тов	
0	39	0,4	11	50		300	385	0,5	3	388
25	47	0,5	11	58		500	818	0,1	0	818
50	51	0,6	9	61		1000	1143	0,0	0	1143
100	81	0,7	25	107		1250	1164			1164
150	181	0,8	11	193		1500	1221	0,0	0	1221
200	263	0,8	6	270		2000	1346	0,0	0	1346

Как было показано выше, в водах Атлантического океана, к бассейну которого относится Черное море, среднее содержание нитратов (являющихся в океанах и морях преобладающей формой минеральных соединений азота) равно: на 200 м — около 180 мгN/м³, на 1000 — около 400 мгN/м³, на 2000 и 4000 м — около 300 мгN/м³. Таким образом, в воде Черного моря среднее содержание суммы минеральных соединений азота от 200 до 2000 м выше, чем на этих же глубинах в океане. Начиная с 1000 м это превышение в Черном море доходит до 3—4 раз по сравнению с Атлантическим океаном. А так как средняя глубина Атланти-

* Они сняты с соответствующих графиков их вертикального распределения в водах океанов (Sverdrup et al., 1946).

ческого океана, равная 3926 м (Sverdrup et al., 1946), почти в 3 раза больше средней глубины Черного моря (см. главу 2), то в первом приближении можно полагать, что общее среднее содержание минеральных соединений азота в столбе воды Черного моря лишь немного больше такового в Атлантическом океане. Это согласуется со средними данными по первичной (фотосинтетической) продукции ОВ: в Черном море она лишь немного превышает таковую в Атлантическом океане (см. раздел 6.1).

20.2. Фосфаты

Для определения фосфатов в морской воде обычно применялся метод Дениже—Аткинса. Вначале стандартные растворы фосфатов готовились на дистиллированной воде; в этом случае в результаты измерений вводились солевые поправки (Бруевич и Деменченко, 1944). Поправочный коэффициент, на который следует помножить получаемые результаты, составляет при солености морской воды 18; 20; 22‰ — 1,26; 1,28; 1,29. В последующем стандартные растворы фосфатов приготавливались на бесфосфатной морской воде.

Первые единичные результаты определения фосфатов в воде Черного моря оказались значительно завышенными по сравнению с позднейшими более многочисленными данными. В табл. 110 приведены данные Я. К. Гололобова, полученные в открытой восточной половине моря в 1940 г. (96 станций во все сезоны), в 1941 г. (19 станций, зимой и весной), в 1948 г. (13 станций, летом) и в открытой западной половине моря, в апреле 1949 г. (Бруевич, 1953; Гололобов, 1955).

Таблица 110

Среднее содержание фосфатов в воде Черного моря по Я. К. Гололобову (в мгР/м³); стандарты готовились на бесфосфатной морской воде

Глубина, м	В западной половине	В восточной половине	Глубина, м	В западной половине	В восточной половине
0	20	14	300	101	133
25	17	13	500	110	138
50	26	17	750	117	140
100	56	39	1000	131	141
150	75	77	1500	145	151
200	88	119	2000	161	169

В табл. 111 представлены данные о содержании фосфатов, полученные в 11 рейсах в 1948—1950 гг. (Дацко, 1954).

Таблица 111

**Содержание фосфатов в воде Черного моря по В. Г. Дацко
(в мгР/м³) (с солевой поправкой)**

Глубина, м	Число определений	Фосфаты	Глубина, м	Число определений	Фосфаты
0	122	12	200	57	124
25	124	11	300	49	135
50	105	17	500	3	174
75	91	27	1000	3	188
100	81	40	1500	3	240
			2000	3	262

Результаты определения фосфатов в черноморской воде, выполненного в Морском гидрофизическом институте АН СССР в 1960 г. (Скопинцев и Карпов, 1966) и в 1964 г. (Скопинцев, Тимофеева, Даниленко, Соколова, 1967), приведены в табл. 112. В этих исследованиях стандартные растворы готовились на бесфосфатной морской воде. В той же таблице помещены соответствующие данные, полученные в августе 1965 г. (Sen-Gupta, 1971).

Таблица 112

Содержание фосфатов в воде Черного моря по данным Морского гидрофизического института АН СССР и зарубежным данным (в мгР/м³)

Глубина, м	Среднее за время наблюдений			Глубина, м	Среднее за время наблюдений		
	1960 г., август	1964 г., август — сентябрь	1965 г., август		1960 г., август	1964 г., август — сентябрь	1965 г., август
0—10	2,5	3,8	3	750			222
50	9	20	65	1000	226	217	237
100	47	32	36	1250	234		243
200	146	134	142	1500	240	222	250
300	158	172	161	1750		226	
500	192	188	199	2000	253	231	227

Для вычисления среднего содержания фосфатов в воде Черного моря (табл. 113) использованы данные двух последних таблиц, которые сравнительно мало различаются между собой, в отличие от величин, приведенных в табл. 110 (где они, начиная с 200 м, меньше).

Вертикальное распределение фосфатов в Черном море принципиально подобно распределению суммы минеральных соединений азота и силикатов: минимум в верхнем 0—50-метровом слое и повышение концентрации ко дну.

Таблица 113

Среднее содержание фосфатов в воде Черного моря (в мгР/м^3)

Глубина, м	Фосфаты	Глубина, м	Фосфаты	Глубина, м	Фосфаты
0—10	5	300	157	1250	240
50	14	500	188	1500	238
100	40	750	222	1750	226
200	136	1000	217	2000	243

Среднее содержание фосфатов в глубинных водах океанов (снятое с графиков их вертикального распределения) представляется следующим образом (Sverdrup et al., 1946). На 200 м их концентрация равна: в Атлантическом океане — около 28 мгР/м^3 , в Тихом — около 37 мгР/м^3 и в Индийском — около 56 мгР/м^3 , на 1000 м соответственно — около 60, 90 и 90 мгР/м^3 , на 2000 м — около 50, 90 и 90 мгР/м^3 и на 4000 м — около 56, 85 и 85 мгР/м^3 . Таким образом, в водах Черного моря среднее содержание фосфатов на 2000 м более чем в 4 раза выше, нежели в Атлантическом океане; примерно такое же превышение имеет место и для суммы соединений минерального азота.

Большой интерес представляют результаты определения содержания фосфатов в воде аэробной и верхней части анаэробной зоны, проводившегося на обширной акватории Черного моря в одни и те же сезоны различных лет.

Согласно наблюдениям Я. К. Гололобова (1955) в 1948—1953 гг. на разрезе Батуми—Ялта, содержание фосфатов, а также силикатов в летний сезон в слое 0—100 м значительно колебалось. Так же значительно изменялись содержание в воде органического вещества (определенного методом перманганатной окисляемости), интенсивность фотосинтеза, соленость и температура воды. Изменение последних двух характеристик дало основание говорить о различной интенсивности вертикальной циркуляции вод. Анализ метеорологической обстановки за указанные годы в районе Черного моря позволил установить зависимость между колебаниями названных характеристик воды моря и интенсивностью ветровой деятельности. В годы с холодными и штормовыми зимами вертикальный водообмен возрастал, что и приводило к обогащению фотического слоя биогенными элементами в это время. Это, естественно, приводило и к повышению продукции фитопланктона и к обеднению воды трофического слоя биогенными элементами в период вегетации. Это подтвердило мнение В. А. Водяницкого (1954) о большом влиянии перемешивания вод Черного моря на интенсивность фотосинтетической продукции органического вещества в нем.

Аналогичные наблюдения были продолжены вплоть до 1962 г. (Гололобов, 1961 и 1964); они подтвердили ранее сделанные выводы и позволили получить обоснованное объяснение различной биологической продуктивности Черного моря за время с 1948 по 1962 г.

Исследования В. Г. Дацко (1954, 1955), проведенные в черноморских научно-промысловых экспедициях, установили наличие вертикального водообмена в Черном море от 0 до 200—300 м, в результате которого происходил значительный вынос из глубоких слоев не только фосфатов и других биогенных элементов, но и восстановленных соединений серы. Последние в слое сосуществования кислорода и сероводорода использовались автотрофными организмами — хемосинтетиками, что в свою очередь приводило к повышению биологической продуктивности в море. Было установлено, что водообмен в указанном слое и вынос веществ происходят не равномерно, а периодически усиливаются или ослабевают. Естественно, что это должно приводить и к различию скорости окисления сероводорода (см. главу 14).

Анализ всех имевшихся данных по распространению и динамике фосфатов в воде Черного моря позволил М. А. Добржанской (1958) получить новые подтверждения роли гидрометеорологических факторов в вертикальной циркуляции вод в слое 0—300 м и в колебаниях содержания в нем фосфатов.

Весьма своеобразное распределение фосфатов было найдено В. А. Бибиком (1964) в юго-восточной части моря, где относительно близко располагаются два больших круговорота (рис. 52). На этом же рисунке приведены данные по кислороду и циркуляции вод. Подробное рассмотрение этого материала приведено в главе 8.

Результаты синхронно проведенных экспедиций на Черном море в 1951—1956 гг. (Добржанская, 1967б) (рис. 53 и 54) отчетливо показали, что изменения содержания в воде сероводорода, фосфатов (и другие химических соединений) в слое до 300—500 м и их пространственное распределение обусловлены не только сменой времени года (и использованием биогенных элементов в период вегетации в трофическом слое), но и изменением интенсивности ветровой деятельности и преобладающего их направления. А это в свою очередь приводит к изменению системы течений и, следовательно, к изменению всего характера вертикальной циркуляции вод. Если сопоставить содержание фосфатов на одной и той же глубине, то их максимальная концентрация наблюдалась в центре областей, замкнутых циклоническим течением, — за счет подъема глубинных вод, обогащенных фосфатами. При антициклонической системе циркуляции, а также на периферии моря (в струе основного течения) воды вследствие их опускания обедняются фосфатами. Изменения

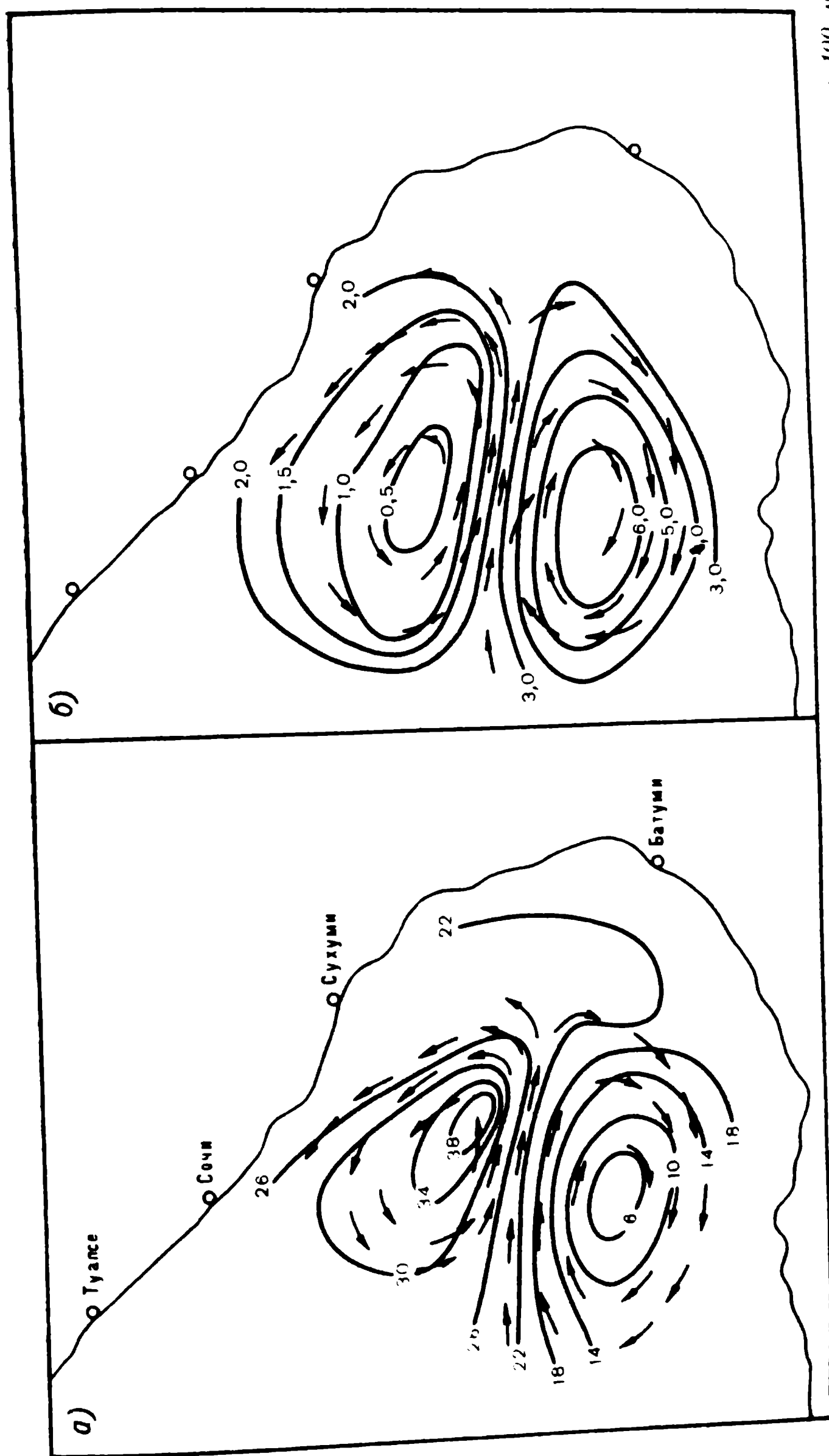


Рис. 52. Распределение фосфатов (в мг/м^3) (а), кислорода (в мл/л) (б) и циркуляция вод на горизонте 100 м в юго-восточной части Черного моря (по Бибику, 1964).

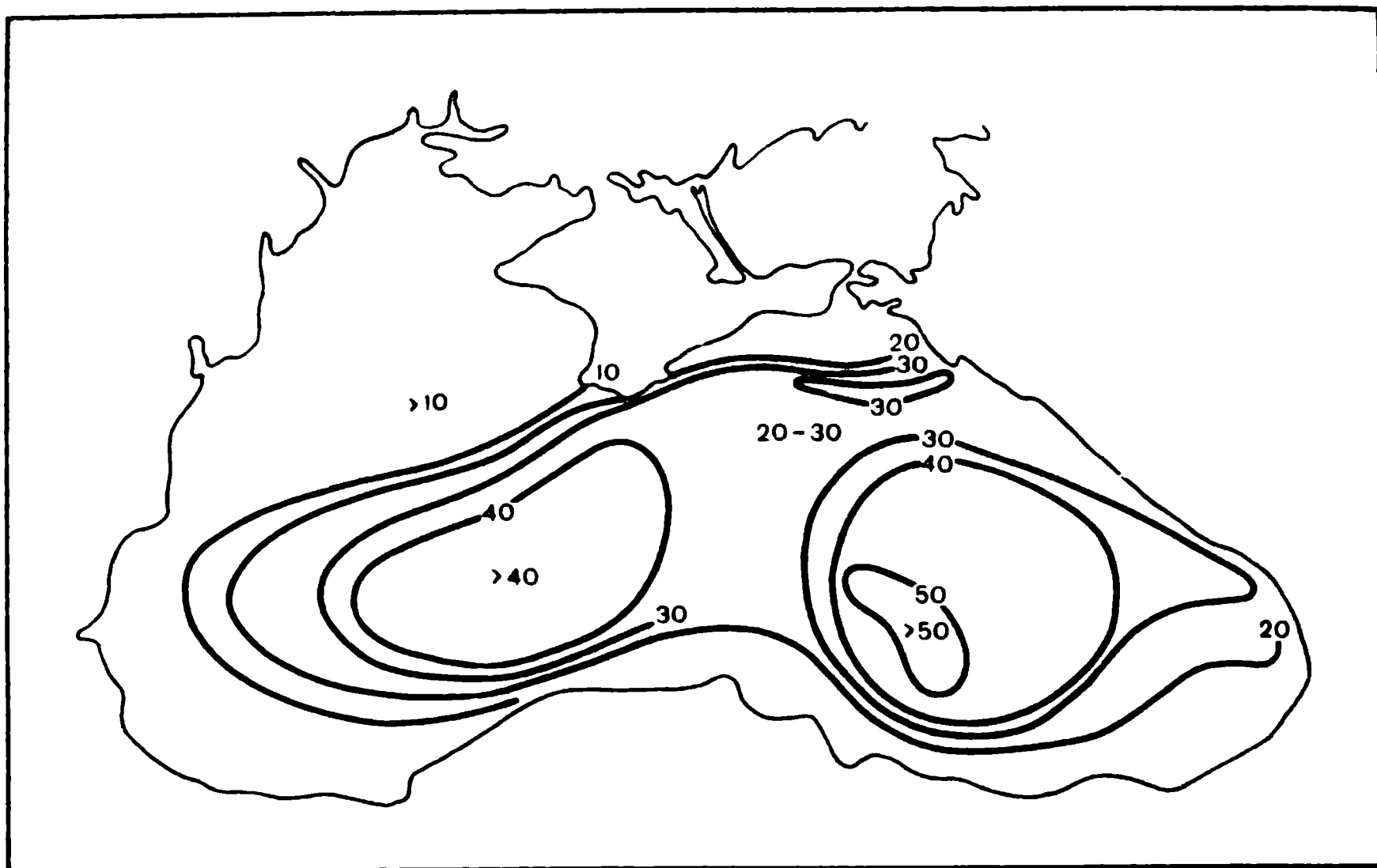


Рис. 53. Распределение фосфатов (в $\mu\text{гР/л}$) на горизонте 75 м в августе 1951 г. (по Добржанской, 1967б).

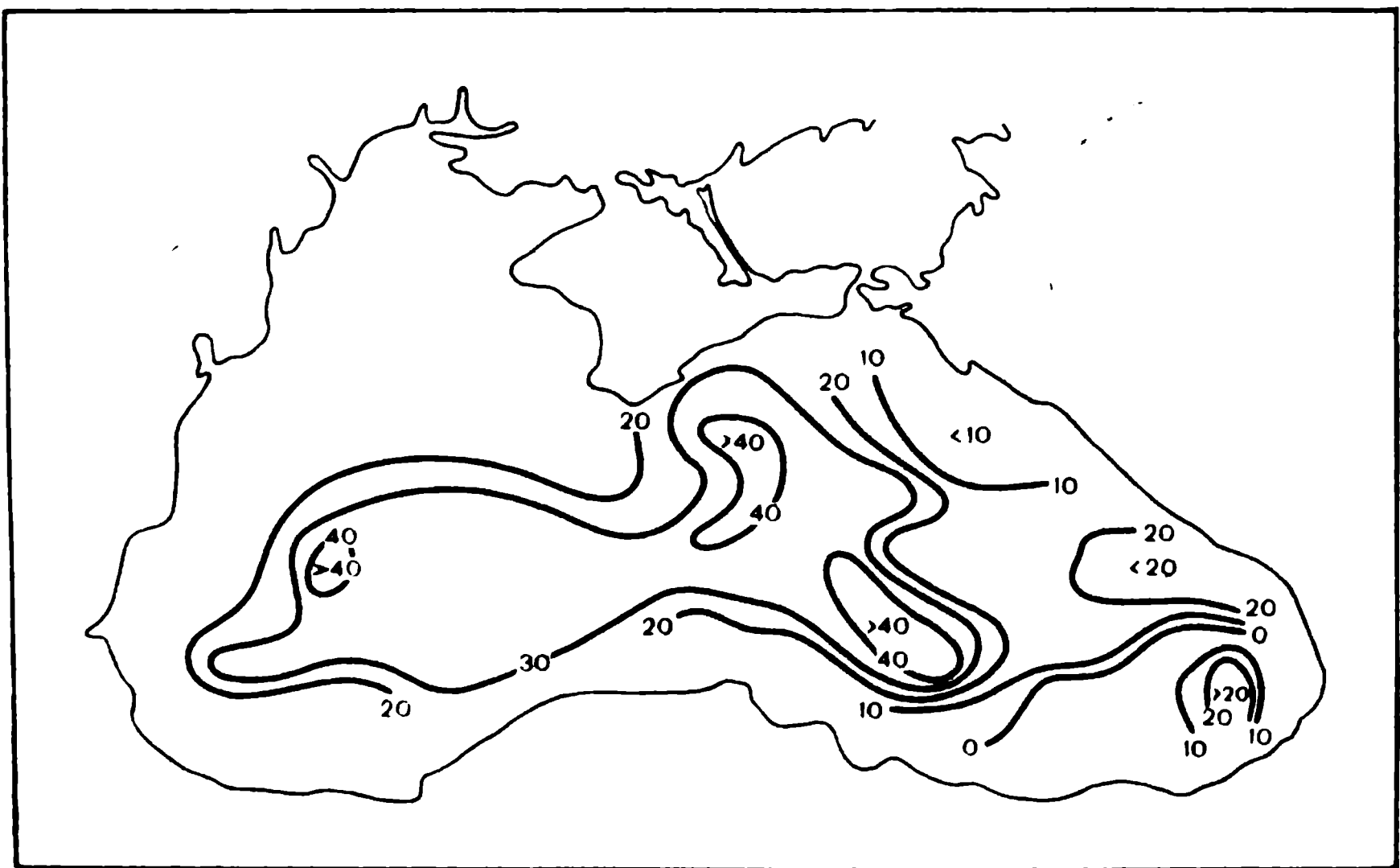


Рис. 54. Распределение фосфатов (в $\mu\text{гР/л}$) на горизонте 75 м в октябре—ноябре 1954 г. (по Добржанской, 1967б).

интенсивности сгонных и нагонных явлений в свою очередь могут приводить к значительным изменениям содержания биогенных элементов в верхнем слое воды не только вблизи побережья, но и в значительном от него отдалении (Богданова, 1959б). А в открытой части Черного моря особенно ощутимо прослеживается связь между распределением планктона и общей схемой течений; при этом наблюдалось обратное соотношение между концентрацией в воде фосфатов и биомассой фитопланктона (Кондратьева и Белогорская, 1961).

В заключение остановимся на оценке степени насыщенности глубинных черноморских вод фосфатом кальция. Интерес к этому вопросу возник при сопоставлении фактического и расчетного содержания в глубинных водах минеральных продуктов анаэробного распада органических остатков, падающих на дно Черного моря из верхних его слоев (Скопинцев, 1968). Оказалось, что величины отношений фактического и расчетного содержания $\text{H}_2\text{S}—\text{S} : \text{NH}_4^+—\text{N}$ были довольно близки; в то же время величины отношений фактического и расчетного содержания $\text{H}_2\text{S}—\text{S} : \text{PO}_4^{3-}—\text{P}$ и $\text{NH}_4^+—\text{N} : \text{PO}_4^{3-}—\text{P}$ различались, причем величины отношений фактического содержания этих двух параметров были выше (см. раздел 7.4). В результате создавалось впечатление, что черноморские глубинные воды обеднены фосфатами. Такое же положение было ранее установлено Ричардсом и др. (Richards et al., 1965) на озере-фиорде Нитинет. Эти авторы предположили, что «нехватка» фосфатов в глубинных водах этого фиорда обусловлена выпадением их в осадок в результате пересыщения воды трикальциевым фосфатом. Основанием для такого предположения были результаты изучения условий накопления фосфатов на дне Тихого океана в районе Южной Калифорнии (Dietz et al., 1942).

Как известно, для решения такой задачи необходимо знать: а) ионное произведение (ИП) молярных концентраций соответствующих ионов в исследуемой воде и б) кажущееся произведение растворимости (ПР') трикальциевого фосфата (произведение молярных концентраций тех же ионов при условии насыщенности воды трехкальциевым фосфатом, т. е. при наличии этой соли в твердой фазе). Частное от деления первой величины на вторую и дает представление о степени насыщенности воды. В расчетах обычно исходят из наиболее распространенной простой формы такой труднорастворимой соли, как $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$; известны и более сложные соли, включающие карбонат, фторид и др.

Для вычисления величины ионного произведения, которое записывается формулой $\text{ИП} = [\text{Ca}^{2+}]^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}]^2$, требуются данные по содержанию в исследуемой воде иона кальция и фосфат-иона. Практически концентрацию $[\text{Ca}^{2+}]$ в исследуемых морских

(океанских) водах можно рассчитать по величине отношения $\text{Ca} : \text{Cl} \%$. Концентрацию $[\text{PO}_4^{3-}]$ находят по уравнению (Никольский и Гортиков, 1935)

$$[\text{PO}_4^{3-}] = \frac{\sum \text{PO}_4}{\frac{[\text{H}^+]^3}{K'_1 K'_2 K'_3} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K'_2 K'_3} + \frac{[\text{H}^+]}{K'_3} + 1},$$

где $\sum \text{PO}_4$ — аналитически определенное содержание в воде фосфатов; $[\text{H}^+]$ — концентрация водородных ионов; K'_1 , K'_2 , K'_3 — кажущиеся константы трех ступеней диссоциации фосфорной кислоты.

Для вычисления величины кажущегося произведения растворимости трехкальциевого фосфата необходимо знать или: а) коэффициенты активности обоих ионов применительно к солености исследуемой воды для введения поправок в термодинамическую величину соответствующего произведения растворимости, или: б) зависимость последней величины от ионной силы исследуемой воды.

Для расчета степени насыщенности тихоокеанских вод трикальцийфосфатом (Dietz et al., 1942) были использованы соответствующие уравнения, которые были получены Сендроем и Хастингсом (Sendroy and Hastings, 1926—1927); они приведены в главе 9. Оказалось, что в глубинных водах Тихого океана в районе Южной Калифорнии степень насыщения фосфат-ионом составляла около 290%. Авторы считают эту величину приближенной, так как: а) исходные значения констант диссоциации фосфорной кислоты и PR' даны для 38°С и б) не было учтено влияние фторидов и карбонатов на растворимость трехкальциевого фосфата. Эти оговорки частично относятся и ко всем последующим расчетам.

Аналогично проведенный расчет для воды озера-фиорда Нитинет (Richards et al., 1965) после приведения соответствующих уравнений к 10°С (см. главу 9) также показал, что и в данном случае глубинные воды пересыщены фосфатом.

Согласно проведенному расчету с применением тех же уравнений, глубинные воды Черного моря также оказались пересыщенными по фосфатам (Скопинцев, 1968).

Этот расчет был повторен после того, как были опубликованы результаты экспериментального определения кажущихся констант диссоциации фосфорной кислоты в искусственной морской воде (Kester and Pytkowicz, 1967). Новые значения констант диссоциации фосфорной кислоты были использованы этими авторами для расчета насыщенности фосфатом кальция вод двух районов Тихого океана (Pytkowicz and Kester, 1967). В результате возросшего расчетного содержания $[\text{PO}_4^{3-}]$ увеличилась ве-

личина ионного произведения; введение поправок в величину кажущегося произведения растворимости, учитывающих количества находящихся в свободном состоянии PO_4^{3-} (0,4%) и Ca^{2+} (84%), в свою очередь обусловило значительное увеличение величин кажущегося произведения растворимости $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, принятого также для 38°C . В этом случае расчет показал, что вода в изученном районе Тихого океана недосыщена трифосфатом кальция.

Для соответствующего расчета применительно к Черному морю предварительно были заново вычислены кажущиеся константы диссоциации фосфорной кислоты (см. главу 9). Если значения K'_1 и K'_2 мало отличались от ранее использованных, то новая величина K'_3 была более чем на порядок выше прежней. В результате повышения расчетной концентрации $[\text{PO}_4^{3-}]$ с $2,4 \times 10^{-9}$ до $3,3 \cdot 10^{-8}$ моль/л значительно возросла величина ионного произведения — с $2,2 \cdot 10^{-24}$ до $4,4 \cdot 10^{-22}$. В ранее рассчитанную величину кажущегося произведения растворимости $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, равную $0,68 \cdot 10^{-25}$, внесены поправки на образующиеся ионные пары и комплексы с обоими ионами. Исходя из почти вдвое меньшей хлорности глубинной черноморской воды по сравнению с океанской, было принято, что в воде Черного моря содержание свободного иона кальция составляет около 90% и свободного фосфат-иона около 1%.

В таком случае новое значение кажущегося произведения растворимости трикальцийфосфата составляет

$$\text{ПР}' = \frac{0,68 \cdot 10^{-25}}{(0,9)^3 \cdot (0,01)^2} = 0,93 \cdot 10^{-21},$$

что намного выше величины $\text{ПР}'$, рассчитанной ранее.

Согласно новому расчету (Скопинцев, 1972в), черноморская вода на глубине 1500 м, так же как и тихоокеанская, недосыщена фосфат-ионом; степень насыщения ее близка к 70%.

Таким образом, предположение о том, что «нехватка» фосфатов в глубинных водах Черного моря (о чем говорилось выше) обусловлена частичным выпадением из воды трехкальциевого фосфата, не подтвердилось. Характерно, что, как показал расчет, аналогичная «нехватка» фосфатов имела место в опыте по анаэробному разложению органического вещества фитопланктона (Скопинцев, Любимова, Тимофеева, 1964). В этом опыте за периоды времени от 220-го до 60-го дня и от 1935-го до 60-го дня величины отношений разниц (Δ): содержания S сероводорода к N аммонийному равнялись 3,04 : 1 и 3,10 : 1, содержания S сероводорода к P фосфатов 104 : 1 и 116 : 1 и N : P равнялись 31 : 1 и 37 : 1. И в данном случае величины тех отношений, где участвует P фосфатов, вычисленные по фактическим данным, сильно

отличаются от таковых, вычисленных по расчетным данным (см. раздел 7.4 и табл. 42). В то же время в аэробном опыте с тем же планктоном величина отношений Δ содержания суммы минерального азота к Р фосфатов (17:1) практически совпадает с таковой, вычисленной по расчетным данным. Возможность того, что в анаэробных условиях происходит восстановление фосфатов, как это наблюдалось К. И. Рудаковым (1926, 1928) в опыте с почвенными бактериями на питательной среде, содержащей маннит и фосфаты или специфические фосфорорганические соединения, еще не подтверждена (см. раздел 6.4).

В заключение приведем расчетное содержание в воде Черного моря на глубине 1500 м недиссоциированной фосфорной кислоты и ее ионов. На этой глубине средняя соленость воды равна 22,29‰, pH=7,72, содержание фосфатов 236 мкг/л ($7,6 \times 10^{-6}$ моль/л). Такой расчет производится по следующим формулам (Sendroy and Hastings, 1926—1927):

$$[\text{H}_3\text{PO}_4] = \frac{[\text{H}^+]^3 [\text{PO}_4^{3-}]}{K'_1 K'_2 K'_3};$$

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{PO}_4^{3-}]}{K'_2 K'_3};$$

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = \frac{[\text{H}^+] [\text{PO}_4^{3-}]}{K'_3};$$

формула расчета $[\text{PO}_4^{3-}]$ приведена выше.

Результаты расчета в моль/л и в процентах от суммы $\text{PO}_4^{3-} + \text{P}$ (в скобках) таковы: $\text{H}_3\text{PO}_4 = 0,38 \cdot 10^{-12}$ ($0,5 \cdot 10^{-5}\%$); $\text{H}_2\text{PO}_4^- = 0,32 \cdot 10^{-6}$ (4,2%); $\text{HPO}_4^{2-} = 0,72 \cdot 10^{-5}$ (95%); $\text{PO}_4^{3-} = 0,33 \times 10^{-7}$ (0,5%).

20.3. Силикаты

Опубликованные данные по содержанию силикатов в воде Черного моря были получены по методу Диэнер—Ванденбулька. В качестве стандартного раствора в первых определениях (табл. 114 и 115) использован раствор пикриновой кислоты, и поправочная поправка не вводилась; в последующем стандартом служил раствор силиката натрия, и поправку вводили, когда раствор был приготовлен на дистиллированной воде.

По М. А. Добржанской (1948), проводившей работы в восточной части Черного моря осенью, содержание силикатов в его водах было довольно высокое по сравнению с океаном. Наименьшая их концентрация наблюдалась в слое 10—25 м от поверх-

ности, где сосредоточена основная масса диатомовых водорослей. С глубиной концентрация кремния возрастает, как это имеет место и в океане. Увеличение содержания кремния с глубиной в Черном море особенно отчетливо проявляется в возрастании величин отношения кремния к солености ($Si : S^{\text{‰}}$): это отношение увеличивается в 4—6 раз по сравнению с данными, полученными для поверхностного слоя (табл. 114). В толще вод от 500 до 1750 м крайние величины колеблются мало.

Таблица 114

Содержание силикатов в воде восточной половины Черного моря в сентябре 1946 г. (в mgSi/l); данные по 4 станциям, без солевой поправки

Глубина, м	Si	Si : $S^{\text{‰}}$	Глубина, м	Si	Si : $S^{\text{‰}}$
0	1,07 (0,89—1,32)	0,054	500	3,84 (3,57—4,00)	0,175
25	1,08 (0,88—1,60)	0,050	1000	4,46 (4,24—4,54)	0,202
50	1,24 (0,83—1,83)	0,065	1250	4,82 (4,69—5,00)	0,216
100	1,62 (1,25—2,34)	0,080	1500	5,17 (5,00—5,26)	0,230
150	1,92 (1,36—2,50)	0,092	1750	5,56 (5,55—5,56)	0,243
200	2,22 (1,70—2,88)	0,104	2000	6,75 (5,89—7,69)	0,333
300	3,24 (2,86—3,79)	0,150			

Примечание. Цифры в скобках — крайние величины, без скобок — средние величины.

Посезонные исследования, проведенные в прибрежной части Черного моря, не обнаружили заметных изменений содержания кремния в верхних слоях, очевидно кремний (в противоположность фосфору) не лимитирует развитие планктона и в открытой части моря.

В Черноморской научно-промысловой экспедиции (Дацко, 1954) кремний был определен в 11 рейсах в разные сезоны (табл. 115).

Таблица 115

Среднее содержание силикатов в воде Черного моря в 1948—1950 гг. (в mgSi/m^3) без солевой поправки

Глубина, м	Число определений	Силикаты	Глубина, м	Число определений	Силикаты
0	104	938	75	75	1326
10	100	1006	100	71	1625
25	108	1086	200	58	2682
50	91	1170	300	36	3161

Результаты определения силикатов, выполненного Азовско-Черноморским научно-исследовательским институтом морского рыбного хозяйства и океанографии по всей вертикали (Бруевич, 1953; Гололобов, 1955), приведены в табл. 116.

Таблица 116

Содержание силикатов в воде Черного моря в 1948 и 1949 гг.
(в мгSi/м³); солевая поправка введена

Глубина, м	Западная половина моря, апрель 1949 г., 4 станции	Восточная половина моря, сентябрь 1948 г., 3 станции
0	1097 (970—1300)	2055 (1863—2370)
25	1230 (1135—1455)	1560 (985—1930)
50	1405 (1145—1535)	1848 (1450—2080)
100	2280	2338 (1840—2480)
150	2967 (2800—3330)	2943 (2690—3100)
200	3215 (3045—3590)	3380 (2900—3755)
300	3475 (3345—3735)	4323 (3775—4895)
500	4672 (3940—5260)	5160 (4500—5520)
750	5545 (4735—6085)	
1000	5905 (5120—6900)	6063 (5410—7100)
1500	6400 (6085—7135)	7666 (7100—8100)
2000	7490 (7250—7700)	9188 (7890—10100)

Примечание. Среднее содержание силикатов в слое 150—2000 м равнялось: в восточной части —6465 мгSi/м³, в западной части моря —5715 мгSi/м³.

В табл. 117 приведены средние и крайние данные, вычисленные по всем вышеприведенным результатам определения силикатов; все они даны с солевой поправкой, вычисленной по С. В. Бруевичу и Л. К. Блинову (1933); для воды соленостью 18; 20 и 22‰ она равна 1,35, 1,39 и 1,42 соответственно.

С. В. Бруевич (1962) полагает, что в случае применения стандартного раствора, приготовленного из силиката натрия, полу-

Таблица 117

Среднее содержание силикатов в воде Черного моря, вычисленное по всем данным (в мгSi/м³); солевая поправка введена

Глубина, м	Силикаты	Глубина, м	Силикаты
0	1467 (1097—2055)	500	5094 (4672—5450)
25	1433 (1230—1560)	1000	6123 (5905—6400)
50	1691 (1405—1848)	1250	6900
100	2282 (2250—2338)	1500	7100 (6400—7666)
150	2863 (2680—2967)	1750	7950
200	3371 (3120—3760)	2000	8300 (7490—9188)
300	4224 (3473—4600)		

ченного из горного хрусталя, истинное содержание в воде кремния в области наибольших глубин Черного моря в среднем равно около 8 мгSi/л. Приведенное в табл. 117 среднее содержание силикатов на 1500 и 2000 м близко к этой величине.

Указанные выше закономерности вертикального распределения силикатов в воде Черного моря и значительно большие его концентрации по сравнению с водами океана прослеживаются и по этим средним данным. Содержание силикатов в воде Атлантического и других океанов значительно меньше (Armstrong, 1965a) (приведенные ниже данные сняты с графиков их вертикального распределения): в северной части Атлантики на 2000 м — около 500 мгSi/м³, на глубине 6000 м — около 1300 мгSi/м³; в южной части этого океана на глубине 2000 м около 3000 мгSi/м³; в северной части Индийского и Тихого океанов на глубине 2000 м — несколько больше 4000 мгSi/м³, а в южной части на 2000 м соответственно — несколько меньше 2000 мгSi/м³ и около 3500 мгSi/м³; на глубине около 4500 м — около 3000 и 4000 мгSi/м³. Большее содержание силикатов в воде Черного моря, очевидно, обусловлено относительно большим участием вод речного стока в формировании его вод по сравнению с океаном.

20.4. Вертикальное распределение биогенных элементов и величины отношений их концентраций

На рис. 55 приведено вертикальное распределение в воде Черного моря биогенных элементов, т. е. неконсервативных в биохимическом отношении соединений, и хлорности — консервативного параметра. Наибольшее абсолютное изменение концентрации от 2000 м до поверхности свойственно фосфатам и наименьшее — силикатам; минеральные соединения азота занимают среднее положение. Для фосфатов (в отличие от нитратов и силикатов) характерно лишь весьма небольшое возрастание концентрации от 750 до 2000 м. Здесь, очевидно, проявляется та «нехватка» фосфатов, о причине которой говорилось выше (разделы 7.4 и 20.2). Убыль в поверхностном слое обусловлена преобладанием потребления этих элементов в слое фотосинтеза над их регенерацией. Принципиально ход кривых распределения биогенных элементов соответствует кривой хлорности; это свидетельствует об общности механизма их распространения по вертикали от дна, где находится их основной «резерв». Этим общим механизмом является вертикальное перемещение вод, в частности, обусловленное турбулентной диффузией (см. главу 4).

Однако для суммы минеральных соединений азота характерно отклонение хода кривой на участке от 500 до 100 м: здесь отмечается значительная убыль их концентрации. Основной

причиной этого, по-видимому, надо считать процесс денитрификации, в котором нитраты при отсутствии кислорода восстанавливаются до молекулярного азота (Водяницкий, 1954; Сорокин, 1965). Необходимой предпосылкой для этого является образова-

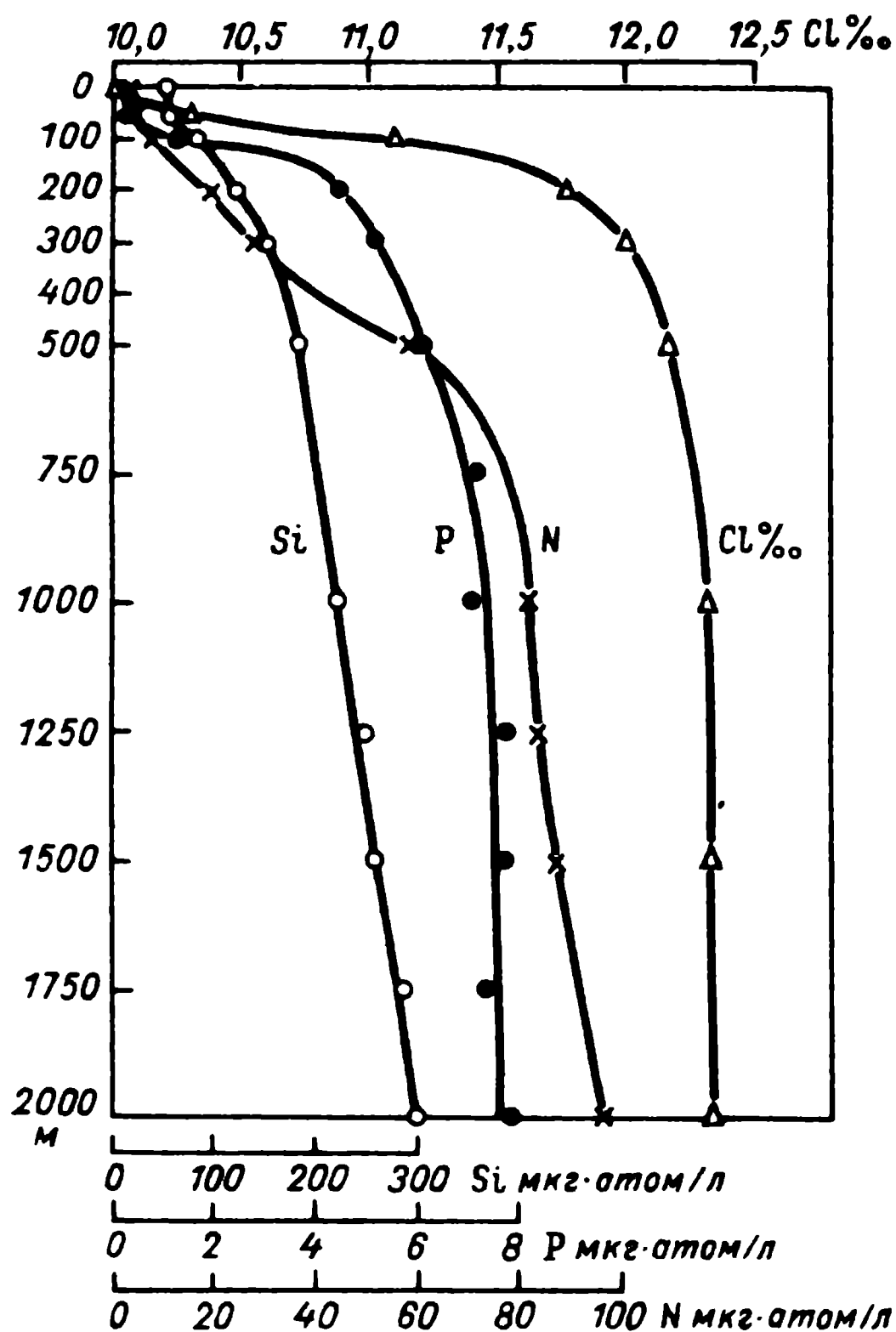


Рис. 55. Вертикальное распределение биогенных элементов и хлорности в воде Черного моря по средним данным.

ние нитратов в нижней части кислородного слоя за счет окисления поступающих в этот слой аммиачных соединений из ниже- и вышележащих слоев. И в этом случае важным моментом является гидродинамический фактор, определяющий перенос всех химических компонентов в этом слое, т. е. аммиачных соединений азота, нитритов, нитратов, молекулярного азота, а также органического вещества и восстановленных соединений серы, обеспечивающих возможность денитрификационного процесса. Происходящая при этом потеря азота (вследствие образования газообразного азота) имеет важное значение в балансе этого элемента в море. Естественно полагать, что в настоящее время в Черном море существует динамическое равновесие между ежегодным образова-

нием биогенных элементов (в результате минерализации органического вещества) и их поступлением в море с речными и атмосферными водами, с одной стороны, и их убылью, обусловленной главным образом потреблением фитопланктоном.

Приведенные в табл. 118 величины отношений суммы минеральных соединений азота к минеральному фосфору, минимальные значения которых наблюдаются в слое от 100 до 300 м, подтверждают вероятность высказанных соображений о протекающей в этом слое денитрификации. Это обстоятельство также является особенностью вод Черного моря. Практически такие же величины этих отношений приведены М. А. Добржанской (1960).

Таблица 118

Величины отношений суммы минеральных соединений азота к фосфору фосфатов в воде Черного моря
(в атомном выражении)

Глубина, м	Минеральные соединения, мкг-атом/л		N : P		Глубина, м	Минеральные соединения, мкг-атом/л		N : P
	N	P				N	P	
0—10	3,6	0,2	18		750		7,1	
50	4,3	0,4	10		1000	81,5	7,0	11,6
100	7,6	1,3	5,9		1250	83,0	7,7	10,7
200	19,3	4,4	4,4		1500	87,0	7,7	11,3
300	27,7	5,1	5,4		1750		7,3	
500	58,3	6,0	9,7		2000	96	7,8	12,3

Малые величины отношений (в атомном выражении) азота нитратов к фосфору фосфатов установлены для поверхностных вод ряда участков океана. Так, у берегов Новой Англии в поверхностных водах на шельфе отношение N : P колебалось от 10 : 1 до нуля, когда нитраты в вегетационный период были полностью потреблены (Ketchum et al., 1958). В таких случаях обычно наблюдается пониженная продукция фитопланктона (Redfield et al., 1963). В глубинных водах этого района (около 200 м) величина указанного отношения была около 12,5; не отмечалось ее сезонных колебаний. В проливе Лонг-Айленд отношение минерального азота к фосфору варьировало от 0 до 8 (Redfield et al., 1963). Наибольшая величина отношения N : P в Черном море на 2000 м, равная 12,3 и частично обусловленная «нехваткой» фосфатов в глубинных водах (см. раздел 7.4), близка к соответствующим величинам в открытом океане (Armstrong, 1965b). Малые величины отношения N : P, достигающие до 1, наблюдаются в воде впадин Балтийского моря, в слое от 100 до

200 м при наличии в воде сероводорода; при наступлении аэробной обстановки величина этого отношения возрастает (Fonselius, 1975). Для объяснения столь малой величины отношения $N:P$ им высказаны следующие соображения: а) большая скорость минерализации фосфорсодержащих органических соединений; б) переход фосфатов из донных отложений и в) убыль нитратов вследствие денитрификации в анаэробных условиях.

Согласно исследованиям А. К. Юрковского (1972, 1974), в аэробной зоне Балтийского моря фосфаты сорбируются агрегатами железогуматного комплекса, которые и осаждаются на дно впадин. Эти агрегаты образуются вследствие коагуляции гумусовых соединений речного стока солями морской воды в слое галоклина. В сероводородной зоне в придонном слое воды и в донных отложениях окисное железо восстанавливается до закисного, что, по-видимому, приводит к обмену между HS^- и PO_4^{3-} с освобождением последнего.

Глава 21

СРЕДНЕЕ ВРЕМЯ ПРЕБЫВАНИЯ НЕКОТОРЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ВОДЕ ЧЕРНОГО МОРЯ

Исходя из представления об установившемся в Черном море динамическом равновесии водной и солевой систем, можно, как это сделано для океана (Виноградов, 1967; Goldberg, 1965), рассчитать среднее приближенное время пребывания (residence time) в его воде отдельных химических элементов и соединений (компонентов химического состава).

Для этого надо знать общее содержание в морской воде данного элемента, входящего в состав определенных соединений, и общее ежегодное поступление его в море. Частное от деления первого на второе даст среднее время его пребывания в воде. В этом случае исходят из того, что при установившемся динамическом равновесии ежегодное поступление в водоем определенного количества всякого элемента сопровождается переходом эквивалентного его количества в донные отложения. Таким образом мы получаем представление о времени пребывания элемента в воде до его перехода в донные отложения.

В расчетах среднего времени пребывания главных компонентов солевого состава воды Черного моря (Скопинцев, 1973а) в основном использованы данные, полученные в Морском гидрофизическом институте АН СССР (см. раздел 15.2). Данные по речному стоку и обмену через Керченский пролив вычислены по

соответствующим опубликованным материалам (Алекин и Бражникова, 1964; Алмазов, 1962; Цурикова и Шульгина, 1964).

Ввиду значительной неоднородности концентраций химических соединений по вертикали Черного моря для указанных расчетов необходимо иметь данные по их среднему содержанию во всем объеме воды моря. Для этого, исходя из их средней концентрации (в г/кг) в слое воды на отдельных возрастающих глубинах моря (см. раздел 15.2), вычислено (после приведения концентрации в кг/м³) их среднее содержание в столбе воды под 1 м². Принятая толщина слоев: 50 м на глубине от 0 до 200 м, 100 м — от 200 до 300 м, 200 м — от 300 до 500 м, 500 м — от 500 до 2000 м; толщина последнего слоя равнялась 200 м. В результате было получено суммарное содержание каждого из компонентов в воде, заключенной под 1 м² во всем столбе от 0 до 2200 м (табл. 119). Отсюда было вычислено среднее содержание в 1 м³ воды и общее содержание каждого изучаемого компонента во всем море (табл. 121). При этом было принято по В. П. Гончарову и др. (1965), что общий объем воды Черного моря равен $5,47 \cdot 10^5$ км³, а в толще с глубинами ≥ 200 м он равен $4,8 \cdot 10^5$ км³. При всех расчетах сумма галоидов в морской воде вычислена так, как это принято при расчете хлорности воды.

Таблица 119

Содержание изучаемых компонентов в каждом слое и во всем столбе воды Черного моря (в кг/м²)

Глубина, м	Cl ⁻ + Br ⁻	Mg ²⁺	Ca ²⁺	SO ₄ ²⁻	H ₂ S	HCO ₃ ⁻
0 } 50 } 100 } 150 } 200 } 300 } 500 } 750 } 1000 } 1250 } 1500 } 1750 } 2000 } 2200 }	516,4 544,3 575,9 593,2 1203,2 2458,0 6224,0 6265,0 6272,0 2510,0	35,8 37,6 39,6 40,5 82,3 167,6 424,1 426,3 426,2 170,5	12,8 13,3 13,8 14,1 28,5 57,6 146,1 147,0 117,0 58,4	73,3 76,7 81,1 83,5 169,3 341,6 859,4 860,9 858,0 342,0	 0,025 0,159 0,736 3,375 4,510 4,790 1,920	9,97 10,0 10,1 10,3 21,0 43,8 117,7 122,0 123,2 49,5
Содержание в столбе воды	$27,15 \cdot 10^3$	1851	639	3746	15,515	519

Для проверки был проведен дополнительный расчет, который должен лучше учесть различие объемов воды в отдельных слоях моря и различие концентраций компонентов по его вертикали.

Таблица 120

Содержание изучаемых компонентов в объеме воды каждого слоя
и во всем море

Слой воды, м	$(\text{Cl}^- + \text{Br}^-) \times 10^9 \text{ т}$	$\text{Mg}^{2+} \cdot 10^9 \text{ т}$	$\text{Ca}^{2+} \cdot 10^9 \text{ т}$	$\text{SO}_4^{2-} \cdot 10^9 \text{ т}$	$\text{H}_2\text{S} \cdot 10^9 \text{ т}$	$\text{HCO}_3^- \times 10^9 \text{ т}$
от 0 до 100	397	27,5	9,81	56,3		7,49
от 100 до 200	369	25,3	8,85	52,0	0,17*	6,48
от 200 до 500	1110	75,5	26,2	154,6	2,68	19,6
от 500 до 1000	1773	120,9	41,8	244,9	9,82	33,6
от 1000 до 1500	1610	109,8	38,0	221,6	11,86	31,5
от 1500 до 2000	1250	84,7	29,4	170,6	9,77	24,5
от 2000 до 2200	212	14,4	4,93	28,9	1,65	4,20
Суммарное содержание во всем море	6721	458	159	929	36,00	127

* В слое от 150 до 200 м.

В этом случае найденная средняя концентрация компонента в отдельных слоях моря (см. раздел 15.2) была помножена на объем воды, заключенной в этом слое; последняя вычислена по В. Г. Гончарову и др. (1965). Полученные данные по отдельным слоям и по суммарному содержанию компонентов во всем море приведены в табл. 120.

Таблица 121

Расчет времени пребывания некоторых элементов в воде Черного моря

	$\text{Cl}^- + \text{Br}^-$	Mg^{2+}	Ca^{2+}	SO_4^{2-}	H_2S	HCO_3^-
Среднее содержание в 1 м ³ , кг	12,34	0,8413	0,2903	1,7026	$7,56 \cdot 10^{-3}$	0,2357
Общее содержание изучаемых компонентов во всем объеме воды моря, 10 ⁹ т*	6750	460	159	931	3,63	129
Ежегодное поступление изучаемых компонентов в Черное море, 10 ⁶ т	3779	256	100	543	3,68	89
Время пребывания изучаемых компонентов в воде Черного моря, в годах	1780	1800	1590	1720	≈ 1000	1450

* Сероводород рассчитан на объем воды сероводородной зоны.

Как видим из сравнения табл. 120 и 121, результат первого расчета практически не отличается от второго.

В табл. 121 сведены суммарные данные ежегодного поступления изучаемых компонентов в Черное море с водами рек и водами Мраморного и Азовского морей. Поступление H_2S вычислено по средней величине его ежегодного образования на дне моря с глубинами ≥ 200 м, площадью, равной $3,07 \cdot 10^5$ км². Ежегодная средняя продукция H_2S , установленная Дюзером (Deuser, 1971) на основании выполненных Ю. И. Сорокиным (1962в) измерений интенсивности сульфатредукции на дне Черного моря, составляет 12 г H_2S /м².

В последней строке табл. 121 приведены вычисленные величины времени пребывания каждого компонента в воде Черного моря.

Как следует из табл. 121, наиболее продолжительное время пребывания характерно для таких консервативных элементов, как галогены и магний. Несколько меньше это время для SO_4^{2-} ; что, очевидно, обусловлено уменьшением его содержания в воде Черного моря вследствие сульфатредукции. Заметно меньше время пребывания кальция и HCO_3^- , уменьшение, по-видимому, является следствием образования хемогенным и биогенным путем CaCO_3 на небольших глубинах. Однако убыль этих ионов в воде моря, очевидно, частично компенсируется растворением в глубинных водах моря карбоната кальция взвешенных частиц (Скопинцев, Губин и др., 1958; Скопинцев, 1972б).

Для сероводорода, являющегося самым подвижным из всех растворенных компонентов, характерно самое малое время пребывания в море. Согласно Дюзеру (Deuser, 1971), время пребывания H_2S в воде Черного моря также равно около тысячи лет.

Для расчета времени пребывания марганца использованы данные, приведенные в разделе 19.1. Если исходить из среднего содержания общего (в основном растворенного) марганца во всем столбе воды сероводородной зоны глубоководной части моря, равного 510 г/м² (табл. 92), или около 270 мкг/л, то во всем объеме воды этой зоны ($\approx 4,8 \cdot 10^5$ км³) это составит около $1,3 \cdot 10^8$ т марганца. При расчете содержания марганца в отдельных слоях (что позволяет учесть различие его концентрации по вертикали) среднее его содержание во всем море равно около $1,4 \cdot 10^8$ г, что близко к вышеприведенной величине. Если принимать, что ежегодное поступление растворенного и взвешенного легкорастворимого марганца равно $7,5 \cdot 10^4$ т, то время его пребывания в море составит около 1700 лет. Практически такая же величина была получена нами с Т. П. Поповой (1963).

При расчете по другому варианту, в котором исходим из содержания растворенного марганца под 1 м² (510 г) и ежегодного

его поступления в расчете на 1 м² поверхности моря (180 мг), время его пребывания в море ≈ 2800 лет. По расчету Спенсера и Брюэра (Spencer, Brewer, 1971), это составляет 2870 лет.

Такое различие времени пребывания марганца, вычисленного по двум вариантам, обусловлено тем, что расчет по первому варианту проводился на все море с глубинами ≥ 200 м, а по второму — только для глубоководной его части. Примерно такое же расхождение получено при расчете времени пребывания в воде Черного моря по этим двум вариантам: галогенов, магния, кальция, SO_4^{2-} , H_2S и HCO_3^- .

Согласно расчету по общему содержанию урана во всем объеме моря и в поступающих его водах, время его пребывания в Черном море составляло около $4 \cdot 10^3$ лет (Батурин и Коченов, 1969; Николаев, Лазарев, Корн и др., 1966; Скопинцев и Попова, 1967).

Здесь следует отметить, что вычисленные величины времени пребывания изученных компонентов характеризуют только их поведение в воде Черного моря. Вертикальное же распределение компонентов зависит от вертикального водообмена, скорости которого в Черном море порядка 10^{-4} см/с и выше (см. главу 4).

В воде океанов хлор, магний, SO_4^{2-} имеют максимально продолжительное время пребывания: 10^7 — 10^8 лет; ионы кальция и урана имеют среднее время пребывания, 10^5 — 10^6 лет и марганца — $7,8 \cdot 10^3$ лет (Виноградов, 1967). Таким образом, время пребывания в воде Черного моря хлора, магния и SO_4^{2-} примерно на 5—4 порядка, кальция — на 3 порядка и урана — на 2 порядка меньше, нежели в океане; а для марганца, дающего наименее растворимые соединения, время близко. В этом случае практически не сказывается большое различие величин отношения объема вод речного стока к объему морских вод в океане и в Черном море.

Среднее время пребывания органического вещества в воде моря, рассчитанного по органическому углероду, определяется следующим образом. Исходя из среднего содержания органического углерода в воде Черного моря ($3,1$ гС/м³) и общего объема воды в море, равного $5,47 \cdot 10^5$ км³, имеем общее содержание органического углерода $17 \cdot 10^{14}$ г. По данным табл. 44 ежегодное суммарное поступление водного гумуса в море составляет $6,1 \cdot 10^{12}$ гС. Отсюда среднее время пребывания стойкого органического вещества в воде Черного моря около 300 лет; в Мировом океане оно около 1500 лет (Скопинцев, 1971а). Такое различие в значительной степени обусловлено разницей в ежегодном поступлении водного гумуса планктонного и терригенного происхождения: в Черном море оно составляет около $0,01$ гС/м³ и в океане около $0,0014$ гС/м³ (Скопинцев, Тимофеева, Дани-

ленко, 1970). Если среднее содержание растворенного органического углерода в воде Черного моря действительно больше 3 мг/л, то время его пребывания в этом море будет больше 300 лет.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотренный здесь материал, в основном отечественный, позволяет получить представление о закономерностях содержания и распределения значительного числа составляющих химического состава вод открытой части Черного моря. Однако необходимо продолжать сбор соответствующих данных, особенно для тех районов моря и для тех сезонов, где этих данных еще недостаточно. Особое внимание следует уделить химии глубинных вод, придонного слоя, а также его взаимодействию с водами донных отложений — все это еще почти не исследовано.

Выполненные расчеты формирования тех компонентов химического состава, относительная концентрация которых отличается от таковой в воде океанов, дают среднюю приближенно-количественную оценку интенсивности процессов, обуславливающих указанную специфику вод Черного моря. Хотя среднее содержание сероводорода в толще вод этого моря относительно невелико — в среднем оно составляет в расчете на серу несколько более 1% серы сульфатов ($14,5 \text{ кгH}_2\text{S—S/м}^2$ и $1428 \text{ кгSO}_4\text{—S/м}^2$), но уже при таком соотношении отклонение химического состава вод Черного моря от такового в океанах значительно. Это относится и к составу газов, и к содержанию в воде (и на дне) органического вещества, ряда главных ионов и микроэлементов, а также к биогенным элементам и окислительно-восстановительному потенциалу.

Увеличение содержания в Черном море органического вещества, например, вследствие возрастания биологической продуктивности или в результате большего поступления вод, содержащих малостойкие органические соединения, будет приводить к еще большему изменению химического состава вод моря. В этом случае, возможно, поднимется и «граница жизни» в море.

Анализ химических данных, особенно по вертикальному распределению в толще вод моря, позволяет говорить (в согласии с результатами гидрологических исследований) о наличии непрерывного и достаточно активного перемещения вод по всей вертикали Черного моря. Исследования показали, что интенсивность этого процесса различна в разных районах моря и она меняется в зависимости от сезона. Естественно, что этот фактор играет большую роль в распределении, а в ряде случаев и

в последующей трансформации особо подвижных компонентов химического состава вод Черного моря.

Безусловно, необходимы дальнейшие многосторонние и углубленные исследования химии вод Черного моря, проводимые в комплексе с другими дисциплинами.

Хотелось бы надеяться, что эта книга будет стимулировать проведение таких работ.

Со своей стороны автор будет благодарен за все присланные критические и дополняющие замечания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Айзатуллин Т. А. и Скопинцев Б. А.
1974. Изучение скорости окисления сероводорода в воде Черного моря.— «Океанология», т. 14, вып. 3.
- Алекин О. А.
1966. Химия океана. Л., Гидрометеониздат.
1967. О значении ионного стока рек для океана.— «Океанология», т. 7, вып. 4.
1970. Основы гидрохимии. Л., Гидрометеониздат.
- Алекин О. А. и Бражникова Л. В.
1964. Сток растворенных веществ с территории СССР. М., «Наука».
- Алекин О. А., Морачевский Д. Е.
1972. О насыщенности воды Средиземного моря карбонатом кальция.— «ДАН СССР», т. 206, № 5.
- Алекин О. А. и Моричева Н. П.
1966. К вопросу о ненасыщенности воды Черного моря карбонатом кальция.— «ДАН СССР», т. 167, № 2.
1970. Расчет насыщенности карбонатом кальция вод Черного моря.— «Труды ЛГМИ», т. 32.
- Алексеев Л. М.
1967. Распределение сероводорода на разрезе м. Херсонес — Босфор в Черном море.— «Сб. работ Бассейновой гидромет. обсерватории Черного и Азовского морей», вып. 5.
- Алмазов А. М.
1962. Гидрохимия устьевых областей рек. Изд-во АН УССР.
- Алферова Л. А. и Титова Г. А.
1969. Изучение скорости и механизма окисления сероводорода, гидро-сульфидов и сульфидов натрия, железа и меди в водных растворах кислородом воздуха.— «Журн. прикладной химии», т. 42, № 1.
- Андрусов Н. И.
1890. Предварительный отчет об участии в Черноморской глубоководной экспедиции 1890 г.— «Изв. Русского географ. о-ва», т. 26, № 5.
- Андрющенко А. А., Беляев В. И., Охотников И. Н.
1973. О расчете течений Черного моря, возникающих под влиянием случайного поля ветра.— «ДАН СССР», т. 213, № 6.
- Архангельский А. Д. и Страхов Н. М.
1938. Геологическое строение и история развития Черного моря. М.—Л., Изд-во АН СССР.
- Бабков А. И.
1965. О причинах возникновения сглаженных полос и пятен на поверхности моря.— «Океанология», т. 5, вып. 2.
- Балашов А. И., Зайцев Ю. П., Коган Г. М., Михайлов В. И.
1974. К изучению химического состава воды на границе океан — атмосфера.— «Океанология», т. 14, № 5.
- Барышевская Г. И.
1966. Соленость как показатель динамики вод поверхностного 300-метрового слоя Черного моря.— «Сб. работ Бассейновой гидромет. обсерватории Черного и Азовского морей», № 4.
1968. Скорость вертикальных движений воды в Черном море — «Сб. работ бассейновой гидромет. обсерватории Черного и Азовского морей», вып. 6.
- Батурин Г. И.
1968. Соотношение форм миграции урана в водах некоторых рек СССР — «ДАН СССР», т. 178, № 3.

- Батурин Г. Н., Коченов А. В., Ковалева С. А.
1966. Некоторые особенности распределения урана в водах Черного моря.— «ДАН СССР», т. 166, № 3.
- Батурин Г. Н., Коченов А. В.
1969. Миграция урана в реках и время его пребывания в водах Мирового океана, морей и озер.— «Геохимия», № 6.
- Беклемпшев К. В.
1957. Избыточное питание зоопланктона и вопрос об источниках пищи донных животных.— «Тр. Всесоюзного гидробиол. о-ва», т. 8.
- Беляев В. И.
1974. О связи распределения сероводорода в Черном море с вертикальным переносом его вод.— «Океанология», т. 14, вып. 3.
- Беляев В. И., Колесников А. Г., Нелепо Б. А.
1966. Определение интенсивности вертикального переноса в Черном море по его радиоактивной зараженности.— «Сб. докладов, подготовленных ко 2-му Международному океанографическому конгрессу». Киев, «Наукова Думка».
1967. Закономерности распределения радиоактивных загрязнений в океане.— «Физика атмосферы и океана», т. 3, № 10.
- Беляев Л. И.
1966. О распространении и содержании микроэлементов группы тяжелых металлов в черноморской воде (1959—1964 гг.).— «Труды Морского гидрофизического ин-та АН УССР», т. 37.
1969. Ускоренный метод упрощенного определения содержания микроэлементов в поверхностных черноморских водах.— «Труды Морского гидрофизического ин-та АН УССР», т. 42.
1971. К балансу кислорода и сероводорода в водах Черного моря.— «Морские гидрофизические исследования», № 4(54), Севастополь.
- Беляев Л. И., Овсяный Е. И.
1971. О некоторых формах существования микроэлементов в воде Черного моря.— «Морские гидрофизические исследования», № 4(54), Севастополь.
- Бибик В. А.
1964. Особенности динамики вод юго-восточной части Черного моря и распределение океанографических элементов.— «Труды Азово-Черноморского н.-и. ин-та морского рыбного хозяйства и океанографии», № 23.
- Богданов Ю. А. и Лисицын А. П.
1968. Распределение и состав взвешенного органического вещества в водах Тихого океана.— «Океанологические исследования», № 18.
- Богданов Ю. А., Лисицын А. П., Романкевич Е. А.
1971. Органическое вещество взвесей и донных осадков морей и океанов.— В сб.: Органическое вещество современных и ископаемых осадков. М., «Наука».
- Богданова А. К.
1959а. К вопросу о вертикальном распределении кислорода в Черном море.— «Труды Севастопольской биолог. станции АН СССР», т. 11.
- 1959б. Сгонно-нагонная циркуляция и ее роль в обогащении питательными солями поверхностных вод Черного моря.— «Труды Севастопольской биолог. станции АН СССР», т. 11.
- 1959в. Сгонно-нагонные течения в прибрежной полосе у приглубого относительно прямолинейного берега.— «Труды Севастопольской биолог. станции АН СССР», т. 12.

- 1959г. Водообмен через Босфор и его роль в перемешивании вод Черного моря.— «Труды Севастопольской биол. станции АН СССР», т. 12.
1972. Сезонные и межгодовые колебания водообмена через Босфор.— В сб.: Биология моря, № 27. Киев, «Наукова Думка».
- Богоров В. Г.**
1967. Биологическая трансформация и обмен энергии и веществ в океане.— «Океанология», т. 7, № 5.
- Богоявленский А. Н.**
1965. Воспроизводимость результатов и ошибки гидрохимических определений в океанах.— «Труды Ин-та океанологии АН СССР», т. 79.
- Большаков В. С.**
1968. Сравнительная гидрологическая характеристика Черного, Азовского и Каспийского морей.— В сб.: Экологическая биогеография контактных зон моря. Киев, «Наукова Думка».
- Бордовский О. К.**
1960. К химии осадков центральной части Тихого океана.— «Труды Ин-та океанологии АН СССР», т. 42.
1964. К характеристике органического вещества донных отложений Тихого и Индийского океанов.— В сб.: Среда и процессы нефтеобразования. М., «Наука».
- Бордовский О. К., Соколова М. Н., Смирнов Б. А., Ахметьева Е. А., Зазина О. Н.**
1974. К оценке роли донного населения в преобразовании состава органического вещества донных осадков.— «Океанология», т. 14, № 1.
- Боровик-Романова Т. Ф.**
1946. Рубидий в биосфере.— «Труды Биогеохимической лаборатории АН СССР», т. 8.
- Бруевич С. В.**
1937. Гидрохимия Среднего и Южного Каспия. М.—Л., Изд. АН СССР.
1952. Погребенные опресненные воды под современными осадками Черного моря.— «ДАН СССР», т. 84, № 3.
1953. Химия и биологическая продуктивность Черного моря.— «Труды Ин-та океанологии АН СССР», т. 7.
1960. О водном и солевом балансе Черного моря.— «Труды Ин-та океанологии АН СССР», т. 42.
1962. К изучению химической стратификации в придонном слое Черного моря.— «Труды Ин-та океанологии АН СССР», т. 54.
- Бруевич С. В. и Блинов Л. К.**
1933. Определение кремнекислоты в морской воде.— «Бюллетень Гос. океанограф. ин-та», № 14.
- Бруевич С. В. и Деменченко С. К.**
1944. Инструкция по производству химических исследований морской воды М., Изд. Главсевморпути.
- Бруевич С. В. и Шишкина О. В.**
1959. О палеогидрологии Черного моря в позднечетвертичное время.— «ДАН СССР», т. 127, № 3.
- Брусиловский Е. М.**
1892. К вопросу о роли микроорганизмов в образовании лиманной грязи. Отчет о деятельности Одесского бальнеологического о-ва, № 4.
- Брусиловский С. А.**
1963. О миграционных формах элементов в природных водах.— «Гидрохим. материалы», т. 35.
- Ваксман С.**
1937. Гумус М., Сельхозгиз.

Вернадский В. И.

1923. Живое вещество в химии моря. Петроград, Научное химико-техническое изд-во.

1934. Очерки геохимии. М.—Л., Гос. научно-техническое изд-во.

Винберг Г. Г.

1960. Первичная продукция водоемов. Минск, Изд-во АН БССР.

Виноградов А. П.

1938. Геохимия и биохимия.— «Успехи химии», т. 7.

1967. Введение в геохимию океана. М., «Наука».

Виноградов А. П., Гриненко В. А., Устинов В. Н.

1962. Изотопный состав соединений серы в Черном море.— «Геохимия», № 10.

Виноградов М. Е.

1960. Количественное распределение глубоководного планктона в западной и центральной части Тихого океана.— «Труды Ин-та океанологии АН СССР», т. 41.

1968. Вертикальное распределение океанического зоопланктона. М., «Наука».

Виноградова З. А.

1957. Биохимический состав планктона Черного моря.— «ДАН СССР», т. 116, № 4.

1964. Некоторые биохимические аспекты сравнительного изучения планктона Черного, Азовского и Каспийского морей.— «Океанология», т. 4, вып. 2.

Виноградова З. А., Ковбасюк О. С., Кривошей Е. Э., Лисовская В. И., Мазуренко Е. А.

1962. Біохімічний склад та калорійність фіто- та зоопланктону Чорного моря.— «Наукові Зап. Одеської біолог. станції», № 4.

Виноградова З. А., Коган Г. М.

1971. Микроэлементы в планктоне и воде различных районов Черного моря.— В сб.: Биология моря, вып. 22. Киев, «Наукова Думка».

Витюк Д. М.

1965. Некоторые данные о содержании органического углерода в поверхностном слое Эгейского моря.— В сб.: Основные черты геологического строения, гидрологического режима и биологии Средиземного моря. М., «Наука».

1967. Жирнокислотные фракции растворенного органического вещества Черного моря.— В сб.: Динамика вод и вопросы гидрохимии Черного моря. Киев, «Наукова Думка».

1973. Карбонаты во взвешенном веществе Черного и Азовского морей. Материалы Всесоюзного симпозиума по изученности Черного и Средиземного морей, ч. 1, Океанография. Киев, «Наукова Думка».

Витюк Д. М., Добжанская М. А., Супрунов А. Т.

1967. Некоторые данные о растворенном органическом веществе в Черном море.— В сб.: Вопросы биоокеанографии. Киев, «Наукова Думка».

Владимирцев Ю. А.

1961. К вопросу об изучении процессов перемешивания в Черном море.— «Океанология», т. 1, вып. 6.

1962. О придонной конвекции в Черном море.— «Изв. АН СССР, серия геофиз.», № 7.

Водяницкий В. А.

1941. К вопросу о биологической продуктивности Черного моря.— «Труды Зоологического ин-та АН СССР», т. 7, № 2.

1948. Основной водообмен и история формирования солёности Чёрного моря.— «Труды Севастопольской биол. станции АН СССР», т. 6.
1954. О проблеме биологической продуктивности водоемов и, в частности, Чёрного моря.— «Труды Севастопольской биол. станции АН СССР», т. 8.

Войт С. С., Аксенов Д. А., Богородцкий М. М., Синюков В. В., Владимирцев Ю. А.

1961. Некоторые особенности циркуляции вод Чёрного моря и режима Прибосфорского района — «Океанология» т. 1, № 1.

Волков И. И.

1960. Распределение свободного сероводорода в осадках Чёрного моря.— «ДАН СССР», т. 134, № 3.
1961. О закономерностях образования и превращения соединений серы в Чёрном море.— В кн.: Современные осадки морей и океанов. М., Изд. АН СССР.
1962. Состояние сероводорода в воде и осадках Чёрного моря.— «Труды Ин-та океанологии АН СССР», т. 54.
1964. Закономерности образования и химический состав конкреций сульфидов железа в отложениях Чёрного моря.— «Труды Ин-та океанологии АН СССР», т. 67.

Вотинцев К. К.

1948. Наблюдения над регенерацией биогенных элементов при разложении *Epischura B.*— «ДАН СССР», т. 63, № 6.
1953. О скорости регенерации биогенных элементов при разложении отмершей *Melosira B.*— «ДАН СССР», т. 102, № 3.

Георгиев Ю. С.

1972. Об адвективной природе холодного промежуточного слоя Чёрного моря.— В сб.: Биология моря, № 27. Киев, «Наукова Думка».

Гидрометеорологические наблюдения гидрографических экспедиций.

Глубоководные гидрологические наблюдения, 1924—1933, вып. 3—9. Главное гидрографическое управление.

Гидрометеорологический справочник Азовского моря. Л., Гидрометеоиздат, 1962.

Глаголева М. А.

1959. Формы миграции элементов в речных водах.— В кн.: К познанию диагенеза осадков. М., Изд-во АН СССР.
1961. К геохимии осадков Чёрного моря.— В кн.: Современные осадки морей и океанов. М., Изд-во АН СССР.

Глебович Г. А.

1946. Бор в море.— «Труды Биогеохимической лаборатории АН СССР», т. 8.

Головин Ф. И.

1959. Термодинамическая константа первой степени диссоциации сероводородной кислоты. «Гидрохим. материалы», т. 29

Гололобов Я. К.

1949. К познанию возраста современной стадии Чёрного моря — «ДАН СССР», т. 66, № 3
1953. О мощности кислородно-сероводородного слоя в Чёрном море — «Гидрохим. материалы», т. 21.
1955. О биогенных элементах в воде Чёрного моря и причинах изменения некоторых средних гидрохимических величин в трофическом слое водной толщи моря — «Труды Азово-Черноморского н.-и. ин-та морского рыбного хозяйства и океанографии», № 16.

1961. Некоторые черты гидрохимического режима трофического слоя Черного моря.— «Труды Азово-Черноморского н.-и. ин-та морского рыбного хозяйства и океанографии», № 19.
1964. Оценка состояния химической базы биологической продуктивности Черного моря и некоторые особенности ее формирования.— «Труды Азово-Черноморского н.-и. ин-та морского рыбного хозяйства и океанографии», № 23.
- Гололобов Я. К., Новицкий В. П., Ледовской М. С., Конюхова А. М.
1968. Пространственное распределение растворенного кислорода, сероводорода и щелочности в Черном море.— «Труды Азово-Черноморского н.-и. ин-та морского рыбного хозяйства и океанографии», № 27.
- Гончаров В. П., Емельянова Л. П., Михайлов О. В., Цыплев Ю. И.
1965. Площади и объемы Средиземного и Черного морей.— «Океанология», т. 5, вып. 6.
- Горшкова Т. И.
1973. Условия накопления органического вещества в современных осадках морей СССР.— В сб.: Природа органического вещества в современных и ископаемых осадках. М., «Наука».
- Гращенко С. М., Николаев Д. С., Колядин Л. Б., Кузнецов Ю. В., Лазарев К. Ф.
1962. Концентрация радия в водах Черного моря.— «ДАН СССР», т. 132, № 5.
- Грезе В. Н.
1971. Темп воспроизводства кормовой базы планктоноядных рыб Черного моря.— В сб.: Вопросы продукционной, санитарной и технической гидробиологии южных морей. Киев, «Наукова Думка».
- Грезе В. Н., Балдина Э. П., Билева О. К.
1968. Продукция планктонных копепод в неритической зоне Черного моря.— «Океанология», т. 8, № 6.
- Даняльченко П. Т. и Чигирин Н. И.
1926. К вопросу о происхождении сероводорода в Черном море.— «Труды Особой зоол. лаборатории и Севастопольской биол. станции АН СССР», серия 2, № 10.
1927. К методике определения кислорода в присутствии сульфидов.— «Труды Крымского н.-и. ин-та», т. 1, № 2.
- Дацко В. Г.
1939. Органическое вещество в воде некоторых морей.— «ДАН СССР», т. 24, № 3.
1940. К определению органического углерода в морской воде.— «Труды Азово-Черноморского н.-и. ин-та морского рыбного хозяйства и океанографии», № 12, ч. 2.
1951. О вертикальном распределении органического вещества в Черном море.— «ДАН СССР», т. 77, № 6.
1954. Некоторые химические показатели продуктивности Черного моря.— «Труды ВНИРО», т. 28.
1955. К вопросу о колебаниях фосфатов в поверхностных горизонтах Черного моря.— «Гидрохим. материалы», т. 25.
1959. Органическое вещество в водах южных морей. М., Изд. АН СССР.
- Дацко В. Г. и Дацко В. Е.
1950. Метод для определения органического углерода в природных водах.— «ДАН СССР», т. 73, № 2.

Делало Е. Н., Балдина Э. П., Билева О. К.

1965. Сезонные изменения распределения зоопланктона в западной половине Черного моря.— В сб.: Исследования планктона Черного и Азовского морей. Киев, «Наукова Думка».

Дехник Т. В.

1971. Сезонная и многолетняя динамика численности и продукции популяции первичных и вторичных продуцентов.— В сб.: Вопросы продукционной, санитарной и технической гидробиологии южных морей. Киев, «Наукова Думка».

Добржанская М. А.

1930. Щелочность воды Черного моря.— «Изв. АН СССР, Отд. физ.-мат. наук», № 4.
1948. О распределении кремния в Черном море.— «Труды Севастопольской биолог. станции АН СССР», т. 6.
1949. К вопросу о распределении бора в морях.— «Труды Севастопольской биолог. станции АН СССР», т. 7.
1953. «Мутная вода» на глубинах Черного моря.— «Природа», № 12.
- 1954а. К вопросу о продукции фитопланктона в Черном море по данным фотосинтеза.— «Труды Севастопольской биолог. станции АН СССР», т. 8.
- 1954б. О нитратах в Черном море.— «ДАН СССР», т. 99, № 1.
1956. Сезонные и суточные колебания в содержании растворенного органического вещества в Черном море.— «ДАН СССР», т. 111, № 2.
1958. Основные черты распределения и динамики фосфатов в Черном море.— «Труды Севастопольской биолог. станции АН СССР», т. 10.
1959. Характер вертикального распределения кислорода в зависимости от времени года в верхней 100-метровой толще центральной части Черного моря.— «Труды Севастопольской биолог. станции АН СССР», т. 11.
1960. Основные черты гидрохимического режима Черного моря.— «Труды Севастопольской биолог. станции АН СССР», т. 13.
- 1963а. Содержание и распределение нитритов в Черном море.— «Труды Севастопольской биолог. станции АН СССР», т. 16.
- 1963б. Содержание и распределение органического вещества в Черном море (по данным окисляемости).— «Труды Севастопольской биолог. станции АН СССР», т. 16.
- 1967а. Распределение сероводорода в верхних горизонтах сероводородной зоны Черного моря.— В сб.: Гидрофизические и гидрохимические исследования в Черном море. М., «Наука».
- 1967б. Распределение фосфатов на различных глубинах моря.— В сб.: Динамика вод и вопросы гидрохимии Черного моря. Киев, «Наукова Думка».
- 1967в. Закономерности пространственного распределения кислорода на различных глубинах Черного моря.— В сб.: Океанографические исследования Черного моря. Киев, «Наукова Думка».
1972. Биохимическое потребление кислорода (БПК₅) по данным многолетних ежемесячных наблюдений на суточных станциях.— В сб.: Биология моря, № 27.

Добржанская М. А. и Пшенина Т. И.

1958. Некоторые данные о содержании и распределении железа в Черном море.— «ДАН СССР», т. 123, № 5.
1959. Некоторые данные о содержании и распределении растворенного и взвешенного железа в воде Черного моря.— «Труды Севастопольской биолог. станции АН СССР», т. 11.

- Добровольский А. Д.
1933. Динамическая карта восточной части Черного моря.— «Изв. Гидромет. ин-та Черного и Азовского морей», № 1.
- Дроздова Т. В. и Гурский Ю. Н.
1972. Условия сохранности хлорофилла, феофитина и гуминовых веществ в отложениях Черного моря.— «Геохимия», № 3.
- Дроздова Т. В., Коченов А. В., Батурин Г. Н.
1967. Некоторые особенности компонентного состава органического вещества современных морских осадков.— «Геохимия», № 10.
- Егунов М. А.
1895. Серобактерии одесских лиманов.— «Архив биологических наук», т. 3.
1900—1901. Био-анизотропные бассейны.— «Ежегодник по геологии и минералогии России», т. 4, № 3.
- Емельянов Е. М.
1962. Некоторые данные по взвеси Черного и Средиземного морей.— «Океанология», т. 2, вып. 4.
- Еременко В. Я.
1960. Спектрографическое определение микроэлементов (тяжелых металлов) в природной воде. М., Изд. АН СССР.
1969. Спектрографическое определение микроэлементов (тяжелых металлов) в природных водах. Л., Гидрометеониздат.
- Жаворонкина Т. К.
1960. Применение спектрографического метода определения ряда микроэлементов в морской воде.— «Труды Морского гидрофизического ин-та АН СССР», т. 19.
- Жаворонкина Т. К., Скопинцев Б. А., Климов И. Т.
1964. К методике химико-спектрального определения ряда микроэлементов в морской воде.— «Океанология», т. 4, вып. 2.
- Заводнов С. С.
1962. Колориметрическое определение малых количеств сероводорода в минеральных водах.— В кн.: Современные методы анализа природных вод. М., Изд. АН СССР.
1965. Карбонатное и сульфидное равновесие в минеральных водах. Л., Гидрометеониздат.
- Заводнов С. С. и Крюков П. А.
1960. О величине второй константы диссоциации сероводородной кислоты.— «Изв. АН СССР, Отд. хим. наук», № 9.
- Зелинский Н. Д.
1893. О сероводородном брожении в Черном море и одесских лиманах.— «Журн. Русского физ.-хим. о-ва», т. 25, № 5.
- Зенкевич Л. А.
1961. Исследования Мирового океана. М., «Знание».
- Зенкевич Л. А., Барсанова Н. Г., Беляев Г. М.
1960. Количественное распределение донной фауны в абиссали Мирового океана — «ДАН СССР», т. 130, № 1.
- Зубов Н. Н.
1938. Морские воды и льды. М., Гидрометеониздат.
- Иваненков В. П.
1966. Карбонатная система.— В кн.: Химия Тихого океана М., «Наука».
- Иванов К. И.
1950. Изменение коэффициента ослабления света в зависимости от изменения диаметра взвешенных в воде частиц.— «ДАН СССР», т. 74, № 5.

Иванов М. В.

1956. Применение изотопов для изучения интенсивности процесса редукции сульфатов вод в озере Беловодь.— «Микробиология», т. 25, № 3.

1957. Роль микроорганизмов в образовании отложений серы и сероводородных источниках Сергиевских минеральных вод.— «Микробиология», т. 26, № 3.

Игнатов Б. Ф.

1967. Биологическая продуктивность водоемов и ее роль в накоплении нефтематеринских осадков. Саратов, Изд. Саратовского ун-та.

Исаченко Б. Л.

1951а. Исследования над бактериями Северного Ледовитого океана. 1914.— «Избр. труды Б. Л. Исаченко», т. 1. М.—Л., Изд. АН СССР.

1951б. Характеристика бактериологических процессов в Черном и Азовском морях. 1929.— «Избр. труды Б. Л. Исаченко», т. 1. М.—Л., Изд. АН СССР.

Исаченко Б. Л., Егорова А. А.

1951. О бактериальной пластинке в Черном море. 1939.— «Избр. труды Б. Л. Исаченко», т. 1. М.—Л., Изд. АН СССР.

Карпов И. К., Кашин С. А., Пампура В. Д.

1968. Константы веществ для термодинамических расчетов в геохимии и петрологии. М., «Наука».

Киткин П. А.

1953. О циркуляции, возбуждаемой ветром в море переменной плотности.— «Изв. АН СССР, серия геофиз.», № 3.

Кленова М. В.

1948. Геология моря. М., Учпедгиз.

Книпович Н. М.

1930. Вертикальная циркуляция и распределение кислорода в морях Черном и Каспийском.— «Изв. Гос. гидролог. ин-та», № 31.

1932. Гидрологические исследования в Черном море.— «Труды Азово-Черноморской научно-промысловой экспедиции», вып. 10.

1938. Гидрология морей и солоноватых вод. М., Пищепромиздат.

Кобленц-Мишке О. И., Вольовицкий В. В., Кабанова Ю. Г.

1968. Новые данные о величине первичной продукции Мирового океана.— «ДАН СССР», т. 183, № 5.

Ковальова К. Н. та Бурксер Е. С.

1940. Визначення кількості рибидія в морській воді.— «Доповіді АН УРСР», № 5.

Коган Г. М.

1967. Определение некоторых микроэлементов в воде Черного моря.— В сб.: Вопросы биоокеанографии. Киев, «Наукова Думка»

Колесников А. Г.

1953. Годовой ход температуры, устойчивости и вертикального турбулентного обмена тепла в открытой части Черного моря — «Труды Морского гидрофизического ин-та АН СССР», т. 3.

1963. К использованию данных по распределению кислорода для определения интенсивности вертикального обмена в океане — «Океанология», т. 3, вып. 2.

Колотов С.

1892. О составе соляной массы Черного моря — «Журн. Русского физ.-хим. о-ва», т. 24, отдел 1.

Кольтгоф Н. М. и Сендел Е. П.

1938. Количественный анализ. М., ГОНТИ

- Кольтгоф И. М. и Стенгер В. А.
1950. Объемный анализ. Т. 1. М., Госхимиздат.
- Колядин Л. Б., Николаев Д. С., Гращенко С. М., Кузнецов Ю. В., Лазарев К. Ф.
1960. Формы нахождения урана в водах Черного моря.— «ДАН СССР», т. 132, № 4.
- Кондратьева Т. М. и Белогорская Е. В.
1961. Распределение фитопланктона и его связь с гидрологическими условиями.— «Труды Севастопольской биолог. станции АН СССР», т. 14.
- Копп Ф. И.
1948. К микробиологии Черного моря.— «Труды Севастопольской биолог. станции АН СССР», т. 6.
- Копп Ф. И. и Маркинович Е. М.
1950. О разрушающих хитин бактериях в Черном море.— «ДАН СССР», т. 75, № 6.
- Коршун М. О. и Гельман Н. Е.
1949. Новые методы элементарного микроанализа. М.—Л., Изд. АН СССР.
- Коченов А. В., Батурин Г. Н., Ковалева С. А.
1965. Уран и органическое вещество в осадках Черного и Средиземного морей.— «Геохимия», № 3.
- Крисс А. Е.
1954. Роль микроорганизмов в биологической продуктивности Черного моря.— «Успехи современной биологии», т. 38, № 1 (4).
1959. Морская микробиология (глубоководная). М., Изд. АН СССР.
- Крисс А. Е. и Лебедева М. Н.
1953. Вертикальное распределение численности и биомассы микроорганизмов в глубоководных областях Черного моря.— «ДАН СССР», т. 89, № 5.
1968. Микроорганизмы и биологическая продуктивность Черного моря.— В сб.: Биологическое исследование Черного моря и его промысловых ресурсов. М., «Наука».
- Крисс А. Е. и Рукина Е. А.
1949. О происхождении сероводорода в Черном море.— «Микробиология», т. 18, № 4.
- Крисс А. Е., Рукина Е. А., Бирюзова В. И.
1951. Судьба мертвого органического вещества в Черном море.— «Микробиология», т. 20, вып. 2.
- Крисс А. Е., Рукина Е. А., Тихоненко А. С.
1950. Биомасса микроорганизмов на дне в сероводородной области Черного моря — «ДАН СССР», т. 75, № 3.
- Крюков П. А.
1948. Об окислительно-восстановительном состоянии вод группы Кавказских минеральных вод.— «Гидрохим. материалы», т. 14.
- Крюков П. А., Заводнов С. С., Горемыкин В. Э.
1961. Карбонатное равновесие в минеральных водах группы «Кавказские минеральные воды» — «Гидрохим. материалы», т. 34.
1962. Сульфидно-карбонатное равновесие и окислительно-восстановительное состояние серы в минеральных водах района КВМ.— «ДАН СССР», т. 142, № 1.
- Крылова Л. П.
1956. Определение углерода органического вещества природных вод методом сухого сжигания.— «Гидрохим. материалы», т. 26.

Крылова Л. П. и Скопинцев Б. А.

1959. Содержание органического углерода в водах рек и озер Подмосквья и крупных рек Советского Союза.— «Гидрохим. материалы», т. 28.

Кузнецов С. И.

1935. Окислительно-восстановительный потенциал в озерах.— «Труды Лимнологической станции в Косине», № 20.

1956. К вопросу о возможности «радиосинтеза».— «Микробиология», т. 25.

Лазарев К. Ф., Николаев Д. С., Гращенко С. М.

1961. Концентрация изотопов тория в морских водах.— «Радиохимия», т. 3, № 5.

Ланская Л. А. и Пшенина Т. И.

1961. Содержание белка, жира, углеводов и золы в некоторых массовых планктонных водорослях Черного моря, выращенных в культурах.— «Труды Севастопольской биолог. станции АН СССР», т. 14.

Латимер В.

1954. Окислительное состояние элементов и их потенциалы в водных растворах. М., Изд-во иностр. лит-ры.

Лебедева М. Н.

1959. Бактериальные нити, вынесенные из сероводородных глубин Черного моря, как возможный объект питания зоопланктонов-фильтраторов.— «Труды Севастопольской биолог. станции АН СССР», т. 11.

Лебединцев А. А.

1892. Предварительный отчет о химическом исследовании Черного и Азовского морей летом 1891 г.— «Зап. Новороссийского о-ва исследователей», т. 16, № 2.

1894. Отчет с научной поездке по Черному морю на транспорте «Ингул» в 1892 г.— «Зап. Новороссийского о-ва естествоиспытателей», т. 18, № 1.

Левченко В. М.

1947. Окислительно-восстановительные процессы в мацестинских водах.— «Гидрохим. материалы», т. 13.

1950. Об окислительно-восстановительном потенциале серы.— «Гидрохим. материалы», т. 17.

1967. Теоретические основы физико-химического исследования природных вод.— «Гидрохим. материалы», т. 45.

Левченко В. М., Макарова К. А.

1950. Об окислении сульфидов.— «Труды Химического ин-та Киргиз. фил. АН СССР», № 3.

Леонов А. К.

1960. Региональная океанография. Ч. 1, Л., Гидрометеониздат.

Лурье Ю. Ю.

1971. Справочник по аналитической химии. 4-е изд. М., Госхимиздат.

Любимова Е. М.

- 1959а. Вертикальное распределение органического фосфора в воде Черного моря.— «Труды Морского гидрофизического ин-та АН СССР», т. 16.

- 1959б. Мышьяк в воде Черного моря.— «Труды Морского гидрофизического ин-та АН СССР», т. 16.

Ляхин Ю. И.

1968. Насыщенность карбонатом кальция вод Тихого океана — «Океанология», т. 8, вып. 1.

1972. Насыщенность вод Атлантического океана карбонатом кальция.— «Океанология», т. 12, вып. 6.

М а л ю г а Д. П.

1945. К содержанию меди, никеля, кобальта и других элементов семейства железа в природных водах.— «ДАН СССР», т. 48, № 2.

М а н с к а я С. М., Д р о з д о в а Т. В.

1964. Геохимия органического вещества. М., Изд. АН СССР.

М а н ь к о в с к а я Л. И. и Д а н и л е н к о А. Ф.

1969. Результаты определения сульфатов, щелочности и щелочно-земельных элементов в водах глубоководной части Черного моря.— «Труды Морского гидрофизического ин-та АН СССР», т. 42.

М и г а л ь А. К.

1968. Витамин В₁₂ в некоторых беспозвоночных северо-западной части Черного моря.— В сб.: Биологические исследования Черного моря и его промысловых ресурсов. М., «Наука».

М и р о н о в Г. Н.

1968. Роль массовых планктонных хищников в планктоне Черного моря.— В сб.: Биологические исследования Черного моря и его промысловых ресурсов. М., «Наука».

М о к и е в с к а я В. В.

1960. К вопросу о существовании железа в морских и иловых водах Черного моря.— «Труды Океанографической комиссии АН СССР», т. 10, № 2.

1961. Марганец в воде Черного моря.— «ДАН СССР», т. 137, № 6.

М о р о з о в Н. П.

1968. К геохимии редких щелочных элементов в океанах и морях.— «Океанология», т. 8, вып. 2.

М о р о з о в а - В о д я н и ц к а я Н. В.

1950. Численность и биология фитопланктона в Черном море.— «ДАН СССР», т. 73, № 4.

Морской атлас.

1953, ч. 2. М., Изд. Главного Штаба военно-морских сил.

Н а з а р е н к о С. А.

1968. Углекислота в прибрежных водах Крымского побережья Черного моря.— «Сб. работ Бассейновой гидромет. обсерватории Черного и Азовского морей», вып. 6.

Н е к р а с о в Б. В.

1967. Основы общей химии. Т. 2, стр. 356. М., «Химия».

Н е у й м и н Г. Г.

1970. Стабильный глубоководный слой взвеси в Черном море.— «Морские гидрофизические исследования», № 1 (47), Севастополь.

1973. Оптические исследования вод Черного моря.— В сб.: Материалы Всесоюзного симпозиума по изученности Черного и Средиземного морей. Киев, «Наукова Думка».

Н е у й м и н Г. Г. и П а р а м о н о в А. Н.

1965. Распределение взвесей в глубинных областях Черного моря.— «Физика атмосферы и океана», т. 1, № 11.

Н и к и т и н В. Н.

1926. Вертикальное распределение планктона в Черном море.— «Труды Особой зоол. лаборатории и Севастопольской биол. станции АН СССР», серия 2, № 9.

1930. Распределение зоопланктона Черного моря в связи с гидрологическими условиями — «Труды 2-го Всесоюзного гидрологического съезда».

1945. Распределение биомассы планктона в Черном море.— «ДАН СССР», т. 47, № 7.

1949. Основные закономерности распределения жизни в Черном море.— «Труды Ин-та океанологии АН СССР», т. 3.

Никитин В. Н. и Скворцов Е. Ф.

1925. Гидрологические разрезы, произведенные в Черном море в августе и ноябре 1923 и в марте 1924 г.— «Записки по гидрографии», т. 49.

Николаев Д. С., Корн О. П., Лазарев К. Ф., Колядин Л. Б., Кузнецов Ю. В., Гращенко С. М.

1960. Концентрация урана в водах Черного моря.— «ДАН СССР», т. 132, № 6.

Николаев Д. С., Лазарев К. Ф., Корн О. П., Дрожжин В. М.

1966. Геохимический баланс радиоактивных элементов в бассейне Черного и Азовского морей. I. Баланс урана.— «Радиохимия», т. 8, № 4.

Николаев Д. С., Лазарев К. Ф., Корн О. П.

1965. К изотопному составу урана в водах и осадках Черного и Азовского морей.— «ДАН СССР», т. 165, № 1.

Николаева Е. А. и Скопинцева Б. А.

1965. Определение перманганатной окисляемости природных вод в щелочной среде.— «Гидрохим. материалы», т. 40.

Никольский Б. Л. и Гортиков В. М.

1935. Значение рН для анализа природных вод. Современные физико-химические методы химического анализа. Вып. 2. Л., Госхимиздат.

Новицкий В. П.

1964. Вертикальное строение водной толщи и общие черты циркуляции вод Черного моря.— «Труды Азово-Черноморского н.-и. ин-та морского рыбного хозяйства и океанографии», № 23.

Новоселов А. А.

1962. Изучение биохимического потребления кислорода в водах северной части Атлантического океана — «Океанология», т. 2, вып. 1.

Овсяный Е. И.

1972. Ванадий и молибден в воде Черного моря.— В кн.: Вопросы физики моря. Севастополь, Изд. Морского гидрофизического ин-та АН УССР.

Одум Е.

1968. Экология. М., «Просвещение».

Ольшанский Я. И.

1956. Растворимость рудообразующих сульфидов в водных растворах.— «Труды ИГЕМ», вып. 26.

Осницкая Л. К.

1949. Активность культур десульфуризирующих микроорганизмов, выделенных с разных глубин Черного моря.— «Микробиология», т. 18, № 6.
1952. О наличии в Черном море микроорганизмов, вызывающих превращение неорганических форм фосфора — «Труды Ин-та микробиологии АН СССР», т. 2.

Остроумов Э. А. и Волков И. И.

1967. Геохимическое поведение серы в донных отложениях Тихого океана.— «Труды Ин-та океанологии АН СССР», т. 83.

Остроумов Э. А., Волков И. И., Фомина Л. С.

1961. Распределение форм соединений серы в донных отложениях.— В сб.: Современные осадки морей и океанов. Изд. АН СССР.

Парамонов А. Н.

1965. Некоторые результаты измерения распределения взвеси в Черном море — «Океанология», т. 5, вып. 1.

Петипа Т. С.

1968. Питание планктонных ракообразных в Черном море.— В сб.: Биологические исследования Черного моря и его промысловых ресурсов. М., «Наука».

Петипа Т. С., Сажина Л. И., Делало Е. П.

1960. Вертикальное распределение зоопланктона в Черном море в связи с гидрологическими условиями.— «ДАН СССР», т. 133, № 4.
1963. Распределение зоопланктона в Черном море в 1951—1956 гг.— «Океанология», т. 3, № 1.

Пилипчук М. Ф. и Волков И. И.

1967. Молибден в воде Черного и Азовского морей.— «Геохимия», № 8.

Пирогова М. В.

1950. Определение окисляемости природных вод.— «ДАН СССР», т. 75, № 6.

Пицък Г. К.

1950. О количественном развитии и горизонтальном распределении фитопланктона в Черном море.— «Труды Азово-Черноморского н.-и. ин-та морского рыбного хозяйства и океанографии», вып. 14.
1968. Исследования фитопланктона Черного моря в 1953—1963 гг.— В сб.: Биологические исследования Черного моря и его промысловых ресурсов. М., «Наука».

Понизовский А. М.

1953. К вопросу геохимии брома Азово-Черноморского бассейна.— «Труды Крымского филиала АН СССР», т. 4, № 1.

Потапова Л. И., Гурский Ю. Н.

1972. Процесс преобразования органического вещества Черного моря по данным люминесцентно-микроскопического изучения осадков.— «Геохимия», № 8.

Потеряев Е. А.

1938. Окисляемость и потребление кислорода в воде Черного моря.— «Труды Новороссийской биостанции», т. 2, № 2.

Пыркин Ю. Г., Пивоваров А. А., Хунджуа Г. Г.

1968. О придонных течениях на больших глубинах в Черном море.— «ДАН СССР», т. 179, № 3.

Раузер-Черноусова Д. М.

1930. О количественном определении хлорофилла в современных и ископаемых морских осадках.— «Бюлл. МОИПа. Отд. Геологии», т. 8.

Рожанская Л. И.

1963. Содержание кобальта в воде Черного и Азовского морей.— «Труды Севастопольской биолог. станции АН СССР», т. 16.

Рожественский А. В.

1961. Органическое вещество в воде Черного моря.— «Доклады Болгарской Академии наук», т. 14, № 1.

Романкевич Е. А.

1962. Органическое вещество в поверхностном слое осадков западной части Тихого океана.— «Океанологические исследования», № 5, М., Изд. АН СССР.
1968. Распределение органического углерода и азота в современных и четвертичных осадках Тихого океана.— «Океанология», т. 8, вып. 5.

Ром И. И.

1950. Геохимическая характеристика современных отложений Таманского полуострова.— В сб.: К познанию современных аналогов нефтеносных фаций. М., Гостоптехиздат.

Ронов А. Б.

1968. Площади распространения основных генетических групп современных осадков в Мировом океане.— «ДАН СССР», т. 179, № 3.

Рудаков К. И.

1926, 1928. Восстановление минеральных форм фосфатов биологическим путем.— «Вестник бактер.-агрономич. станций», 1-е и 2-е сообщение, № 24, 25.

Рябинин А. И. и Романов А. С.

1970. Нейтронно-активационный анализ морской воды.— «Геохимия», № 7.

Савич В. Г.

1950. Физико-химическая характеристика водоемов Таманского полуострова.— В сб.: Современные аналоги нефтеносных фаций. М., Гостоптехиздат.

Сажина Л. И.

1964. Сезонные изменения зоопланктона в северо-западной части Черного моря в 1957 г.— «Труды Севастопольской биолог. станции АН СССР», т. 17.

Сакс В. Н.

1950. О скорости накопления современных морских осадков.— «Природа», № 6.

Сауков А. А., Айдинян Н. Х., Озерова Н. А.

1972. Очерки геохимии ртути. М., «Наука».

Селиванов Л. С.

1946. Геохимия и биогеохимия рассеянного брома.— «Труды Биогеохимической лаборатории АН СССР», т. 8.

Семенов А. Д.

1967. Химическая природа органических веществ природных вод.— «Гидрохим. материалы», т. 45.

Семенов А. Д., Немцева М. И., Кишкинова Т. С., Пашенкова А. П.

1967. Об органических веществах атмосферных осадков.— «ДАН СССР», т. 173 № 5.

Сердобольский И. П.

1950. Влияние почвенных условий на превращение марганца в почвах.— «Труды Почвенного ин-та АН СССР», т. 33.

Симолин А. В., Зеленина Т. Ю.

1967. Метод определения микроколичеств органического азота в морской воде по Кругу и Кейсу.— «Труды Морского гидрофизического ин-та АН УССР», т. 38.

Скопинцев Б. А.

1934. Определение окисляемости в водах, богатых хлоридами.— «Журн. прикладной химии», т. 7, № 7.

1938. О скорости регенерации биогенных элементов (N и P) при бактериальном разложении планктонных организмов.— «Микробиология», т. 7, № 6.

1939. Об органических поверхностноактивных веществах морской воды.— «Метеорология и гидрология», № 2.

1947. О кислородном эквиваленте органических веществ природных вод.— «ДАН СССР», т. 58, № 9.

1948. Результаты применения некоторых методов определения органического вещества в морской воде.— «Труды Гос океанографического ин-та», № 4 (16).

1949. О скорости разложения органического вещества отмершего планктона — «Труды Всесоюзного гидробиолог о-ва», т. 1.

1950. Органическое вещество в природных водах (водный гумус).— «Труды Гос. океанографического ин-та», № 17 (29).
1952. Окисляемость вод Черного и Азовского морей.— «ДАН СССР», т. 87, № 5.
1953. О распределении сероводорода в Черном море.— «Метеорология и гидрология», № 7.
1957. Изучение окислительно-восстановительного потенциала в водах Черного моря.— «Гидрохим. материалы», т. 27.
1958. Изучение содержания взвешенных веществ и окрашенных органических соединений в Азовском и Черном морях.— «Труды Морского гидрофизического ин-та АН СССР», т. 13.
1964. Расчет образования и окисления органического вещества в морских водах.— «Океанологические исследования», № 13.
1966. Некоторые соображения о распределении и состоянии органического вещества в водах океана.— «Океанология», т. 6, вып. 3.
1968. Исследование некоторых восстановительных и окислительных процессов в Черном море.— «Океанология», т. 8, вып. 3.
- 1971а. Современные достижения в изучении органического вещества вод океанов.— «Океанология», т. 11, вып. 6.
- 1971б. Некоторые аспекты современного изучения органического вещества природных вод.— «Гидрохим. материалы», т. 56.
- 1972а. О некоторых высказываниях по вопросу о происхождении, распределении и состоянии органического вещества в глубинных водах океанов.— «Океанология», т. 12, вып. 3.
- 1972б. Степень насыщенности воды Черного моря карбонатом кальция.— «Океанология», т. 12, вып. 4.
- 1972в. О насыщенности глубинных черноморских вод фосфатом кальция.— «Океанология», т. 12, вып. 5.
- 1973а. Среднее время пребывания некоторых элементов в воде Черного моря.— «Океанология», т. 13, вып. 6.
- 1973б. Коэффициенты активности некоторых ионов, находящихся в воде Черного моря.— «Труды Ин-та океанологии АН СССР», т. 63.
- Скопинцев Б. А., Бакулина А. Г., Мельникова Н. И.
1971. Валовой органический углерод в атмосферных водах.— «Гидрохим. материалы», т. 56.
- Скопинцев Б. А. и Брук Е. С.
1940. Исследование окислительных процессов, протекающих в воде при разложении фитопланктона в аэробных условиях.— «Микробиология», т. 9, № 6.
- Скопинцев Б. А., Воробьева Р. В. и Штуковская Л. А.
1957. Определение кальция и магния в морской воде при помощи комплексометрического метода.— «Гидрохим. материалы», т. 27.
- Скопинцев Б. А. и Губин Ф. А.
1955. Некоторые результаты гидрохимических исследований в Черном море в 1952—1953 г.— «Труды Морского гидрофизического ин-та АН СССР», т. 5.
- Скопинцев Б. А., Губин Ф. А., Воробьева Р. В., Вершинина О. А.
1958. Содержание главных компонентов солевого состава в воде Черного моря.— «Труды Морского гидрофизического ин-та АН СССР», т. 13.
- Скопинцев Б. А. и Жаворонкина В. К.
1962. Результаты определения растворенного кислорода в водах субтропической и тропической областей северной части Атлантического оке

ана в августе 1959 г.— «Труды Морского гидрофизического ин-та АН СССР», т. 25.

Скопинцев Б. А. и Иванов К. И.

1952. О применении фотометрических измерений для определения взвешенных и окрашенных гуминовых соединений в морской воде.— «Труды Гос. океанографического ин-та», № 22 (34).

Скопинцев Б. А. и Кабанов В. В.

1958. Комплексометрический метод определения кальция и магния в морских водах.— «Труды Морского гидрофизического ин-та АН СССР», т. 13.

Скопинцев Б. А. и Карпов А. В.

1957. Условия консервации и дальнейшего определения сульфидов в природных водах.— «Гидрохим. материалы», т. 26.

1966. Органический фосфор в водах Атлантического океана, Средиземного и Черного морей.— В сб.: Химические процессы в морях и океанах. М., «Наука».

Скопинцев Б. А., Карпов А. В., Вершинина О. А.

1959. Изучение динамики некоторых соединений серы в Черном море в опытных условиях.— «Труды Морского гидрофизического ин-та АН СССР», т. 16.

Скопинцев Б. А., Карпов А. В., Тимофеева С. Н.

1963. Опыт применения автоклава для минерализации органических веществ природных вод.— «Гидрохим. материалы», т. 35.

Скопинцев Б. А. и Ледовской М. С.

1963. Растворенный кислород в воде Черного моря в 1959—1960 г.— «Океанология», т. 3, вып. 6.

Скопинцев Б. А., Любимова Е. М., Тимофеева С. Н.

1964. Изучение минерализации органического вещества отмершего планктона в анаэробных условиях.— В сб. Химико-технологического ин-та в Праге «Технология воды», т. 8, № 1.

Скопинцев Б. А. и Максимова М. П.

1967. Свободная углекислота и отдельные формы сернистых соединений в воде Черного моря.— «Труды Морского гидрофизического ин-та АН УССР», т. 38.

1970. Расчет содержания свободной углекислоты и отдельных форм сернистых соединений в воде Черного моря — В сб.: Химические ресурсы морей и океанов. М., «Наука».

Скопинцев Б. А. и Попова Т. П.

1960. Некоторые результаты определения содержания железа, марганца и меди в воде Черного моря — «Труды Морского гидрофизического ин-та АН СССР», т. 19.

1963. О накоплении марганца в водах сероводородных бассейнов на примере Черного моря — «Труды Геолог. ин-та АН СССР», № 97.

1967. Некоторые вопросы баланса урана в водах Черного и Азовского морей.— «Труды Морского гидрофизического ин-та АН УССР», т. 38.

Скопинцев Б. А., Роменская Н. Н., Смирнов Э. В.

1966. Новые определения окислительно-восстановительного потенциала в воде Черного моря.— «Океанология», т. 6, вып. 5.

Скопинцев Б. А., Роменская Н. Н., Соколова М. В.

1968. Органический углерод в водах Норвежского моря и северо-восточной части Атлантического океана — «Океанология», т. 8, вып. 2.

- Скопинцев Б. А. и Смирнов Э. В.
1962. О распределении сероводорода в Черном море осенью 1960 г.— «Океанология», т. 2, вып. 3.
1965. Сероводород в глубинных водах открытой части Черного моря.— «Океанология», т. 5, вып. 6.
- Скопинцев Б. А. и Тимофеева С. Н.
1960. Органический углерод в водах северной части Черного моря.— «ДАН СССР», т. 134, № 3.
1961. Применение метода сухого сжигания по Л. П. Крыловой к определению органического углерода в морских водах.— «Гидрохим. материалы», т. 32.
- Скопинцев Б. А., Тимофеева С. Н., Вершинина О. А.
1966. Органический углерод в водах приэкваториальной и южной части Атлантического океана и Средиземного моря.— «Океанология», т. 6, вып. 2.
- Скопинцев Б. А., Тимофеева С. Н., Даниленко А. Ф., Соколова М. В.
1967. Органический углерод, азот, фосфор и их минеральные производные в воде Черного моря.— «Океанология», т. 7, вып. 3.
- Скопинцев Б. А., Тимофеева С. Н., Даниленко А. Ф.
1970. Органическое вещество в воде Черного моря и его минеральные производные.— В сб.: Органическое вещество современных и ископаемых осадков. М., «Наука».
- Смирнов Э. В. и Роменская Н. Н.
1967. Окислительно-восстановительный потенциал, кислород и сероводород в водах промежуточной зоны Черного моря.— «Труды Морского гидрофизического ин-та АН УССР», т. 38.
- Соколова М. Н.
1959. Некоторые особенности экологии глубоководных донных беспозвоночных.— В сб.: Итоги науки. Достижения океанологии. М., Изд. АН СССР.
- Соколова Г. А., Каравайко Г. И.
1964. Физиология и геохимическая деятельность тионовых бактерий. М., «Наука».
- Соломин Г. А.
1967. Ионные равновесия железа в природных водах.— «Гидрохим. материалы», т. 43.
- Соломин Г. А., Гончарова Т. О.
1968. Роль гидроокисей в самоочищении природных вод от ионов тяжелых металлов.— «Гидрохим. материалы», т. 46.
- Соломин Г. А., Гончарова Т. О., Фесенко Н. Г.
1965. К вопросу о самоочищении природных вод от ионов свинца.— «Гидрохим. материалы», т. 39.
- Солянкин Е. В.
1963. О водном балансе Черного моря.— «Океанология», т. 3, вып. 6.
- Сорокин Ю. И.
1962а. Продукция фотосинтеза фитопланктона в Черном море.— «ДАН СССР», т. 144, № 4.
1962б. Микрофлора грунтов Черного моря — «Микробиология», т. 31, № 5.
1962в. Экспериментальное исследование бактериальной редукции сульфатов в Черном море при помощи ^{35}S .— «Микробиология», т. 31, № 3.
1962г. Микробиологические исследования в Черном море.— «Микробиология», т. 31, № 4.

- 1962д. Микрофлора водной толщи центральной части Тихого океана.— «Океанология», т. 2, вып. 5.
1963. Количественный учет микрофлоры грунтов центральной части Тихого океана.— «Океанология», т. 3, вып. 3.
1965. О бактериальном хемосинтезе в Черном море.— «Изв. АН СССР. Серия биол.», № 3.
- 1966а. Взаимосвязь круговорота серы и продукционного процесса в водоемах.— «Вестник АН СССР», № 12.
- 1966б. Взаимосвязь процессов круговорота серы и углерода в меромиктическом оз. Беловодь.— «Труды Ин-та биологии внутренних вод АН СССР», № 12 (15).
1967. О механизме химического и биологического окисления сульфидов в разбавленных растворах.— «Труды Ин-та биологии внутренних вод АН СССР», № 15 (18).
1968. О процессах химического и биологического окисления сероводорода в толще воды меромиктических озер.— «Микробиология», т. 37, № 3.
- 1970а. Исследование численности, продукции и функциональной активности бактерий в Черном море.— «Биология моря», вып. 19. Киев, «Наукова Думка».
- 1970б. О механизме химического и биологического окисления сульфидов натрия, кальция и железа.— «Микробиология», т. 39, № 2.
- 1970в. Экспериментальное исследование скорости и механизма окисления сероводорода в Черном море с помощью ^{35}S .— «Океанология», т. 10, вып. 1.
- 1970г. Характеристика численности, активности и продукции бактерий в донных осадках центральной части Тихого океана.— «Океанология», т. 10, вып. 6.
- 1971а. Экспериментальные данные о скорости окисления сероводорода в Черном море.— «Океанология», т. 11, вып. 3.
- 1971б. Численность и продукция бактерий в толще воды центральной части Тихого океана.— «Океанология», т. 11, вып. 1.
- Старик И. Е., Николаев Д. С., Старик Ф. Е., Меликова О. С.
1958. Содержание урана в природных водах СССР.— «Труды Радиевого ин-та АН СССР», т. 8.
- Старик И. Е., Кузнецов Ю. В., Николаев Д. С., Легин В. К., Лазарев К. Ф., Гращенко С. М., Колядин А. Б.
1959. Распределение радиоэлементов в осадках Черного моря.— «ДАН СССР», т. 129, № 5.
- Старик И. Е., Николаев Д. С., Кузнецов Ю. В., Легин В. К.
1961. Радиоактивность осадков Черного моря.— «ДАН СССР», т. 139, № 6.
- Старикова Н. Д.
1961. Органическое вещество в жидкой фазе морских и океанских осадков.— «Труды Ин-та океанологии АН СССР», т. 50.
- Старикова Н. Д., Коржикова Л. И.
1970. Аминокислоты в воде, взвеси, в донных осадках района Курило-Камчатского желоба.— «Труды Ин-та океанологии АН СССР», т. 86.
1972. Содержание и состав аминокислот в воде, взвеси, осадках и грунтовых растворах Черного моря.— «Геохимия», № 2.
- Старикова Н. Д. и Яблокова О. Г.
1972. Углеводы в Черном море.— «Океанология», т. 12, № 3.
- Страхов Н. М.
1941. О значении газового режима бассейна для накопления в его осадках органических веществ.— «Изв. АН СССР. Серия геол.», № 4—5.
1948. Основы исторической геологии. Ч. 1 и 2. М., Госгеолгиздат.

1954. Осадкообразование в Черном море.— В сб.: Образование осадков в современных водоемах. М., Изд. АН СССР.
1959. Формы железа в отложениях Черного моря и их значение для теории диагенеза.— В сб.: К познанию диагенеза осадков. М., Изд. АН СССР.
1961. О значении сероводородного заражения наддонной воды бассейна для аутигенного минералообразования в его осадках.— В сб.: Современные осадки морей и океанов. М., Изд. АН СССР.
1962. Основы теории литогенеза. Т. 1 и 2. Изд-во АН СССР.
1971. Геохимическая эволюция Черного моря в голоцене.— «Литология и полезные ископаемые», № 3.
- Страхов Н. М., Белова И. В., Глаголева М. А., Лубченко И. Ю.
1971. Распределение и формы нахождения элементов в поверхностном слое современных морских отложений.— «Литология и полезные ископаемые», № 2.
- Супрунов А. Т., Бенжицкий А. Г., Бугаева Л. Н.
1967. Некоторые данные о содержании и распределении витамина B_{12} в прибрежной зоне Черного моря.— В сб.: Динамика вод и вопросы гидрохимии Черного моря. Киев, «Наукова Думка».
- Супрунов А. Т., Ланская Л. А., Бенжицкий А. Г.
1968. Содержание витамина B_{12} у отдельных видов фитопланктона Черного моря в различное время года.— В сб.: Биологические исследования Черного моря и его промысловых ресурсов. М., «Наука»
- Тамонтъев В. П. и Бруевич С. В.
1964. Стронций в водах Тихого, Индийского океанов и Черного моря.— «Труды Ин-та океанологии АН СССР», т. 67.
- Тихонов М. К. и Жаворонкина В. К.
1960. Полярографический метод определения меди в морской воде.— «Труды Морского гидрофизического ин-та АН СССР», т. 19.
- Тримонис Э. С.
1973. Некоторые особенности современного карбонат-накопления в Черном море.— «Океанология», т. 13, вып. 5.
- Тримонис Э. С., Шимкус К. М.
1969. Методика сбора морской взвеси в зараженных сероводородом водах.— «Океанология», т. 9, вып. 2.
- Трофимов А. В.
1936. Фотометрическое изучение дифениламиновой реакции для определения малых количеств нитратов в воде.— «Журн. прикладной химии», т. 9, № 4.
- Ушаков А. Н., Витюк Д. М., Вивер В. А., Бергельсон Л. Д.
1966. Жирные кислоты в воде Черного моря.— «Океанология», т. 6, вып. 5.
- Федосов М. В.
1940. Мышьяк в водах Азовского, Каспийского и Черного морей.— «ДАН СССР», т. 27, № 3.
- Ферсман А. Е.
1939. Геохимия. Т. 4. Л., Госхимтехиздат.
- Филиппов Д. М.
1960. Существуют ли глубинные течения в Черном море?— «Природа», № 12.
1968. Циркуляция и структура вод Черного моря. М., «Наука»
- Финенко З. З.
1965. Содержание органического вещества в сестоке Черного и Азовского морей.— В сб.: Исследования планктона Черного и Азовского морей. Киев, «Наукова Думка».

1967. Первичная продукция южных морей.— В сб.: Вопросы биоокеанографии. Киев, «Наукова Думка».
- Флоровская В. Н., Гурский Ю. Н.**
1970. Особенности состава органического вещества глубоководных осадков Черного моря.— В сб.: Химические ресурсы морей и океанов. М., «Наука».
- Фонселиус С. Х.**
1966. Определение сероводорода в Черном море. Тезисы докладов II Междунар. океаногр. конгресса. М., «Наука».
- Хайлов К. М.**
1968. Об органических макромолекулах, растворенных в морской воде.— «Геохимия», № 5.
1970. Методы молекулярной фильтрации и ионного обмена в исследовании органического вещества морской воды.— В сб.: Химические ресурсы морей и океанов. М., «Наука»
1971. Экологический метаболизм в море. Киев, «Наукова Думка».
- Хайлов К. М. и Бурлакова З. П.**
1965. О возможностях применения гельфильтрации в химической океанографии.— «Океанология», т. 5, вып. 4.
- Холодный Н. Г.**
1949. Бактерии, окисляющие и накапливающие железо.— В кн.: Среди природы. Вып. 15. Изд-во Моск. о-ва испытателей природы.
- Цурикова А. П. и Шульгина Е. Ф.**
1964. Гидрохимия Азовского моря. Л., Гидрометеониздат.
- Черкинский С. Н., Купер А. И., Рахманова С. И., Ворошилова А. А.**
1949. Санитарные условия спуска сернистых сточных вод в водоем — В сб.: Санитарная охрана водоемов от загрязнения промышленными сточными водами. Вып. 1
- Чигирин Н. И.**
1930а. Распределение кислорода в Черном море.— «Труды 2-го Всесоюзного гидрологического съезда», ч. III.
1930б. Концентрация водородных ионов, щелочности и свободной углекислоты в Черном море.— «Труды 2-го Всесоюзного гидрологического съезда», ч. III.
1956. Атлас номограмм для обработки океанографических данных. М., Изд. АН СССР.
- Чигирин Н. И. и Данильченко П. Т.**
1930. Азот и его соединения в Черном море.— «Труды Севастопольской биолог. станции АН СССР», т. 2.
- Шишкина О. В.**
1954. Методика определения сульфат-иона в морской воде.— «Труды Ин-та океанологии АН СССР», т. 8.
1961. Окислительно-восстановительный потенциал верхней десятиметровой толщи четвертичных отложений Черного моря — «ДАН СССР», т. 139, № 5.
- Шишкина О. В., Павлова Г. А., Быкова В. С.**
1969. Геохимия галогенов в морских и океанских осадках и иловых водах. М., «Наука».
- Шлямин Б. А.**
1938. О внутренних волнах в Черном море.— «Труды Азово-Черноморского н.-и. ин-та морского рыбного хозяйства и океанографии», вып. II

Шпидлер И. Б. и Врангель Ф. Ф.

1899. Материалы по гидрологии Черного и Азовского морей, собранные в экспедициях 1890 и 1891 гг. Приложение к выпуску XX.— «Зап. по гидрографии».

Шулейкин В. В.

1941. Физика моря. М.—Л. Изд. АН СССР.

Щукарев С. А. и Киреева-Тузулакова Е. М.

1931. Окисление сульфида и гидросульфида натрия.— «Журн. общей химии», т. 1, № 8—9.

Юрковский А. К.

1972. О роли железогуматных коагулятов в накоплении фосфатов в глубинах стагнированных впадин Балтийского моря.— В сб.: Исследования по теоретической и прикладной химии моря. М., «Наука».

1974. О значении некоторых химических процессов в придонном слое глубоководных впадин Балтийского моря в динамике запасов минерального фосфора.— В сб.: Рыбохозяйственные исследования в бассейне Балтийского моря, № 10. Рига, «Звайтэне».

Якубова Л. И.

1948. Особенности биологии прибофторского участка Черного моря.— «Труды Севастопольской биолог. станции АН СССР», т. 6.

Ярилова Е. А.

1940. Исследования в области миграции марганца в почвах.— «Труды Почвенного ин-та АН СССР», т. 24.

Яшнов В. А.

1962. Планктон тропической области Атлантического океана.— «Труды Морского гидрофизического ин-та АН СССР», т. 25.

Adams D. D., Richards F. A.

1968. Dissolved organic matter in an anoxic fjord with special reference to the presence of mercaptane.— "Deep-Sea Res.", vol. 15, N 4.

Armstrong F. A.

1965a. Silicon.— In: Chemical Oceanography, vol. 1. Ed. by J. P. Riley and G. Skirrow. London and New York, Acad. Press.

1965b. Phosphorus.— In: Chemical Oceanography, vol. 1. Ed. by J. P. Riley and G. Skirrow. London and New York, Acad. Press.

Atkinson L. P., Richards F. A.

1967. The occurrence and distribution of methane in the marine environment.— "Deep-Sea Res.", vol. 14, N 6.

Bendschneider K., Robinson R.

1952. A new spectrophotometric method for the determination of nitrite in sea water.— "J. Marine Res.", vol. 11, N 1.

Berger W.

1967. Foraminiferal ooze: Solution at depths.— "Science", vol. 156, N 3773.

Berner R. A.

1963. Electrode studies of hydrogen sulfide in marine sediments.— "Geochimica and Cosmochimica Acta", vol. 27, N 6.

1965. Activity coefficients of bicarbonate, Carbonate and Calcium ions in sea water.— "Geochimica and Cosmochimica Acta", vol. 29, N 8.

Brand Th., Rakestraw N., Renn Ch.

1937. The experimental decomposition and regeneration of nitrogenous organic matter in sea water.— "Biol. Bull.", vol. 72, N 2.

Brandt K., Raben E.

1919—1922. Zur Kenntnis der chemischen Zusammensetzung d. Plankton und einigen Bodenorganismen.— "Wissenschaftliche Meeresuntersuch", Bd 19.

Brewer P. G., Spencer D. W.

1971. Colorimetric determination of manganese in anoxic waters.— "Limnol. and Oceanogr.", vol. 16, N 1.

Buch K.

1945. Kolsyrejämvikten i Baltiska havet.— "Fennia", Bd 68, N 5.

1951. Das Kohlen Säure Gleichgewichts System im Meerwasser.— "Havsforskn. Inst. Skr. Helsingfor.", N 151.

Buch K., Grippenbergs S.

1932. Über den Einfluss des Wasserdruckes auf pH das Kohlensäure gewicht in grosseren Meerestiefen.— "J. Cons. Intern. Explorat. Mer.", vol. 1, N 2.

Buch K., Harvey H. W., Wattenberg H., Grippenbergs S.

1932. Über d. Kohlensäuresystem im Meerwasser. Conseil permanent intern. pour l'exploration de la mer.— "Rapp. A Proc. Verb.", vol. 79.

Bukry D., King S. A., Horn M. K., Mannheim F.

1970. Geological significance of coccoliths in fine-grained carbonate bands of post-glacial Black Sea sediments.— "Nature", vol. 226, N 5241.

Carlberg St.

1972. A study of the distribution of organic carbon and oxidability in Baltic Sea.— "Meddelande fran Havsfiskelab. Lysekiel, Sweden", N 141.

Chave K. E. and Suess E.

1967. Suspended minerals in sea water — "Trans. N. Y. Acad. Science", vol. 29, N 8.

Chen K. Y., Morris J. C.

1970. Oxidation of aqueous sulphide by O₂: general characteristics and catalytic influence. Proc. 5th Atlant. Conf. Water Poll. Res. Oxford, Pergamon Press. Ltd.

1972. Kinetics of oxidation of aqueous sulphide by oxygen.— "Environm. Sci. and Technol.", vol. 6, N 6.

Chester R.

1965. Elemental geochemistry of marine sediments.— In: Chemical Oceanography, vol. 2, Ed. by J. P. Riley and G. Skirrow. London and New York, Acad. Press.

Cline J. D., Richards F. A.

1969. Oxygenation of hydrogensulphide in sea water at constant salinity, temperature and pH.— "Environm. Sci. and Technol.", vol. 3, N 9.

Cooper L. H.

1935. The ratio of liberation of phosphate in sea water by the breakdown of plankton organisms.— "J. Marine Biol. Ass.", vol. 20, N 1.

1937. Oxidation reduction potential in sea water.— "J. Marine Biol. Assoc.", vol. 22, N 1.

Culberson C., Pytkowicz R.

1968. Effect of pressure on carbonic acid, boric acid and the pH in sea water.— "Limnol. and Oceanogr.", vol. 13, N 3.

Culkin F.

1965. The major constituents of sea water.— In: Chemical Oceanography, vol. 1, Ed. by J. P. Riley and G. Skirrow. London and New York, Acad. Press.

Cushing D. H., Humphrey G. F., Banse K., Laevastu T.

1958. Report of the committee on terms and equivalents. Rapp. et Proces-Verbaux des Reunions, vol. 144.

Degens E. T.

1970. Molecular nature of nitrogenous compounds in sea water and recent marine sediments.— In: Organic Matter in Natural Waters. Inst. of Marine Sci. of Univ. of Alaska.

Degens E. T., Behrendt M., Gotthardt B., Rappmann E.

1968. Metabolic fractionation of carbon isotopes in marine plankton.— "Deep-Sea Res.", vol. 15, N 1.

Deuser W. G.

- 1970a. Isotopič evidence for diminishing supply of available carbon during diatom bloom in the Black Sea.— "Nature", vol. 225, N 5237.
 1970b. Carbon-13 in Black Sea water and implication for the origin of hydrogen sulphide.— "Science", vol. 168, N 3939.
 1971. Organic carbon budget of the Black Sea.— "Deep-Sea Res.", vol. 18, N 10.
 1972. Late-Pleistocene and Holocene history of the Black Sea as indicated by stable isotope studies.— "J. Geophys. Res.", vol. 77, N 6.

Deuser W. G., Hunt J. M.

1969. Stable isotope ratios of dissolved inorganic carbon in the Atlantic.— "Deep-Sea Res.", vol. 16, N 2.

Dietz R. S., Emery R. O., Shepard F. P.

1942. Phosphorite deposits on the sea floor of Southern California.— "Bull. Geol. Soc. Amer.", vol. 53.

Dittmar W.

1884. Report on the scientific results of the exploring voyage of H.M.S. Challenger, vol. 1, H. M. Stationary Office London.

Duursma E.

1961. Dissolved organic carbon, nitrogen and phosphorus in the sea.— "Netherlands J. Sea Res.", vol. 1, No. 1/2.

Edmond J. M. and Gieskes J. M.

1970. On the calculation of the degree of saturation of sea water in the respect to calcium carbonate under in situ conditions.— "Geochimica and Cosmochimica Acta", vol. 34, N 12.

Fonselius S. H.

1963. Hydrogen sulphide basins and a stagnat period in the Baltic Sea.— "J. Geophys. Res.", vol. 68, N 13.
 1975. On the nutrient variability in the Baltic Sea. Ambio.

Fukai R.

1967. Valency state of chromium in sea water.— "Nature", vol. 213, N 5079.

Gaines A., Pilson M.

1972. Anoxic water in the Pettaquamsaitt river.— "Limnol. and Oceanogr.", vol. 17, N 1.

Garrels R. M., Naesser C. R.

1958. Equilibrium distribution of dissolved sulfur species at 25° C and 1 atm. total pressure.— "Geochimica et. Cosmochimica Acta", vol. 15, N 1/2.

Garrels R. M., Thompson M. E.

1962. A chemical model for seawater at 25° C and one atmosphere total pressure — "Amer J Sci.", vol. 260, N 1

Garret W. D.

1967. The organic chemical composition of the ocean surface.— "Deep-Sea Res.", vol. 14, N 2.

Gieskes J. M., Grasshof K. A.

1969. Study of the variability in the hydrochemical factor in the Baltic Sea on the basis of anchor stations.— „Kieler Meeresforschung“, Bd 25, N 1.

Gillbricht M.

1957. Ein Verfahren zum oxydativen Nachweis von organischen Substanz in Seewasser.— „Helgol. Wiss. Meeresuntersuch“, vol. 6, N 1.

Goldberg E. D.

1965. Minor elements in sea water.— In: Chemical Oceanography, vol. 1. Ed. by J. P. Riley and G. Skirrow. London and New York, Acad Press.

Gordon D.

1970. Some studies on the distribution and composition of particulate carbon in the North Atlantic Ocean.— “Deep-Sea Res.”, vol. 17, N 2.

Hargrave B. T.

1972. Aerobic decomposition of sediment and detritus as a function of particle surface area and organic content.— “Limnol. and Oceanogr.”, vol. 17, N 4.

Harned H. S., Davis R.

1943. The ionisation constant of carbonic acid in water and solubility of carbon dioxide in water and aqueous salt solution from 0 to 50° — “J. Amer. Chem. Soc.”, vol. 65, N 10

Harned H. S., Scholes S.

1941. The ionisation constant of HCO_3 from 0° to 50°.— “J. Amer. Chem. Soc.”, vol. 63, N 6.

Harvey H. W.

1955. The chemistry and fertility of sea waters. Cambridge. Univ Press.

Horne R. A

1969. Marine chemistry. New York, Wiley Intersci.

Iohannes R. E., Satom M.

1966. Composition and nutritive value of fecal pellets of a marine crustacean — “Limnol. and Oceanogr.”, vol. 11, N 2.

Issatchenko B.

1924. Sur la fermentation sulfhydrique dans la mer Noire.— “Comptes Rendu des Seances de l'Academie des Science”, vol. 178, N 26

Jannasch H. W.

1967. Growth of marine bacteria at limiting concentrations of organic carbon in sea water.— “Limnol. and Oceanogr.”, vol. 12, N 2.

Jewell W., McCarty P.

1971. Aerobic decomposition of algae — “Environm. Sci and Technol.”, vol. 5, N 10.

Караогланов З., Хаджиев М. Д.

- 1925—1926. Химически изследвания върху состава на Черноморската вода.— «Годишник на Софийския Университет. Физико-математ. ф-т», т. 22, Химия, кн. 2.

Kester D. R., Pytkowicz R. M.

1967. Determination of the apparent dissociation constants of phosphoric acid in sea water — “Limnol. and Oceanogr.”, vol. 12, N 2

1968. Magnesium sulphate association at 25° in synthetic sea water.— “Limnol. and Oceanogr.”, vol. 13, N 4.

1969. Sodium, magnesium and calcium sulphate ion pair in sea water — “Limnol. and Oceanogr.”, vol. 14, N 5.

- Ketchum B. H., Vaccaro R. F., Corwin N.
1958. The annual cycle of phosphorus and nitrogen in New England coastal waters.— "J. Marine Res.", vol. 17.
- Khailov K. M., Burlakova Z. P.
1969. Release of dissolved organic matter by marine seaweeds and distribution of their total organic production to inshore communities.— "Limnol. and Oceanogr.", vol. 14, N 4.
- Knoll J. R., Richards F. A.
1969. A note on the source of excess alkalinity in anoxic waters.— "Deep-Sea Res.", vol. 16, N 2.
- Koroleff F. F.
1966. Direct spectrophotometric determination of ammonia in precipitation.— "Tellus", vol. 18, N 2—3.
- Kramer J. R.
1964. Sea water saturation with apatites and carbonates.— "Science", vol. 146, N 3644.
- Krause H. R.
1959. Biochemische Untersuchungen über den postmortalen Abbau von toten Planktonen unteraeroben und anaeroben Bedingungen.— "Arch. für Hydrobiol.", Bd 24, Supplement.
- Krauskopf K. B.
1956. Factors controlling the concentration of thirteen rare metals in sea water.— "Geochimica and Cosmochimica Acta", vol. 9, N 1.
- Kremling K.
1969. Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung des Meerwassers d. Ostsee — Kiel., Meereforsch., Bd 25, N 1.
- Krey J.
1958. Chemical determinations of net plankton with special reference to equivalent albumin content.— "J. Marine Res.", vol. 17.
- Krogh A., Keys A.
1934. Methods for the determination of dissolved carbon and nitrogen in sea water.— "Biol. Bull.", vol. 67, N 1.
- Laevastu T.
1957. Review of the methods used in plankton research and conversion for recording the data and recommendation for standartization FAO. Fischer, Bull. Brand.
- Li Y., Takahashi T., Broecker W.
1969. Degree of saturation of CaCO_3 in the oceans.— "J. Geophys. Res.", vol. 74, N 23.
- Mann K. H.
1958. Annual fluctuations in sulphate and bicarbonate hardness in ponds.— "Limnol. and Oceanogr.", vol. 3, N 4.
- Maronny G., Valensi G.
1960. Standard thermodynamic functions of mono- and polysulphide ions in aqueous solutions.— "Chem. Abstracts", vol. 54, p. 8233.
- Meuly W. G., Ruff C. D.
1972. New method for mercaptan and H_2S removal from gases and liquids.— "Paper Trade J.", vol. 156, N 21.
- Menzel D. W., Vaccaro R. F.
1964. The measurement of dissolved organic and particulate carbon in sea water.— "Limnol. and Oceanogr.", vol. 9, N 1

- Morris A. W., Riley J. P.
1966. The bromide/chlorinity and sulphate/chlorinity ratio in sea water.— "Deep-Sea Res.", vol. 13, N 4.
- Müller G., Blaschka R.
1969. Zur Entstehung der Tiefsee Kalkschlammes in Schwarzen Meer.— „Die Naturwiss“, Bd 56, N 11.
- Neumann G.
1943. Über den Aufbau und die Frage der Tiefenzirkulation des Schwarzen Meeres.— „Ann. Hydrogr. und Maritime Meteorol.“, Bd. 71, N 4/6.
- Östlund H. G.
1969. (Nov.). Expedition Odysseus 65; tritium and radiocarbon in the Mediterranean and Black Sea.— "Tech. Rep.", Inst. Mar. Sci. Miami (Цит. по Sen-Gupta.— "Deep-Sea Res.", 1971, vol. 18, N 5.).
- Östlund H. G., Alexander I.
1963. Oxidation rate of sulphide in sea water.— "J. Geophys. Res.", vol. 68, N 13.
- Park K.
1966. Deep sea pH.— "Science", vol. 154, N 3756.
- Pate J. B., Robinson R.
1958. The ethylenediamine tetra acetate titration of Ca and Mg in ocean water.— "J. Mar. Res.", vol. 17.
- Peterson M. N. A.
1966. Calcite: Rates of dissolution in a vertical profile in the Central Pacific.— "Science", vol. 154, N 3756.
- Platford R. F.
1965a. Activity coefficient of the magnesium ion in sea water.— "J. Fish. Res. Board of Canada", vol. 22, N 1.
1965b. The activity coefficients of NaCl in sea water.— "J. Mar. Res.", vol. 23, N 2.
- Platford R. F., Dafoe Th.
1965. The activity coefficient of Na_2SO_4 in sea water.— "J. Mar. Res.", vol. 23, N 2.
- Pytkowicz R. M.
1965. Calcium carbonate saturation in the Ocean.— "Limnol. and Oceanogr.", vol. 10, N 2.
- Pytkowicz R. M., Connors D. N.
1964. High pressure solubility of calcium carbonate in sea water.— "Science", vol. 144, N 3620.
- Pytkowicz R. M., Kester D. R.
1967. Relative calcium phosphate saturation in two regions of the North Pacific Ocean.— "Limnol. and Oceanogr.", vol. 12, N 4.
- Pytkowicz R. M., Duedall J. W., Connors D. N.
1966. Magnesium ions activity in sea water.— "Science", vol. 152, N 3722.
- Redfield A. C., Ketchum B. M., Richards F. A.
1963. The influence of organisms on the composition of sea water.— In: The Sea, vol. 2. New York, Intersci. publ.
- Richards F. A.
1965. Chemical observations in some anoxic sulfide-bearing basins and fjords. Proc. Second Intern. Water Poll. Res. Conf. Tokyo, p. 215—232, 1964.
- Richards F. A., Benson B. B.
1961. Nitrogen/Argon and nitrogen isotope ratios in two anaerobic environments. The Carliaco Trench in the Caribbean Sea and Drams fjord, Norway.— "Deep-Sea Res.", vol. 7, N 4.

- Richards F. A., Vaccaro R. F.
1956. The Cariaco Trench an anaerobic basin in the Carribbean Sea.— "Deep-Sea Res.", vol. 3, N 3.
- Richards F. A., Cline J. D., Broenkow W. W., Atkinson L. P.
1965. Some consequences of the decomposition of organic matter in Lake Nitinat an anoxic fjord.— "Limnol. and Oceanogr.", vol. 10, Suppl.
- Riley G. A.
1944. The carbon metabolism and photosynthetic efficiency of the earth as a whole.— "Amer. Scientist", vol. 32, N. 2.
1972. Patterns of production in marine ecosystems.— In: Ecosystems structure and function. Ed. by I. A. Wiens. Oregon State Univ. Press. USA.
- Riley G. A., Van Hemert D., Wangersky P. I.
1965. Organic aggregates in surface and deep waters of the Sargasso Sea.— "Limnol. and Oceanogr.", vol. 10, N 3.
- Riley J. P., Skirrow G.
1965. Chemical Oceanography, Vol. 1, London and New York, Acad. Press.
- Robinson R., Wirth H.
1934. Free ammonia, albuminoid N and organic N in the waters of the Pacific Ocean.— "J. du Conseil", vol. 9, N 1, 2.
- Рождественски А. В.
1964а. Сравнителни данни за ионния състав на водата и някои други хидрохимични показатели в Черно, Мраморно и Средиземно море.— «Изв. на Ин-та по рибовъдство и риболов», т. 4, Варна, България.
1964б. Водите на Черно море и животът в тях. Държавно Изд. Варна, България.
1966. Новые исследования ионного состава черноморской, мраморноморской и средиземноморской морской воды.— "Rev. Roumaine de biologie. Ser. zool.", vol. 11, N 2.
- Ross D. A., Degens E. T., Mac Ilvaine J.
1970. Black Sea. Recent sedimentary history.— "Science", vol. 170, N 3954.
- Seiwell H. R., Seiwell G. B.
1934. Über d. Gesamtphosphorgehalt d. Seewasser in westlichen N.—, "Atlantic Ocean, Annal. d. Hydrogr. u. Mar. Met.", Bd 62.
- Sendroy I. J., Hastings A. B.
1926—1927. Studies of the solubility of calcium salts. II. The solubility of tertiary calcium phosphate in salt solutions and biological fluids.— "J. Biol. Chem.", vol. 71
- Sen-Gupta R.
1971. Oceanography of the Black Sea: inorganic compounds.— "Deep-Sea Res.", vol. 18, N 5.
- Sillen L. G.
1961. The physical chemistry of sea water.— In: Oceanography, Amer. Assoc. Adv. Sci., N 67.
- Skirrow G.
1965. The dissolved gases — carbon dioxide.— In: Chemical Oceanography, vol. 1 Ed. by J. P. Riley and G. Skirrow. London and New York, Acad. Press
- Skopintsev B. A.
1975. Mineralization regularity of organic matter of dead phytoplankton.— Ambio.

- Spencer D. W., Brewer P. G.
1971. Vertical advection diffusion and redox potentials as controls on the distribution of manganese and other trace metals dissolved in waters of the Black Sea.— "J. Geophys. Res.", vol. 76, N 24.
- Spencer D. W., Brewer P. G., Sachs P. L.
1972. Aspects of the distribution and trace element composition of suspended matter in the Black Sea.— "Geochimica et Cosmochimica Acta", vol. 36, N 1.
- Steemann Nielsen E., Jensen A.
1957. Primary oceanic production. The autrophic production of organic matter in the ocean.— "Galathea Rep.", vol. 1.
- Strickland J. D. H.
1965. Production of organic matter in the primary stages of the marine food chain.— In: Chemical Oceanography, vol. 1. Ed. by J. P. Riley and G. Skirrow, London and New York, Acad. Press
- Sverdrup H., Johnson M., Fleming R.
1946. The Oceans. New York, Prentice-Hall.
- Szekiela K.
1968. Vergleichende Untersuchungen über den Gehalt an organischem Kohlenstoff in Meerwasser und dem kaliumpermanganatverbrauch.— "J. Cons. Perman. Intern. Exploration, Mer.", vol. 32, N 1.
- Thompson M. E., Ross J. W.
1966. Calcium in sea water.— "Science", vol. 154, N 3757.
- Thompson T., Johnston W., Wirth H.
1931. The Sulfate-chlorinity ratio in Ocean waters.— "J. du Conseil", vol. 6, N 2.
- Thorstenson D. C.
1970. Equilibrium distribution of small organic molecules in natural waters — "Geochimica et Cosmochimica Acta", vol. 34, N 7.
- Trask P.
1955. Organic content of recent marine sediments. Symp. Recent Marine Sediments, USA.
- Ulliot Ph., Ilgas O.
1946. The hydrography of the Bosphorus.— "Geogr. Rev.", vol. 36, N 1.
- Vaccaro R.
1965. Inorganic nitrogen in sea water.— In: Chemical Oceanography, vol. 1, Ed. by J. P. Riley and Skirrow. London and New York, Acad. Press.
- Vishniac W., Santer M.
1957. The thiobacilli.— "Bacter. Rev.", vol. 21, N 3.
- Wangersky P. J.
1969. Distribution of suspended carbonate with depth in ocean.— "Limnol. and Oceanogr.", vol. 14, N 6
- Wattenberg H.
1933. Kalcium karbonat und Kohlensäuregehalt des Meerwassers.— „Deutsch. Atlant. Expedit. Met", Bd 8.
- Wattenberg H., Timmerman E.
1936. Über die Sättigung des Seewassers und CaCO_3 und die anorganogene Bildung von Kalksedimenten.— „Annal. für Hydrogr. und Mar. Met.", Bd 64, N 1

Wheatland A. B.

1954. Factors affecting the formation and oxidation of sulphides in a polluted estuary.— "J. Hyg.", vol. 52, N 2.

Whitfield M.

1969. E_h as an operational parameter in estuarine studies.— "Limnol. and Oceanogr.", vol. 14, N 4.
1972. The electrochemical characteristics of natural redox cells.— "Limnol. and Oceanogr.", vol. 17, N 3.

Williams P. M.

1970. The distribution and cycling of organic matter in the Ocean. Res. Marine Food Chain. Instit. Marine Resources. La Jolia, USA.

Winogradski S.

1887. Über die Schwefelbakterien.— „Botanische Zeitung“, Bd 45.

- Айдинян Н. Х. 248
 Айзатуллин Т. А. 19, 183—187, 189, 190
 Аксенов Д. А. *см.* Войт С. С.
 Алекин О. А. 212—214, 216, 220, 262, 265, 285
 Алексеев Л. М. 143, 144
 Алмазов А. М. 226, 285
 Алферова Л. А. 164
 Андрусов Н. И. 105, 143, 170
 Андрущенко А. А. 17
 Архангельский А. Д. 6, 27, 28
 Ахметьева Е. А. *см.* Бордовский О. К. 99

 Бабков А. И. 85
 Бакулина А. Г. 85
 Балашов А. И. 85
 Балдина Э. П. *см.* Делало Е. П.
 Барсанова Н. Г. *см.* Зенкевич Л. А. 99
 Барышевская Г. И. 19, 162, 188, 196
 Батурич Г. Н. 249, 250, 288
 см. также Дроздова Т. В. 30
 Беклемишев К. В. 100
 Белова И. В. *см.* Страхов Н. М.
 Белогорская Е. В. 275
 Беляев В. И. 17, 20, 21, 146, 161, 188, 245
 Беляев Г. М. *см.* Зенкевич Л. А. 99
 Беляев Л. И. 116, 238, 240, 241, 244, 246—249
 Бенжицкий А. Г. 53, 83
 Бергельсон Л. Д. *см.* Ушаков Д. Н.
 Библик В. А. 113, 162, 272, 273
 Билева О. К. 47
 Бирюзова В. И. 30, 38, 39
 см. также Крисс А. Е. 61, 62
 Блинов Л. К. 280
 Богданов Ю. А. 39, 103
 Богданова А. К. 11, 12, 13, 14, 18, 20, 105, 107, 109, 275
 Богоров В. Г. 45, 46
 Богородский М. М. *см.* Войт С. С.
 Богоявленский А. Н. 74
 Большаков В. С. 14, 15
 Бордовский О. К. 23, 99
 Боровик-Романова Т. Ф. 240
 Бражникова Л. В. 220, 285
 Бруевич С. В. 6, 9, 11—13, 91, 107, 118, 131, 143, 162—164, 171, 178, 190, 191, 193, 198—200, 206, 220, 223, 258, 262, 265, 269, 280, 281
 Брук Е. С. 87
 Брусиловский Г. М. 170, 251
 Бугаева Л. Н. 83
 Бурксер Е. С. 240

 Бурлакова З. П. 64, 84
 Бух К. 209, 212
 Быкова В. С. *см.* Шишкина А. В. 6

 Ваксман С. 86
 Вернадский В. И. 42, 86
 Вершинина О. А. *см.* Скопинцев Б. А. 18, 64, 66, 71, 77, 164, 182, 192, 196, 220
 Вивер В. А. *см.* Ушаков Д. Н.
 Винберг Г. Г. 45
 Виноградов А. П. 7, 42, 43, 45, 172, 238, 252, 255, 257, 284, 288
 Виноградов М. Е. 45, 46, 101
 Виноградова З. А. 48—51, 240, 241, 244, 247—249
 Виноградский С. 165
 Витюк Д. М. 64, 77, 81, 217, 223
 Владимирцев Ю. А. 15, 20
 см. также Войт С. С.
 Водяницкий В. А. 15, 18, 196, 258, 271, 282
 Войт С. С. 160, 264
 Волков И. И. 23—26, 128, 165, 168, 171, 235, 248, 252, 257
 Волковинский В. В. 45
 Воробьева Р. В. 193
 см. также Скопинцев Б. А. 192, 196, 220, 288
 Вотинцев К. К. 87
 Врангель Ф. Ф. 13

 Гельман Н. Е. 64
 Георгиев Ю. С. 16
 Глаголева М. А. 245
 см. также Страхов Н. М. 25, 27
 Глебович Г. А. 202
 Головин Ф. И. 138
 Гололобов Я. К. 75, 110, 112, 113, 131, 143, 145, 158, 169, 199, 200, 258, 262, 265, 269, 271, 280
 Гончаров В. П. 8, 9, 173
 Гончарова Т. О. *см.* Соломин Г. А.
 Горемыкин В. Э. 126, 137, 138
 Гортиков В. М. 276
 Горшкова Т. И. 29, 32
 Грищенко В. А. *см.* Виноградов А. П. 7, 172
 Гращенко С. М. 250
 см. также Колядин Л. Б. 249; Николаев В. Д. 249; Старик Н. Е. 37
 Грезе В. Н. 47
 Губин Ф. А. 115, 143, 159, 162, 163, 192, 193, 196, 220, 221, 288
 Гурский Ю. Н. 30, 31

- Даниленко А. Ф. 197, 263, 266
см. также Скопинцев Б. А. 70, 72, 74, 78, 102, 175, 176, 192, 259, 270
- Данильченко П. Г. 105, 116, 123, 141, 142, 144, 150, 162—164, 171, 174, 178, 221, 223, 258, 262
- Дацко В. Г. 32, 43, 44, 47, 63, 64, 67, 69—72, 75, 100, 102, 103, 172, 173, 175, 176, 182, 258, 266, 269, 272, 279
- Дацко В. Е. 84
- Делало Е. П. 46, 47
- Деменченко С. К. 193, 269
- Дехник Т. В. 43, 45
- Диттмар В. 191
- Добржанская М. А. 19, 43, 75, 77, 78, 107, 108, 110—113, 116, 157, 158, 162, 164, 188, 189, 200, 240, 264, 266, 272, 274, 282
- Добровольский А. Д. 16
- Дрожжин В. М. *см.* Николаев Д. С. 249
- Дроздова Т. В. 30, 238
- Егорова А. А. 178
- Егунов М. А. 55, 170, 178
- Емельянов Е. М. 36
- Емельянова Л. П. *см.* Гончаров В. П.
- Еременко В. Я. 238
- Жаворонкина В. К.
- Жаворонкина Т. К. 132, 241, 246, 248, 249, 251
- Заводнов С. С. 126, 127, 137—139, 142, 166
- Зазина О. Н. *см.* Бордовский О. К. 99
- Зайцев Ю. П. *см.* Балашов А. И. 85
- Зеленина Т. Ю. 72
- Зелинский Н. Д. 55, 170
- Зенкевич Л. А. 99, 245
- Зубов Н. Н. 101
- Иванов К. И. 34
- Иванов М. В. 164, 178
- Игнатов Б. Ф. 32
- Исаченко Б. Л. 55, 170, 178
- Кабанов В. В. 193
- Кабанова Ю. Г. 45
- Каравайко Г. И. 166, 202
- Караогланов З. 191, 196
- Карпов А. В. 18, 19, 72, 74, 142, 164, 182, 259, 270
- Киреева-Тузулакова Е. М. 164
- Киткин П. А. 17
- Кишкинова Т. С. *см.* Семenov А. Д. 85
- Кленова М. В. 6
- Климов И. Т. 251
- Книпович Н. М. 16, 106, 108, 109, 144, 150, 178, 196
- Кобленц-Мишке О. И. 45
- Ковалева К. И.
- Ковалева С. А. *см.* Батурин Г. Н. 249; Коченов А. В. 250
- Ковбасюк О. С. *см.* Виноградова З. А. 48, 51
- Коган Г. М. 240, 241, 244, 311, 247—249
см. также Балашов А. И. 112
- Колесников А. Г. 16, 20, 79, 161, 188, 245
- Колотов С. 190, 191, 194, 196, 197, 205, 207, 208
- Кольтгоф И. М. 124, 192
- Колядин Л. Б. 249
см. также Гращенко С. М. 250; Николаев Д. С. 249; Старик И. Е. 37
- Кондратьева Т. М. 275
- Кондырев Н. В. 190, 191
- Конюхова А. М. *см.* Гололобов Я. К. 110, 143, 145, 158, 169
- Копп Ф. И. 56, 178, 263
- Коржикова Л. И. 31, 80, 81
- Корн О. П. 250, 288
см. также Николаев Д. С. 249
- Коршун М. О. 64
- Коченов А. В. 30, 249, 250, 288
- Кривошей Е. Э. *см.* Виноградова З. А. 48, 51
- Крисс А. Е. 30, 38, 39, 46, 55—58, 61, 62, 170, 171, 178, 263
- Крылова Л. П. 64, 65, 67
- Крюков П. А. 126, 127, 137, 138
- Кузнецов С. И. 56, 132
- Кузнецов Ю. В. *см.* Гращенко С. М. 250; Колядин Л. Б. 249; Николаев Д. С. 249; Старик И. Е. 37
- Купер А. И. *см.* Черкинский С. Н. 164, 178, 179
- Лазарев К. Ф. 250
см. также Гращенко С. М. 250; Николаев Д. С. 249; Колядин Л. Б. 249; Старик И. Е. 37
- Ланская Л. А. 51, 53

- Латимер В. 123, 125
 Лебедева М. Н. 46, 55—57, 175
 Лебединцев А. А. 143, 170, 171, 190, 191
 Левченко В. М. 123, 137, 138, 164—166
 Легин В. К. *см.* Старик И. Е. 37
 Ледовский М. С. 115, 196
 см. также Гололобов Я. К. 110, 143, 145, 158, 169
 Леонов А. К. 11
 Лисицын А. П. 39, 103
 Лисовска В. I. *см.* Виноградова З. А. 48, 51
 Лубченко И. Ю. *см.* Страхов Н. М. 25, 27
 Лурье Ю. Ю. 251
 Любимова Е. М. 74, 87, 171, 248, 277
 Ляхин Ю. И. 212
- Мазуренко Е. А. *см.* Виноградова З. А. 48, 51
 Макаров С. О. 12
 Макарова К. А. 137, 164, 165
 Максимова М. П. 118—122, 126, 203, 205, 214, 216
 Малюга Д. П. 246
 Манская С. М. 238
 Маньковская Л. И. 197
 Маркинович Е. М. 55
 Меллер Л. 12
 Меликова О. С. *см.* Старик И. Е. 37, 249
 Мельникова Н. И. 85
 Мигаль А. К. 53
 Миронов Г. Н. 47
 Михайлов В. И. *см.* Балашов А. И. 85
 Михайлов О. В. *см.* Гончаров В. П.
 Мокиевская В. В. 240, 242, 243, 245
 Морачевский Д. Е. 213
 Моричева Н. П. 213, 214, 216
 Морозов Н. П. 239, 240
 Морозова-Водяницкая Н. В. 43
- Назаренко С. А. 121
 Некрасов Б. В. 105
 Нелепо Б. А. 20, 161, 188, 245
 Немцева М. И. *см.* Семенов А. Д. 85
 Неуймин Г. Г. 35, 36, 175
 Никитин В. И. 11, 42, 46, 105, 106, 150, 169
 Николаев Д. С. 249, 250, 288
 см. также Гращенко С. М. 250;
 Старик И. Е. 37
- Николаева Е. А. 65
 Никольский Б. П. 276
 Новицкий В. П. 156, 196
 см. также Гололобов Я. К. 110, 143, 145, 158, 169
 Новоселов А. А. 79, 97
- Овсяный Е. И. 238, 249
 Одум Е. 98, 99
 Озерова Н. А. 248
 Ольшанский Я. И. 255
 Осницкая Л. К. 55, 170, 174
 Остроумов Э. А. 23, 25, 26, 162, 163, 171, 235, 258, 262, 265
 Охотников И. Н. *см.* Андрющенко А. А.
- Павлова Г. А. *см.* Шишкина О. В. 6
 Парамонов А. Н. 35, 36
 Пашенкова А. П. *см.* Семенов А. Д. 85
 Петипа Т. С. 46, 47
 Пивоваров А. А. 17
 Пилипчук М. Ф. 248, 252, 257
 Пирогова М. В. 66, 75
 Пицык Г. К. 43, 53
 Позизовский А. Т. 194
 Попова Т. П. 241—245, 249, 251, 288
 Потапова Л. И. 30
 Потеряев Е. А. 78, 176
 Пшенина Т. И. 51, 240
 Пыркин Ю. Г. 17
- Раузер-Черноусова Д. М. 31
 Рахманова С. И. *см.* Черкинский С. Н.
 Рожанская Л. И. 246
 Рождественский А. В. 75, 170, 171, 196, 198, 205, 208
 Романкевич Е. А. 27, 29, 30, 103
 Романов А. С. 247
 Роменская Н. Н. 105
 Ромм И. И. 23
 Ронов А. Б. 29
 Рудаков Е. И. 278
 Рукина Е. А. 30, 38, 39, 61, 62, 170, 171, 263
 Рябинин А. И. 247
- Савич В. Г. 136
 Сажина Л. И. 46, 47
 Сакс В. Н. 37
 Сауков А. А. 248
 Селиванов Л. С. 194
 Семенов А. Д. 80, 85
 Сенделл Е. П. 192

- Сердобольский И. П. 252
 Симолин А. В. 72
 Синюков В. В. *см.* Войт С. С.
 Скворцов Е. Ф. 106, 150
 Скопинцев Б. А. 18, 19, 24, 34, 43, 46, 64—67, 70—75, 77—79, 81, 82, 85—89, 91, 94, 96, 98, 101, 102, 115, 118—122, 125, 126, 132, 135, 136, 138—140, 142—146, 149, 150, 152—155, 159—162, 164, 169, 171, 174—178, 182—185, 187, 189, 190, 192, 193, 196, 202, 203, 205, 214, 216, 220, 221, 224—226, 236, 241—245, 249—251, 259, 263, 266, 270, 275—277, 284, 288
 Смирнов Б. А. *см.* Бордовский О. К. 99
 Смирнов Э. В. 105, 135, 139, 140, 142, 143, 145, 150, 152—155, 159, 169, 184
 Соколова Г. А. 166, 202
 Соколова М. В. 86
 см. также Скопинцев Б. А. 70, 73, 78, 175, 176, 192, 259, 263, 266, 270
 Соколова М. Н. 99
 см. также Бордовский О. К. 99
 Соломин Г. А. 251
 Солянкин Е. В. 11—13, 220
 Сорокин Ю. И. 24, 44, 47, 50—61, 89, 90, 103, 122, 133, 134, 142, 146—148, 162, 164, 166, 169, 171, 174—176, 178—182, 185—187, 234, 235, 282, 288
 Старик И. Е. 37, 249
 Старик Ф. Е. *см.* Старик И. Е.
 Старикова Н. Д. 28, 29, 31, 79—81
 Стенгер В. А. 124
 Страхов Н. М. 6—8, 22, 23, 25, 27, 28, 32—34, 37, 165, 223, 257
 Супрунов А. Т. 53, 77, 83
 Тамонтьев В. П. 206
 Тимофеева С. Н. 43, 64, 66, 71, 72, 74, 77, 78, 102, 171, 192, 259, 263, 266, 270, 277
 см. также Скопинцев Б. А. 87, 175, 176
 Титова Г. А. 164
 Тихоненко А. С. *см.* Крисс А. Е. 61
 Тихонов М. К. 247
 Тримонис Э. С. 10, 33, 34, 41
 Трофимов А. В. 265
 Устинов В. Н. *см.* Виноградов А. П. 7, 172
 Ушаков Д. Н. 81
 Федосов М. В. 248
 Ферсман А. Е. 245
 Фесенко Н. Г. *см.* Соломин Г. А.
 Филиппов Д. М. 13, 15—17, 24, 101, 112, 175, 176, 196
 Финенко З. З. 44, 71
 Флоровская В. Н. 31
 Фомина Л. С. 23—25, 171, 235
 Фонселиус С. Х. 145
 Хаджиев М. Д. 191, 196
 Хайлов К. М. 64, 67, 84, 88, 97
 Холодный Н. Г. 165
 Хунджуа Г. Г. 17
 Цурикова А. П. 12, 220, 221, 285
 Цыплев Ю. И. *см.* Гончаров В. П.
 Черкинский С. Н. 164, 178, 179
 Чигирин Н. И. 105, 106, 116, 118, 119, 123, 132, 141, 142, 144, 150, 162—164, 171, 174, 178, 221, 223, 258, 262
 Шимкус К. М. 34
 Шишкина О. В. 6, 22, 192, 193
 Шлямин Б. А. 17
 Шокальский Ю. М. 16
 Шпиндлер И. Б. 13
 Штуковская Л. А. *см.* Скопинцев Б. А. 193
 Шульгина Е. Ф. 12, 220, 221, 285
 Жукарев С. А. 164
 Юрковский А. К. 284
 Юрьев В. И. 190, 191
 Яблокова О. Г. 79
 Якубова Л. И. 220
 Ярилова Е. А. 252
 Яшнов В. А. 89
 Adams D. D. 84
 Alexander J. 183, 184
 Armstrong F. A. 281, 283
 Atkinson L. P. 122, 145
 см. также Richards F. A. 90, 94, 128, 129, 201, 275, 276

- Banse K.** *см.* Cushing D. H. 54
Blaschke R. 33
Behrendt M. *см.* Degens E. T. 172
Bendschneider K. 265
Berger W. 212
Berner R. A. 138, 140, 141, 212
Benson B. B. 118
Brand Th. 87
Brandt K. 51
Brewer P. G. 145, 150, 241, 244, 246, 247, 256, 288
см. также Spencer D. W. 37, 241, 244, 246, 247, 255
Broecker W. *см.* Li Y. 214—216
Broenkow W. W. *см.* Richards F. A. 90, 92, 94, 128, 129, 201, 275, 276
Buch K. 202, 212, 214—216
Bukry D. 8
- Calberg St.** 63
Chave K. E. 213
Chen K. Y. 184, 188
Chester R. 29
Cline J. D. 19, 163, 164, 170, 183—185, 187, 188
см. также Richards F. A. 90—92, 94, 128, 129, 201, 275, 276
Connors D. N. 125, 212
Cooper L. H. 87, 136
Corwin N. *см.* Ketchum B. H. 283
Culberson C. 215, 216
Culkin F. 193, 202, 206, 208, 209, 220
Cushing D. H. 54
- Dafoe Th.** 124
Davis R. 126
Degens E. T. 97, 172
см. также Ross D. A. 7
Deuser W. G. 8, 53, 64, 71, 72, 75, 95, 104, 170, 172, 174, 175, 219, 234, 287
Dietz R. S. 128, 129, 275, 276
Dittmar W. *см.* Диттмар В. 191
Duedall J. W. 124
Duursma E. 72, 75
- Edmond J. M.** 214—217
Emery R. O. *см.* Dietz R. S. 128, 129, 275, 276
- Fleming R.** *см.* Sverdrup H. 126, 194, 220, 268, 269, 271
Fonselius S. H. 94, 284
Fukal R. 252
- Gaines A.** 142, 201, 236
Garrels R. M. 124, 137
Garret W. D. 85
Gieskes J. M. 94, 214—217
Gillbricht M. 63
Goldberg E. D. 251, 284
Gordon D. 99
Gotthardt B. *см.* Degens E. T. 172
Grasshoff K. A. 92
Gripenberg St. 212, 215
- Hargave B. T.** 98
Harned H. S. 126
Harvey H. W. 119, 209, 254
Hastings B. 128, 276
Horn M. K. *см.* Bukry D. 8
Horne R. A. 251
Humphrey G. R. *см.* Cushing D. H. 54
Hunt J. M. 172
- Ilgar O.** 220
Iohannes R. E. 100
- Jannasch H. W.** 97
Jensen A. 45
Jewell W. 86
Johnson M. *см.* Sverdrup H. 126, 194, 220, 268, 269, 271
Johnston W. 199
- Kester D. R.** 125, 129, 203, 276
Ketchum B. H. 283
см. также Redfield A. C. 90, 101, 283
Keys A. 63, 64, 72
King S. A. *см.* Bukry D. 8
Knull J. R. 236
Koroleff F. F. 261
Kramer J. R. 212
Krauskopf K. B. 124, 250—255, 257
Krause H. R. 88
Kremling K. 213
Krey J. 49
Krogh A. 63, 64, 72
- Laevastu T.** 49
см. также Cushing D. H. 54
Li Y. 214—216
Liman J. 214—217
- MacIlvaine J.** *см.* Ross D. 7
Mann K. H. 233

- Maronny G. 138
 McCarty P. 86
 McIntyre W. 214—217
 Menly W. G. 188
 Menzel D. W. 64, 71
 Morris A. W. 194, 198
 Morris J. C. 184, 188
 Müller G. 33
- Naesser C. R. 137
 Neumann 18
- Östlund H. G. 21, 183, 184
- Park K. 132
 Pate J. B. 193
 Peterson M. N. A. 212
 Pilson M. 142, 201, 236
 Platford R. F. 124
 Pytkowicz R. M. 125, 129, 203, 212, 215, 216, 276
- Raben E. 51
 Rakestraw N. *см.* Brand Th. 87
 Redfield A. C. 90, 101, 283
 Renn Ch. *см.* Brand Th. 87
 Richards F. A. 19, 84, 90, 91, 118, 122, 128, 145, 163, 164, 170, 183—185, 187, 188, 201, 236, 275, 276
см. также Redfield A. C. 90, 101, 283
 Riley G. A. 39, 45, 99
 Riley J. P. 194, 198, 214
 Robinson R. 72, 193, 265
 Ross D. A. 7, 124
 Ruff C. D. 188
- Santer M. *см.* Vishniac W. 166
 Satovni M. *см.* Iohannes R. E. 100
 Seiwel H. R. 75
 Sendroy J. 128, 276
- Sen-Cupta R. 73, 139, 145, 260, 264, 265, 266, 270
 Shepard F. P. *см.* Dietz R. S. 128, 129, 275, 276
 Sholes S. 126
 Sillen L. G. 124
 Skirrow G. 202, 214
 Spencer D. W. 37, 145, 150, 238, 241, 244—247, 255, 256, 288
 Steeman Nielsen E. 45
 Strickland J. D. H. 51
 Suchs P. L. *см.* Spencer D. W. 37, 238, 241, 244, 246, 247, 255, 256
 Suess E. 213
 Sverdrup H. 126, 194, 220, 268, 269, 271
 Szekiolda K. 63
- Takahashi T. *см.* Li Y. 214—216
 Thompson T. 124, 199
 Thorstenson D. C. 139
 Timmerman E. 214, 216
 Trask P. 103
- Ulliot Ph. 220
- Vaccaro R. F. 51, 64, 71, 265
см. также Ketchum B. H. 283, Richards F. A. 90
 Valensi G. 138
 Van Hemert D. *см.* Riley G. A. 39
 Vishniac W. 166
- Wangersky R. I. 213
см. также Riley G. A. 39
 Wattenberg H. 121, 132, 201, 202, 211, 213, 214, 216, 224
 Wheatland A. B. 137, 178
 Whitfield M. 139, 141
 Williams P. M. 97
 Winogradsky S. 165
 Wirth H. 199

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Агрегаты:**
органические 39, 40
сорбция фосфатов 284
- Адвекция** 15, 16
- Азот:**
изотопы 118
молекулярный 116—118
органический 72, 80, 81, 88
вертикальное распределение 73
концентрация в планктоне 51—54
методы определения 64
соединения минеральные 258—269
— органические 84, 116
- Азотфиксаторы** 55
- Активности коэффициенты** 123—130, 251
сульфид-ионов 138, 139
- Алюминий:**
концентрация 49, 50, 238—240
— в планктоне 49, 50
формы существования 238—239
- Аминокислоты** 80—81
связанные, в донных отложениях 30
- Аммоний:**
в иловой воде 25
образование при сульфатредукции 92—95
распределение 258—262
— вертикальное 20, 268
- Аммонификация** 87, 264
влияние на щелочность 201
- Анаэробная зона (см. также Сероводородная зона):**
объем 9
содержание сероводорода 116
- Анионы** 248—249
- Аргон** в сероводородсодержащих водах 118
- Арсенаты** 251
- Атмосферные осадки:**
объем поступления 12, 13
органическое вещество 85
- Аэробная зона (см. также Кислородная зона), содержание кислорода** 116
- Бактериальная пленка** 178
- Бактерии** 46, 55—62
автотрофные 182
активность 90
анаэробные, влияние сероводорода 100
вертикальное распределение 70, 89, 90
нитрифицирующие 262
продукция 46
развитие в БПК-опытах 96—97
— и лимитирование 97—98
сапрофиты 55—57
— в глубинной воде 57, 58
— в иле 61, 62
серные 178
серобактерии пурпурные 55
сульфатредуцирующие 170, 171, 173, 174
тионовые 178—180
хемоавтотрофы 46
- Баланс:**
водный 11—13
компонентов солевого состава 219—225
органического вещества 100—104
солевой 13
- Барий, концентрация в планктоне и в воде** 49—50
- Батометры** 132—136, 139, 141, 164, 165
металлические, загрязнение 56—59
стерильные 56—58
- Белок:**
в планктоне 50—52
разложение 55, 56
- Бентос:**
биомасса в морях и океанах 99
влияние сероводорода 100
граница существования 42
участие в трансформации органического вещества 99
- Беспозвоночные** 99
- Бикарбонат-ионы** 225—237
активности коэффициент 125—127
вертикальное распределение 209—210, 226, 230
время пребывания 285, 286
дисбаланс 221—224
диссоциации константа 126, 127
влияние давления 214
- Бикарбонаты, динамика трансформации** 225—237
- Биогенные элементы** 77, 258—284
вертикальное распределение 91, 92
источники в древнечерноморском бассейне 31
оборачиваемость 100
в планктоне, соотношение 91, 92
регенерация 90—95
- Биомассы:**
бактерий 57—61
в иле 61, 62
бентоса, в морях и океанах 90
зоопланктона 46, 47
в океане 46
фитопланктона 43
- Биохимическое потребление кислорода (БПК)** 63, 66, 77—79, 96, 97, 176

- детритом и донными отложениями 98
- Битумоиды в донных отложениях 30
- Борная кислота, диссоциации константа 215
- Бор-хлорный коэффициент 202
- Брожение 94
- Бром (см. также Хлорность) 194
- Бром-хлорный коэффициент 194
- Ванадий:**
 концентрация 239, 249, 255—257
 вертикальное распределение 248, 249
 формы существования 239
 — — в кислородной зоне 252—254
 — — в сероводородной зоне 255—257
- Вертикальная циркуляция 7, 15, 272—275
- Вертикальный перенос вод 15, 18—21, 77, 160—162, 183, 188—190
- Взвеси (см. также Детрит) 34—42
 аминокислоты 80, 81
 кальция карбонат 217
 органическое вещество 99
 состав 71
 углеводы 79, 80
 формы существования в кислородной зоне 254
 — — в сероводородной зоне 256
- Витамин В₁₂ 83
 в беспозвоночных 53
 в фитопланктоне 53
- Водный баланс 11—13
- Водообмен с Азовским морем 11—13
 через Босфор 11—14
- Водород 122
 концентрация в планктоне 52
- Восстановление сульфатов см. Сульфатредукция
- Время подъема вод 18
- Время оборота (turnover time):
 кислорода 19
 у границы H₂S-зоны 183
 сероводорода 19, 181
 вертикальное распределение 185, 186
 у границы H₂S-зоны 183
- Время пребывания (residence time) 284—289
 вод 18, 21
 галогенов 225
 консервативных элементов 234
 марганца 245
 сероводорода 181, 286—288
- Высокомолекулярные соединения 84
- Газовый режим 23
- Галогены:
 время пребывания 225, 286—288
 содержание 285—288
- Галоклин 16
- Гексозы 80
- Гель-фильтрация 84
- Гидроксил-ионы 253
- Гидролиз органического вещества взвесей 99
- Гидроокиси железа 257
 — железа и марганца, окисление сероводорода 165
- Гидросульфид-ионы 166—168
 активности коэффициент 126—128
 вертикальное распределение 168
 диссоциации константа 127, 128, 167
 определение 142
- Гидротроилит в донных отложениях 24
- Гидрофосфат-ионы:
 активности коэффициент 128—130
 диссоциации константа 128—130
 расчет концентрации 278
- Главное гидрографическое управление 3, 106, 143—145
- Главные ионы 190—209
 баланс 219—225
- Глубина максимальная 8
 — средняя 8
- «Граница жизни» 42, 150, 177, 288
- Гуминовые кислоты в донных отложениях 30
- Гумус 40, 84—87, 101, 103
 накопление при инкубации проб с детритом 99, 100
 скорость поступления 102
- Гумусовые соединения 65, 97, 102, 284
- Давление гидростатическое, влияние на диссоциацию угольной кислоты 216**
- Дебая—Гюккеля формула 123
- Денитрификация 263—265, 268, 282, 284
- Детрит (см. также Взвеси; Органическое вещество) 36—41, 62, 70
 БПК, скорость 129
 разложение 86—100
 влияние сероводорода 30, 88
 на дне 30
- Дигидрофосфат-ионы:
 активность 128—130
 диссоциации константа 129—130
 расчет концентрации 278
- Диссоциации константы

- бикарбонат-ионов 126, 127
 влияние давления 214
 борной кислоты 215
 гидросульфид-ионов 127, 128, 138, 167
 гидрофосфат-ионов 128—130
 дигидрофосфат-ионов 128—130
 сероводорода 128, 138, 167
 угольной кислоты 119, 126, 127, 218
 влияние давления 216
 фосфорной кислоты 128—130
 Донные отложения 21—34
 древнечерноморского бассейна 6—8, 22
 карбонаты 32—34
 марганец 245—246
 окислительно-восстановительный потенциал 22, 23, 25, 139
 органический углерод 26—32
 органическое вещество 27, 30—32
 потребление кислорода 98
 уран 249, 250
 pH 22, 23
- Железа гидроокись** 257
 окисление сероводорода 165
Железа сульфид 257
 конкреции 25
 миграция в донных отложениях 25, 26
 образование 241
Железо:
 ионы 252, 255
 концентрация 238—241, 254—256
 — в планктоне и воде 49, 50
 формы существования 23, 239—242
 — в кислородной зоне 253—255
 — в сероводородной зоне 255—257, 284
Жирные кислоты 81—83
 в поверхностной пленке 85
Жиры:
 в планктоне 50—52
 разложение 88
- Зоопланктон** 45—47
 биомасса 69
 вертикальное распределение 89
 влияние сероводорода 100
 пища 57
 химический состав 47—54
- Изолинии, распределение** 16, 150, 160
Иловая вода:
 аммоний 25
 изотопный состав серы 7, 172
- органический углерод 7, 27—31
 сероводород 24—26
 распределение 171
 углерод ^{14}C 7
 хлорность 6
 щелочность 25
Илы 32
 бактерии 61
 глубоководные, микроскопия 30
 сапропелевые:
 кальция карбонат 28, 33
 состав органического вещества 30
Ионий, концентрация 250
Ионная сила 123, 124
Ионное произведение воды 253
Ионные пары 251
Ионы, активность 123—126, 251
Испарение 12
История 6—8
История изучения Черного моря 3, 16, 55
 обнаружение сероводорода 3, 105
 определения сероводорода 142—145
 первые определения азота 116
 — — аммония 258
 — — главных ионов 190
 — — кобальта 246
 — — насыщенности вод CaCO_3 213
 — — нитритов 262
 — — окислительно-восстановительного потенциала 132
 — — органического углерода 63
 — — первичной продукции 43
 — — сероводорода 170
 — — сульфитов 162
 — — тиосульфатов 162
 — — углерода двуокиси 118
 — — pH 131
 — — Eh 132
- Йодиды** 241
- Кадмий в сероводородной зоне** 256
Калий 205, 206
 активность ионов 125, 251
Кальций 206—208, 254, 255
 активность ионов 125, 126, 251
 вертикальное распределение 125, 218, 226, 228, 232, 233
 время пребывания 286—288
 динамика 233—237
 дисбаланс 221—225
 концентрация в планктоне и в воде 49, 50
 определение 193, 194

- среднее содержание 231—233, 285, 286
 формы существования 254
 Кальция карбонат 212—219, 221, 223, 224
 во взвесах 41, 42
 в донных отложениях 8, 27, 28, 32—34
 растворение 219, 232, 235, 236
 Кальция фосфат 91—94, 275—277, 284
 произведение растворимости 128, 277
 Карбонат-ионы:
 активности коэффициенты 125—127, 251
 вертикальное распределение 210, 218
 концентрация 253
 Карбонатная система 209—219
 Карбонаты.
 во взвеси 37, 41, 42
 в донных отложениях 7, 8, 33
 кальция 212—219, 221, 223, 224
 в донных отложениях 8, 27, 28, 32—34
 растворение 219, 232, 235, 236
 Каротиноиды в фитопланктоне 51
 Катионы 240—248
 активности коэффициенты 251
 Кинетика аммонификации 87
 — окисления сероводорода 183—190
 — фосфатофикации 87
 Кислород 2, 105—116
 вертикальное распределение в промежуточной зоне 146
 — — и распределение Eh 136, 137, 146
 насыщение воды 253
 поступление 16
 в халистатической области 19
 Кислородная зона (см. также Аэробная зона) 18
 микроэлементы 252—255
 нижняя граница 42, 170
 толщина 110, 114
 Кислородный эквивалент 90
 для планктона 54
 Клетчатка 40
 разложение, бактерии 55
 Кобальт
 взвешенная фракция 239, 246
 концентрация 246
 формы существования в кислородной зоне 254
 — — в сероводородной зоне 256, 257
 Кокколитофориды 33, 34, 45
 Комплексы 251
 Конвергенция 24, 25
 Конкреции сульфида железа 25
 Кремний, концентрация в планктоне и в воде 49, 50
 Круговорот вещества 42

 Легкие металлы 239, 240
 Липиды 88
 во взвесах 40
 холинсодержащие 84
 Литий 239
 концентрация в планктоне и в воде 49, 50

 Магний 208, 209
 активность ионов 125, 126
 баланс 221—225
 вертикальное распределение 125, 218, 226, 227, 232, 233
 время пребывания 286—288
 динамика 233—237
 концентрация в планктоне и в воде 49, 50
 определение 193, 194
 среднее содержание 231—233, 285, 286
 Макрофиты, продукция 103
 Марганец 238, 242—246
 время пребывания 286—288
 ионы (2+) 252, 254
 концентрация 254—256
 — в планктоне и в воде 49, 50
 формы существования в кислородной зоне 254
 — — в сероводородной зоне 256, 257
 Медь:
 концентрация 238, 247, 254—256
 — в планктоне и в воде 49, 50
 формы существования 238
 — — в кислородной зоне 254
 — — в сероводородной зоне 256, 257
 Меркаптаны 84
 Меромиктические озера 3
 Металлы в кислородной зоне 254
 — в сероводородной зоне 255—257
 Метан 122—123
 Микроэлементы 238—257, 289
 Минерализация органического вещества 176
 в анаэробной зоне 67, 68, 88, 90—95
 детрита 99, 100
 скорость 102, 103
 фосфорсодержащего 284
 Молибден:
 концентрация 238, 239, 248, 249, 254—257

- вертикальное распределение 248
 формы существования 239, 248, 252, 257
 Морфометрия 8—11
 Мутность (см. также Прозрачность) 35
 Мышьяк, концентрация 248, 254, 256
- Натрий** 205, 206
 ионы, коэффициент активности 125, 126
 Натрия сульфид, окисление 166
- Никель:**
 концентрация 238—239, 246, 247, 254, 256, 257
 формы существования
 — — в кислородной зоне 252—255
 — — в сероводородной зоне 256, 257
- Нитраты 265—268
 Нитриты 262—265
 вертикальное распределение 268
- Нитрификация 262, 263, 267, 268
- Обмен с атмосферой углекислым газом** 119
- Объем** 8
 послойный 9, 11
- Окисление:**
 в глубинных водах 55
 органического вещества 90, 91, 96
 — — планктонного 90, 91
 сероводорода 19, 177—190
 скорость 109, 111, 272
- Окислительно-восстановительный потенциал (E_h)** 132—141, 252, 253
 в донных осадках 22, 23, 26
 распределение 243
 в слое сосуществования H_2S и O_2 170, 197, 198
- Олово в сероводородной зоне 256
- Органический углерод** 43, 67—72
 в атмосферных осадках 85
 вертикальное распределение 67—72, 75
 в донных отложениях 7, 24—32, 97—98
 изменение при хранении воды 96, 97, 176
 в иловых растворах 27—31
 методы определения 63—64
 обмен между морями 102, 104
 отношение C/N 72
 в планктоне 51, 54
- в речном стоке 102, 104
 углеводов 80
 в фитопланктоне 43, 44
- Органическое вещество** 4, 5, 63—104
 автохтонное 102, 103
 аллохтонное 85, 102
 поступление 102—104
 баланс 100—104
 взвесей (см. также Детрит) 38—41
 взвешенное, вертикальное распределение 68, 71
 — состав 71
 время пребывания 288
 на дне 29
 в донных отложениях 7, 8, 27—32
 захоронение 32
 коллоидное 68
 лабильное, лимитирующие концентрации 97
 легкоусвояемое 61, 62, 103
 методы определения 63—66, 75, 78, 84
 минерализация 176
 в анаэробной зоне 67, 68, 88, 90—95
 скорость 102, 103
 нестойкое 175
 распределение 24, 96
 перенос в глубинные слои 25, 101
 плазменное 40
 планктона 50
 окисление 90, 91, 96
 состав 50—53
 происхождение 85—90
 разделение гель-фильтрацией 84
 разложение 83, 86—100, 102, 103
 анаэробное, образование сероводорода 88, 171, 172
 в анаэробной зоне 88, 116, 118
 распределение 100—103
 расход на сульфатредукцию 176, 180
 в сапропелевых илах, состав 30
 состав 79—84
 стойкое 103
 время пребывания 288
 трансформация, влияние сероводорода 30, 88
 фоссилзации коэффициент 32
 хемосинтез 103
- Осадкообразование, скорость** 32, 37, 38
- Палеогеография** 6—8
- П/Б коэффициент**
 зоопланктона 47
 в океане 46

- фитопланктона 43, 45
 Пена 82
 перманганатная окисляемость 112
 разделение ПАВ 84
 Пентозы 80
 Первичная продукция 24, 31, 32, 43—45, 58, 104, 162, 176, 271, 272
 Перемешивание 17—21
 Переходный слой 136, 137
 Перманганатная окисляемость 75—78, 176
 методы определения 63, 65, 66, 75
 отношение к С 69, 70
 в поверхностной пленке 85
 Пигменты в донных отложениях 30, 31
 в фитопланктоне 51
 Пирит в донных отложениях 24, 28
 Пищевые цепи 100
 Планктон:
 биогенные элементы, соотношение 91
 граница распространения 150
 лимитирующие элементы 279
 нано- 39
 распределение 275
 — вертикальное 38
 химический состав 47—54
 Плотность условная 106
 Площадь поверхности 8, 9
 Поверхностная пленка, органическое вещество 85
 Поверхностноактивные вещества 84, 85
 Поверхность органических агрегатов, площадь 39
 Поглощение света 34—36
 Придонная вода, хлорность 6
 Придонный слой, характеристика 253
 Провитамин D в планктоне 51
 Продуктивность 32, 77
 Продукция:
 бактерий 58, 59
 зоопланктона 46, 47
 макрофитов 103
 первичная см. Первичная продукция
 сапрофитов в глубинных водах 59
 хемосинтетическая 59, 103, 104, 181, 182, 189, 190
 Прозрачность (см. также Мутность; Поглощение света) 34, 35
 Произведение растворимости 254—256
 карбоната кальция 211—218
 фосфата кальция 128, 277
 Промежуточная зона 59, 136, 137, 146, 197, 198, 276
 характеристика 243
 Радий 250
 Радиоактивные элементы 249, 250
 Растворение карбонатов 42, 217, 219, 224, 225, 235, 236
 Речной сток 12
 содержание ионов 220—223
 Ртуть:
 взвешенная фракция 239, 248
 концентрация 248, 254, 256, 257
 формы существования в кислородной зоне 252, 254
 — — в сероводородной зоне 256
 Рубидий 239
 Свинец:
 концентрация 247, 252, 254, 256, 257
 формы существования в кислородной зоне 254
 — — в сероводородной зоне 256
 Сера 165—166
 в донных отложениях 24
 изотопный состав 7, 172
 коллоидальная 163—165
 образование при окислении H_2S 183
 система сульфид-ион — S 137—141
 соединения 237
 восстановленные 70, 167, 168, 233—235
 — в донных отложениях 23—27
 органические, в донных отложениях 24
 Серебро:
 концентрация 248, 254—256
 — в планктоне и в воде 49, 50
 формы существования в кислородной зоне 252—255
 — — в сероводородной зоне 256, 257
 Сероводород 105, 141—162
 влияние на бактерий 100, 261, 262
 — на минерализацию органического вещества 88
 — на организмы 100
 — на трансформацию органического вещества 30, 100
 время пребывания 181, 183, 286—288
 диссоциации константы 127, 138, 167
 в донных отложениях 23—26
 концентрация 253
 образование 170—177, 180—182, 189, 190
 — при разложении детрита 88
 — при хранении воды 96
 окисление 19, 164, 177—190

- гидроокисями железа и марганца 165
 изменение Eh 137
 скорость 109, 111, 272
 происхождение 170—177
 распределение 143—162, 272
 вертикальное 20, 21, 92, 93, 167, 168
 — и распределение Eh и O_2 136, 137
 слой сосуществования с кислородом 111, 114, 169, 170, 176, 185, 186, 189, 190
 окислительно-восстановительный потенциал 197, 198
 содержание 143—162, 234, 235, 285, 286, 289
 общее 116
 состояние 142, 143, 166—169
 Сероводородная зона (см. также Анаэробная зона) 18, 253
 верхняя граница 21, 169
 изменчивость 150
 распределение 42
 металлы 255—257
 объем 9
 Сероводородсодержащие воды 3, 13
 азот молекулярный 116—118
 аргон 118
 Силикаты 77, 271, 278—282
 Солевой баланс 13, 219—225
 Солевой состав 190—209
 Соленость 6—8, 18, 191, 196
 босфорских вод 12, 220, 221
 вертикальное распределение 14, 15, 35, 106, 114
 области устойчивости см. «Халистатические» области
 сезонная изменчивость 14, 75, 77
 суточные изменения 160
 Спирты жирного ряда в поверхностной пленке 85
 Стерины в планктоне 51
 Стероиды эфиры 84
 Стероиды 84
 Стронций 206
 концентрация 254, 255
 — в планктоне и в воде 49, 50
 формы существования 254
 Сульфат-ионы:
 активности коэффициент 125, 126
 вертикальное распределение 229
 время пребывания 286—288
 динамика 225, 226, 229, 231—237
 образование при окислении H_2S 184
 среднее содержание 231—233, 285, 286, 289
 Сульфатредукция 170—177, 198, 199
 вблизи границы анаэробной зоны 149
 в донных отложениях 25—27, 172
 в древнечерноморском бассейне 7
 интенсивность 162, 174—177
 отношения $S : C$ и $S : N$ 92, 93
 скорость 180—182, 234
 Сульфаты 196—199
 восстановление см. Сульфатредукция
 в донных отложениях 25—27
 определение 192, 193, 197
 Сульфид-ионы:
 активности коэффициент 126, 128, 139, 251
 связь с Eh 137—141
 концентрация 253
 расчет концентрации 138, 139, 166—168
 Сульфиды:
 в донных отложениях 23, 24
 железа 257
 конкреции 25
 миграция в донных отложениях 25, 26
 образование 241
 металлов, в сероводородной зоне 255—257
 натрия, окисление 166
 окисление 19, 164, 236
 Сульфиты 162—165, 183
 Сурьма 247—248, 254, 256
 взвешенная фракция 239, 247
 Температура 14, 16, 253
 вертикальное распределение 15, 35, 106, 167, 204
 слой минимума 15, 16
 Термоклин 16, 37, 106
 Течения глубинные 16, 17
 — поверхностные 16
 Тиосульфаты 162—165, 183
 в донных отложениях 23
 окисление 165, 166, 179
 — в присутствии нитратов 166
 Титан 238—240
 Торий 250
 Турбулентная диффузия 17, 20, 21, 79, 189
 Тяжелые металлы 240—249
 Углеводороды 122
 в поверхностной пленке 85

- Углеводы 79, 80
 в донных отложениях 30
 в планктоне 50—52
 разложение 55, 88
- Углерод:
 изотоп ^{13}C в планктоне 53
 изотопное отношение $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 95
 вертикальное распределение 172
- Углерода двуокись 118—122, 217
 ассимиляция бактериальная 55, 56
 вертикальное распределение 210, 211, 219
 образование 219
- Угольная кислота:
 вертикальное распределение 210
 диссоциации константы 126, 127, 119
 вертикальное распределение 218
 влияние давления 216
- Уран 249, 250
 время пребывания 288
- Устойчивость вод 35, 36
- Фекальные комки 36, 40, 100
- Феофитин в донных отложениях 30, 31
- Фитопланктон 40, 43—45
 химический состав 47—54
- Фосфат-ионы:
 активности коэффициент 128—130
 расчет концентрации 276, 278
- Фосфатофикация 87
- Фосфаты 69, 251, 269—278
 вертикальное распределение 97, 281, 282
 восстановление 55, 94
 в глубинных водах 92
 кальция произведения растворимости 128, 277
 образование 91—94, 284
 отношение N P 283, 284
 сорбция агрегатами 284
- Фосфин 55, 94
- Фосфор:
 органический 73—75, 284
 методы определения 65
 в планктоне 52, 54
 — и в воде 49, 50
- Фосфорная кислота:
 диссоциации константы 128—130
 расчет концентрации 278
- Фотосинтез, интенсивность 24, 78
- Фториды 251
- «Халистатические» области 16, 19
- Хемосинтез 59, 103, 104, 181, 182, 189, 190
- Хитин 40
 разложение, бактерии 55
- Хлорид-ионы, коэффициент активности 126
- Хлоридный эквивалент 194, 195
- Хлорность 194—196, 253
 баланс 221—224
 вертикальное распределение 14, 92, 93, 146, 148, 149, 167, 195—197, 204, 205, 218
 иловой воды 6
 определение 192, 194
 придонной воды 6
- Хлорофилл:
 в донных отложениях 30, 31
 в фитопланктоне 51
- Холестерин в планктоне 51
- Хром:
 концентрация 254, 256
 формы существования 238
 — — в кислородной зоне 252, 254
 — — в сероводородной зоне 256
- Цинк:
 концентрация 247, 252, 254, 256, 257
 — в планктоне и в воде 49, 50
 формы существования 239
 — — в кислородной зоне 252, 254
 — — в сероводородной зоне 256, 257
- Циркуляция 13—21, 113—116, 272, 273, 275
- Щелочные металлы 206, 209
 коэффициенты активности 125—126, 251
- Щелочность 199—205
 вертикальное распределение 167, 253
 гидросульфидная 168, 213
 изменение при окислении сероводорода 183
 — при хранении воды 96
 иловой воды 25
 карбонатная, вертикальное распределение 230, 253
 определение 193
- Щелочно-хлорный коэффициент 198—202
- Эвтрофикация 4
- Эфиры жирных кислот в поверхностной пленке 85
- pH 131—132, 253
 вертикальное распределение 167, 204, 205, 218
 влияние давления 216
 в донных осадках 22, 23

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Часть I	
<i>Краткая физико-географическая, гидрологическая, геологическая и биологическая характеристика Черного моря</i>	
Глава 1. Физико-географический очерк Черного моря	6
Глава 2. Морфометрия современного Черного моря	8
Глава 3. Водный баланс	11
Глава 4. Гидрология моря	13
Глава 5. Геология моря	21
5.1. Некоторая химическая характеристика донных осадков	22
5.2. Взвешенные частицы (взвеси)	34
Глава 6. Биология моря	42
6.1. Фитопланктон	43
6.2. Зоопланктон	45
6.3. Химический состав планктонных организмов	47
6.4. Бактерии	55
Часть II	
<i>Химия вод Черного моря</i>	
Глава 7. Органическое вещество	63
7.1. Методы определения	—
7.2. Общее содержание в воде органического вещества	67
7.3. Содержание отдельных компонентов органического вещества	79
7.4. Происхождение органического вещества, его образование при разложении органических остатков планктона и его убыль	84
7.5. Распределение и баланс органического вещества в воде Черного моря	100
Глава 8. Растворенные газы	105
8.1. Кислород	—
8.2. Азот (свободный азот)	116
8.3. Двуокись углерода (CO_2)	118
8.4. Метан	122
Глава 9. Коэффициенты активности	123
Глава 10. Концентрация водородных ионов (pH)	131
Глава 11. Окислительно-восстановительный потенциал (ОВП)	132
Глава 12. Сероводород и другие восстановленные соединения серы (содержание и распределение)	141
12.1. Сероводород (H_2S)	—
12.2. Сульфиты и тиосульфаты	162
12.3. Сера свободная (S^0)	165
12.4. Состояние сероводорода в воде Черного моря	167
12.5. Слой сосуществования кислорода и сероводорода	169
Глава 13. Происхождение и образование сероводорода	170
Глава 14. Окисление сероводорода	177
14.1. Результаты микробиологических исследований	178
14.2. Результаты химических исследований	182
Глава 15. Главные ионы	190
15.1. Методы анализа	192
15.2. Содержание главных ионов	194
Глава 16. Карбонатная система	209
Глава 17. Баланс некоторых компонентов солевого состава в воде Черного моря	219
Глава 18. Особенности поведения сульфатов, бикарбонатов кальция и магния в воде Черного моря	225

Глава 19. Микроэлементы	238
19.1. Аналитически найденное содержание микроэлементов	—
19.2. Сравнение найденного и расчетного содержания микроэлементов	250
а) Кислородная зона Черного моря	252
б) Сероводородная зона Черного моря	255
Глава 20. Биогенные элементы	258
20.1. Минеральные соединения азота	—
20.2. Фосфаты	269
20.3. Силикаты	278
20.4. Вертикальное распределение биогенных элементов и величины отношений их концентраций	281
Глава 21. Среднее время пребывания некоторых элементов в воде Черного моря	284
Заключение	289
Список литературы	291
Именной указатель	321
Предметный указатель	327

Борис Александрович Скопинцев

**ФОРМИРОВАНИЕ
СОВРЕМЕННОГО
ХИМИЧЕСКОГО
СОСТАВА
ВОД
ЧЕРНОГО
МОРЯ**

Редактор З. И. Мироненко
Художник И. Н. Кошаровский
Художественный редактор Б. А. Денисовский
Технический редактор Л. М. Шишкова
Корректоры: Г. И. Римант, А. В. Хюркес

Сдано в набор 20/VI 1975 г. Подписано к печати 17/X 1975 г. М-17347. Формат 60×90¹/₁₆, бумага тип. № 1. Печ. л. 21,0. Уч.-изд. л. 22,95. Тираж 1250 экз. Индекс ОЛ-57. Заказ № 346. Цена 2 р. 46 к. Гидрометеонздат 199053. Ленинград, 2-я линия, д. 23. Ленинградская типография № 8 Союзполиграфпрома при Государственном комитете Совета Министров СССР по делам издательства, полиграфии и книжной торговли. 190000, Ленинград. Прачечный пер., 6