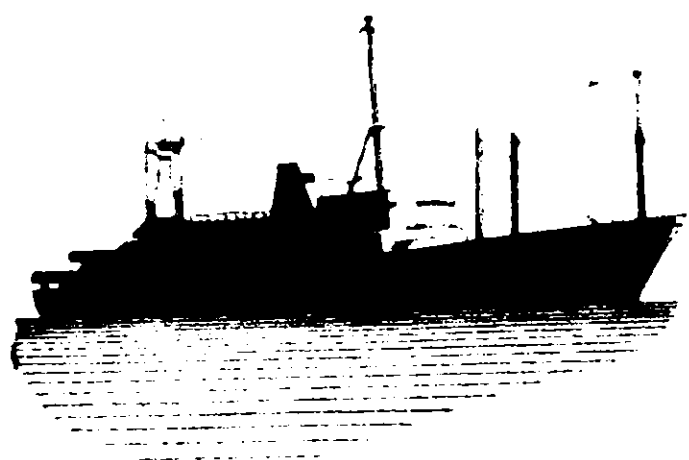


# ОКЕАНОЛОГИЯ



## ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР

член-корреспондент АН СССР  
А. С. Монин

## РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

член-корреспондент АН СССР  
Н. Л. Безруков

доктор геологических наук  
О. К. Бурдовский

доктор биологических наук  
М. Е. Виноградов

кандидат химических наук  
И. Н. Волков

доктор физико-математических наук  
В. М. Гоменкович

член-корреспондент АН СССР  
А. Н. Лисицын

доктор физико-математических наук  
Ю. П. Непрочтов

доктор физико-математических наук  
О. Г. Сорокин

# ОКЕАНОЛОГИЯ

## ХИМИЯ ОКЕАНА

Том 1

### ХИМИЯ ВОД ОКЕАНА

ОТВЕТСТВЕННЫЕ РЕДАКТОРЫ

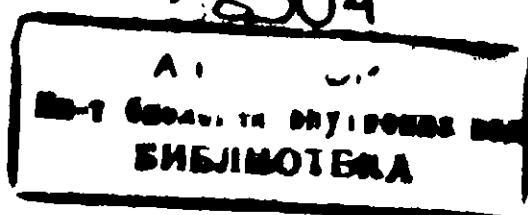
доктор геолого-минералогических наук  
О. К. Бордовский

кандидат географических наук  
В. И. Иваненков

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

Москва 1979

28504



# ПРЕДИСЛОВИЕ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА СЕРИИ «ОКЕАНОЛОГИЯ»

В XIX в. и первой половине XX в. в науках об океане преобладал описательный подход (в связи с чем они объединялись под термином «океанография»), причем описывалось главным образом географическое распределение тех или иных явлений и характеристик (так что описания имели прежде всего региональный характер и лишь затем поднимались на уровень глобального синтеза). К середине XX в. этот необходимый этап развития наук об океане был в основном завершен, и, располагая накопленной описательной основой, специалисты по этим наукам смогли перейти от описания распределений к анализу процессов.

Современная океанология — это наука о физических, химических, геологических и биологических процессах в Мировом океане. Исследования этих процессов объединяются вследствие единства среды, в которой они происходят, многообразных взаимодействий между ними, единого методологического подхода к их изучению — исследования трансформации и обмена энергии и веществ в океане — и, наконец, единства главных технических средств исследований — научно-исследовательских судов.

Первое монографическое изложение основ современной океанологии было осуществлено в многотомном издании «The Sea» (т. 1 — 1962 г., т. 2 и 3 — 1963, т. 4 — 1970, т. 5 — 1974 г.). За полтора десятка лет, прошедших после написания первых томов этой монографии, накоплено много новых знаний, которые внесли изменения в фундамент нашего понимания процессов в океане (таковы, например, в области физики океана сведения об его вертикальной тонкослойной микроструктуре и о распространенности в нем мезомасштабных синоптических вихрей, а в области геологии океана — построения тектоники литосферных плит).

В десятитомной серии «Океанология» Институт океанологии им. П. П. Ширшова Академии наук СССР предпринимает попытку изложить накопленную в мире сумму знаний по главным перспективным проблемам океанологии на уровне 1976—1979 гг., надеясь, что этот материал сможет послужить основой для дальнейших океанологических исследований на ближайшие десятилетия. Сбалансированность материалов по разным отраслям океанологии и однородность томов серии обеспечивались составленным заранее единым оглавлением всех десяти томов и творческими контактами их авторов (которые в большинстве являются сотрудниками Института океанологии им. П. П. Ширшова АН СССР). Стремясь отразить международный уровень знаний по каждому излагаемому вопросу, мы вместе с тем заботились о достаточной полноте освещения вклада советских ученых.



Серия «Океанология» состоит из пяти двухтомников, посвященных физике, химии, геофизике, геологии и биологии океана.

В двухтомнике «Физика океана» первый том, «Гидрофизика океана», посвящен основам термогидромеханики океана, мелкомасштабным гидродинамическим процессам в нем (вертикальной тонкослойной микроструктуре, турбулентности и диффузии примесей), проблеме мелко- и крупномасштабного взаимодействия атмосферы и океана, оптике океана, примыкающей к оптике атмосферы и океана, перспективной проблеме развития спутниковой океанологии и, наконец, связанным с процессами диффузии примесей задачам ядерной гидрофизики океана (т. е. исследованиям радиоактивности его вод). Во втором томе («Гидродинамика океана») рассматриваются общая теория малых колебаний в океане и связанная с ней классификация волновых движений. Отдельные главы посвящены линейным и нелинейным проблемам акустических, ветровых, внутренних гравитационных и приливных волн в океане, волнам цунами в Россби, а также проблемам устойчивости океанских течений. Большой раздел отведен изложению теории крупномасштабных течений в океане.

В двухтомнике «Химия океана» первый том, «Химия вод океана», посвящен закономерностям распределения газов, компонентов карбонатной системы, биогенных элементов, органических веществ и микроэлементов в водах Мирового океана, изменчивости химического режима вод океана, скоростям и масштабам химических, физико-химических и биохимических процессов в толще вод океана и на его границах с атмосферой и твердой Землей, химическому балансу Мирового океана и процессам его химического загрязнения. Во втором томе («Геохимия донных осадков») излагаются проблемы формирования химического состава и ранних стадий процессов диагенеза морских и океанских осадков (т. е. их превращения в осадочные горные породы), а также современные представления о геохимической эволюции Мирового океана.

В двухтомнике «Геофизика океана» первый том, «Геофизика океанского дна», посвящен современным методам морских геофизических исследований и сведениям об основных геофизических полях океана. Во втором томе («Геодинамика») излагаются современные представления о глубинном строении Земли, об эволюции ее оболочек и об источниках энергии тектонических процессов; дается характеристика теории тектоники литосферных плит и приводятся новейшие палеогеодинамические реконструкции, показывающие распределение океанов и континентов, а также границ литосферных плит в разные эпохи фанерозоя.

В первом томе «Осадкообразование и магнетизм океана» двухтомника «Геология океана» приводятся основные сведения о литологии, минералогии, геохимии, фациях и формациях донных осадков, о петрологии магматических пород океанского дна и о полезных ископаемых дна (нефти, газа, полиметаллических железо-марганцевых конкрециях, металлоносных осадках, фосфоритах и др.). Во втором томе («Геологическая история океана») приводятся основные сведения о стратиграфии осадков океанов и анализируются данные об истории геологического развития океанов в мезозое и кайнозое.

включая материалы глубоководного бурения; даются обобщения по тектонике и условиям палеосреды океанических областей Земли.

В двухтомнике «Биология океана» первый том, «Биологическая структура океана», посвящен описанию глобальных закономерностей распределения жизни в океане и их зависимостям от факторов окружающей среды. Во втором томе («Биологическая продуктивность океана») даются научные основы для поиска путей управления биологической продуктивностью океана: излагаются основные сведения об океанических экосистемах и об использовании человеком биологических ресурсов океана, а также о влиянии антропогенных загрязнений океана на морские организмы.

Книги серии «Океанология» смогут служить учебными пособиями для студентов и аспирантов — физиков, химиков, геофизиков, геологов, биологов и инженеров, специализирующихся по той или иной отрасли океанологии. Они будут полезны научным работникам — океанологам всех специальностей, лицам, занимающимся прикладными проблемами торгово-пассажирского флота, долгосрочного прогноза погоды, морского рыболовства и аквакультуры, использования минеральных и энергетических ресурсов океана.

А. С. Монин

# ПРЕДИСЛОВИЕ ОТВЕТСТВЕННЫХ РЕДАКТОРОВ

Мировой океан — это не только масса воды, поражающая своей грандиозностью и величием, но и огромное количество химических соединений, находящихся в растворенном состоянии, в виде коллоидов, а также входящих в состав взвешенных частиц и населяющих воды многочисленных организмов. Именно присутствие в водном растворе химических элементов придает водам особые физические свойства, существенно влияющие на их циркуляцию, создает необходимые условия для развития и обитания флоры и фауны и придает океанским водам химические черты, принципиально отличающие их от вод суши.

В океанской воде происходят сложные взаимодействия ионов в растворе, поглощение и выделение газов, ионный обмен, сорбционные процессы на границе раздела фаз (между твердыми частицами, раствором и пузырьками газа), растворение минеральных частиц, образование и деградация коллоидов, синтез и деструкция органических соединений, выделение и поглощение химических веществ различными организмами — вот далеко не полный перечень процессов, одновременно происходящих в водной толще. Если к этому еще добавить, что в воды океана с материков, из атмосферы и из недр Земли непрерывно поступают самые различные химические соединения и что Мировой океан представляет собой наибольшую часть биосферы, то вызывает изумление гармоническая слаженность этих процессов, сложное динамическое химическое равновесие между всеми этими компонентами.

Вода океана — это многокомпонентная гетерогенная химическая система. Постоянство соотношений между главными ионами морских и океанских вод свидетельствует о хорошей перемешанности, а стабильность солевого состава в течение многих миллионов лет геологической истории Земли говорит об издавна сложившемся химическом равновесии, способности при самых различных воздействиях поддерживать свое постоянство.

В настоящее время человечество все в большей мере связывает перспективы своего развития с освоением ресурсов Мирового океана. Большая часть брома, значительная доля магния и поваренной соли сейчас извлекаются из морских вод; расширяется разработка морских нефтяных месторождений, имеются смелые, экономически обоснованные проекты добычи марганцевых конкреций с океанского дна и ряд других заманчивых идей.

Однако чтобы активное вмешательство человека в слаженные процессы химического баланса океана не вызвало необратимых пагубных последствий, теперь как никогда необходимо глубокое знание «химической жизни» Океана.

Книга «Химия вод океана» впервые в химической океанологии дает глобальное представление о закономерностях распределения важнейших химических

ких характеристик его вод: солености, компонентов карбонатной системы, растворенных газах, биогенных элементах, органическом веществе, взвешях и коллоидах, большой группе микроэлементов и о радиоактивных элементах. Рассматривается типизация вод и химико-океанографическое районирование, изменчивость химического режима вод и ее причины, а также годовой круговорот и баланс солей, кислорода и главных биогенных элементов.

В монографии показаны наиболее типичные черты химии вод открытого океана. В качестве экстремальных гидрохимических условий рассмотрены специфические черты химии вод в бассейнах с анаэробными зонами — на примере Черного моря и впадины Карнако. Химическим ресурсам океана и их использованию посвящена специальная глава.

Хорошо отлаженная динамическая система Мирового океана — «хемостат» — в отдельных, пока еще локальных участках нарушается в результате производственной деятельности человека. Поступления углеводородов нефти, тяжелых металлов, пестицидов и других соединений, не присущих водам океана в очень высоких концентрациях, изменяют сложившийся химический баланс и вызывают нежелательные последствия. Химическому загрязнению океана и мерам борьбы с ним посвящена заключительная глава книги.

Несколько особое положение в композиции монографии занимает глава «Структура и свойства воды и водных растворов», в которой даны современные представления о молекулярном строении воды, его изменчивости в разных условиях и связи свойств воды с ее структурой. Рассматриваемая модификация льдообразной модели строения воды позволяет с позиции изменения степени заполнения пустот в льдообразном каркасе описывать и предсказывать некоторые свойства водных растворов, что представляется заманчивым для гидрохимии. В главе отражены получившие широкое признание представления о структуре воды и водных растворов, разрабатываемые О. Я. Самойловым и его учениками. Пользуемся возможностью выразить О. Я. Самойлову искреннюю признательность за многочисленные консультации, интерес и внимание, проявленные к этому разделу.

Монография построена на обобщении огромного количества наблюдений, проведенных различными экспедициями за большой промежуток времени. За прошедшие годы изменились как методы анализа, так и методы отбора проб. Все это потребовало критического рассмотрения аналитических данных и тщательной выбраковки сомнительных результатов. Оригинальные карты впервые дают единое представление о распределении главных гидрохимических характеристик в водах всего Мирового океана.

Обнаруженные в недавнее время микро- и мезомасштабные неоднородности гидрофизических полей океана уже привлекли внимание гидрохимиков. Исследование вестационарных вихреобразных возмущений поля океанских течений — синоптических вихрей — показало, что эти возмущения существенно влияют на распределение гидрохимических показателей. Можно надеяться, что более детальное исследование гидрохимических особенностей вихрей позволит определить районы их генерации и продолжительность существования.

Исследование микроструктуры океана — также перспективное направление приложения сил химиков-океанологов. Однако для выявления тонких вертикальных химических неоднородностей вод необходима автоматическая аппаратура для зондирования. Первые удачные опыты вскрыли тонкие неоднородности в вертикальном распределении кислорода, ускользавшие от внимания исследователей при обычном отборе проб воды на стандартных гидрологических горизонтах.

Отечественными химиками-океанологами внесен ощутимый вклад в развитие этой области знаний не только путем накопления большого числа наблюдений, но и разработкой принципиальных теоретических положений. Это прежде всего представление о химической структуре океана и принципах химико-океанографического районирования. С. В. Бруевичем и его школой было убедительно показано, что «несмотря на большую временную изменчивость и большие различия содержания химических элементов по площади океана, можно выделить наиболее общую особенность химического строения вод океана — трехслойную химическую структуру...» (Бруевич, 1978, с. 286). Эти идеи, к сожалению, еще не получили должного резонанса в мировой океанологии, но активно используются последователями С. В. Бруевича в нашей стране.

В целом в монографии подытожены исследования по химической статике Мирового океана. Химическая динамика отражена с меньшей полнотой. Исследования по химической динамике океана приобретают размах только в настоящее время и, по-видимому, на решении этой проблемы в ближайшие годы будут сосредоточены главные усилия химиков-океанологов. Для исследования химической динамики, как указывал С. В. Бруевич, «необходимо проведение длительных и всесторонних исследований в узловых районах океанов и на полигонах для изучения химических процессов, баланса и прогноза гидрохимического режима».

В составлении тома «Химия вод океана» принял участие большой авторский коллектив, представленный как ведущими специалистами Института океанологии им. П. П. Ширшова АН СССР, так и сотрудниками других учреждений и ведомств. Авторы глав и соответствующих разделов указаны в оглавлении.

Пользуемся случаем выразить свою признательность всем товарищам, принимавшим участие в работе над книгой, за их помощь и доброе отношение на протяжении всего периода работы над монографией.

О. К. Бордовский, В. Н. Иваненков

# СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ВОДЫ И ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Морская вода — сложный многокомпонентный раствор неорганических и органических веществ. Ее физические свойства, направление и скорость химических процессов в ней определяются как составом растворенных веществ, так и свойствами самого растворителя — воды. В последнее время выясняется, что состояние воды, т. е. ее молекулярная структура, в значительной степени обуславливает свойства растворенных веществ и всего раствора в целом.

Настоящая глава посвящена современным представлениям о молекулярном строении воды, его изменениям под действием температуры, давления, растворенных веществ и взаимосвязи этих изменений со свойствами растворенных ионов и молекул. Рассмотрение такого рода взаимосвязей, так же как и сам молекулярный подход к изучаемым явлениям, становится все более важным для всех наук, изучающих процессы в водной среде — биологии, геологии, геохимии, в том числе и для химической океанологии. Они используются там, где необходимо изучать поведение отдельного вещества на фоне большого числа имеющихся веществ (например, изменение солевого состава вод в зависимости от внешних условий, в частности на границах фаз; химическая переработка морской воды; процессы в ион-селективных электродах и т. д.), либо там, где нужно отказаться от эмпирических закономерностей и заменить их физически обоснованными уравнениями, имеющими более широкую область применения (например, зависимость плотности и электропроводности от солености для вод, отличающихся по составу от среднеокеанских).

Большая перспективность молекулярного подхода и использования представлений о структуре воды подчеркивается в книгах по геологии (Блох, 1969), по общей гидрохимии (Самарина, 1977), а также по морской химии (Хорн, 1972). В них, и в частности в последней, наряду с обширным материалом по «классической» химической океанологии много внимания уделяется физической химии и строению воды. Однако сам вопрос о структуре морской воды, и особенно вопрос практического приложения знаний о ней к различным проблемам химии океана, рассмотрен Р. А. Хорном явно недостаточно; это направление океанологии только начинает развиваться. Кроме того, в этой монографии мало места уделено работам советских ученых, что признает сам автор.

В то же время следует отметить, что, несмотря на большие достижения физической химии водных растворов, свойства воды изучены к настоящему времени далеко не полностью. Так, существуют явления, строгого описания которых пока нет. К ним относятся, например, воздействие магнитного поля на водные растворы и биологическая активность талой воды. Такое положение связано как с состоянием общей теории жидкости, так и с уникальным многообразием и аномалиями свойств воды.

Для интерпретации свойств воды в основном пользуются модельными представлениями о строении воды или развивающимися в самое последнее время

методами численного моделирования. Однако пока нет единой модели, которая могла бы описать все свойства воды, хотя узкий круг свойств, например основные термодинамические свойства, хорошо объясняется многими моделями, сильно различающимися между собой на молекулярном уровне. Вследствие этого разные авторы, а часто и один автор, для интерпретации разных свойств воды пользуются разными моделями ее строения. Это мешает созданию единого цельного представления о строении воды, которое могло бы использоваться широким кругом исследователей.

В этой главе предпринята попытка дать интерпретацию, в основном качественную, рассматриваемых свойств растворов на основе разработанной модификации льдообразной модели строения воды. Она позволяет с единой позиции — изменения степени заполнения пустот каркаса воды — описывать поведение различных растворенных веществ, как неполярных, так и электролитов. Этот подход, который можно рассматривать как дальнейшее развитие одной из классических моделей строения воды О. Я. Самойлова, будет полезен при изучении разнообразных физико-химических свойств морской воды в зависимости от таких важных для химической океанологии параметров, как температура, давление и состав.

### 1.1. МОЛЕКУЛА ВОДЫ

Молекула воды имеет форму равнобедренного треугольника (рис. 1.1, а, б). Ее электронное строение можно трактовать следующим образом. Из шести валентных электронов, которыми обладает атом кислорода, два образуют электронные пары с электронами водородных атомов и четыре образуют две

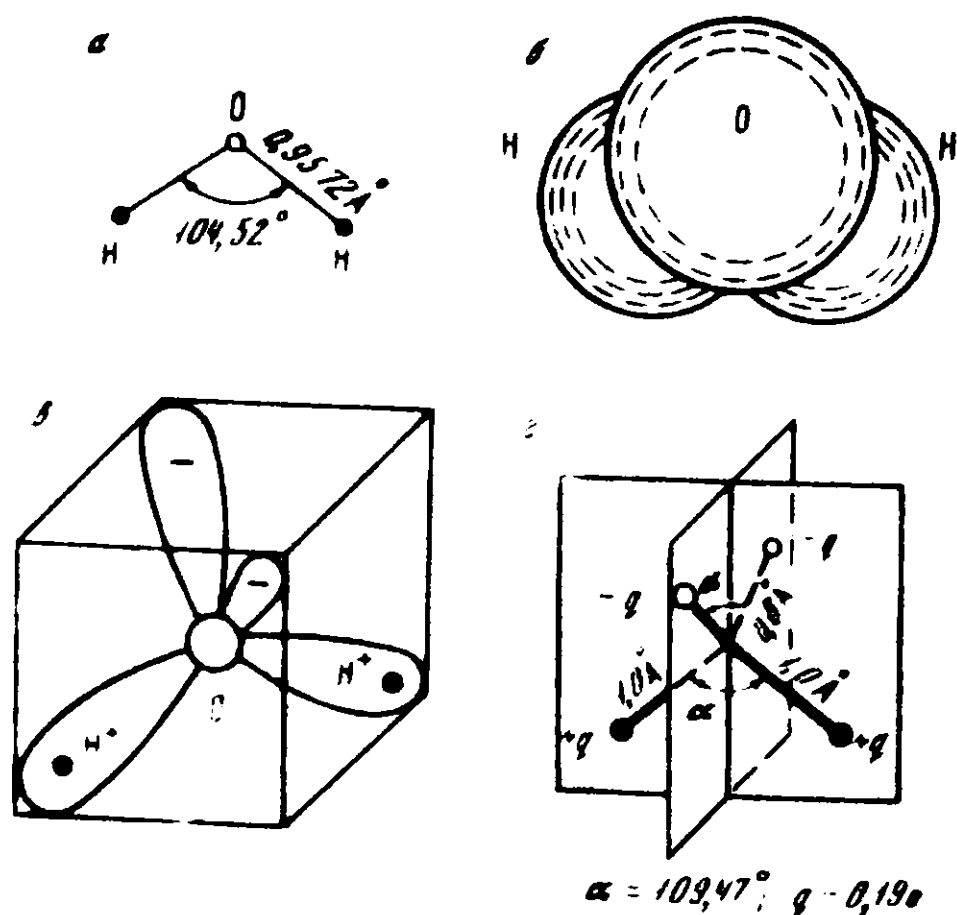


Рис. 1.1. Строение молекулы воды  
 а — расположение атомов О и Н;  
 б — электронные оболочки (ван-дер-ваальсовы радиусы) атомов О и Н;  
 в — молекулярные орбитали валентных электронов в молекуле  $H_2O$ ;  
 г — «клетчатая» модель, используемая для расчетов свойств воды методом молекулярной динамики (Stillinger, Rahman, 1974)

неподеленные пары. Существующие методы квантовой химии позволяют с хорошей точностью рассчитывать не только изолированную молекулу воды, но и отдельные молекулярные комплексы (Эйзенберг, Кауцман, 1975). Размещение электронных орбит в пространстве имеет примерно тетраэдрическое расположение и схематически показано на рис. 1.1, в.

Энергетические характеристики молекулы воды приведены в табл. 1.1, из которой видно, что тепловая энергия при комнатной температуре может возбудить только вращение свободной молекулы. Вероятность других возбужденных состояний при комнатной температуре очень мала.



Таблица 1.1. Энергетические характеристики молекулы  $H_2O$ 

Вид возбуждения	$E$ , ккал/моль
Диссоциация связи $H-OH$ в молекуле $H_2O$	117,8
Возбуждение внешнего колебательного состояния	4,6
Возбуждение вращательного состояния	0,11
Изменение внутренней энергии при фазовых переходах	
испарение при $100^\circ C$	8,95
плавление при $0^\circ C$	1,38

Примечание. Тепловая энергия при комнатной температуре  $kT \approx 0,6$  ккал/моль.

Данные по строению молекулы  $H_2O$  (рис. 1.1, а) получены спектроскопическими методами в газовой фазе. Сравнительно большие изменения геометрии молекулы воды имеют место при ее взаимодействии с окружающими молекулами в конденсированной фазе.

При этом направление максимальной электронной плотности, а следовательно, и направления валентных и водородных связей в пространстве располагаются так, чтобы обеспечить общий минимум энергии. Эти изменения геометрии молекулы воды могут быть важны для интерпретации ее свойств в разных условиях, но часто не могут быть определены экспериментально, а лишь с той или иной точностью рассчитываются теоретически.

Для расчета свойств воды часто пользуются той или иной сложности моделями. Так, в конденсированной фазе молекулу часто можно представить как сферу с радиусом  $\sim 1,38$  Å, обладающую дипольным моментом. Примером более сложной модели может служить модель, изображенная на рис. 1.1, г, которая использовалась для расчета свойств жидкой воды методом молекулярной динамики (МД). В ней пространственное распределение плотности заряда молекулы воды заменено четырьмя точечными зарядами по  $0,19 e$  ( $e$  — заряд электрона), расположенными тетраэдрически. Дипольный момент молекулы воды в этой модели составляет  $1,88D$ .

Молекула воды в жидкой фазе испытывает разные взаимодействия с окружающими частицами: ион-дипольные, диполь-дипольные, дисперсионные и взаимодействия благодаря образованию водородных связей. Успех численных расчетов показывает, что главная часть этих взаимодействий может быть учтена в такой простой модели молекулы воды и что учет внутримолекулярных колебаний не является существенным для описания многих свойств воды. В то же время для описания таких свойств воды, как, например, диссоциация, эта модель совершенно не подходит, и приходится пользоваться другими моделями (Rahman et al., 1975).

Дипольный момент свободной молекулы воды составляет  $1,84D$ . Для газовой фазы основной вклад в потенциальную энергию парного взаимодействия вносит дипольное взаимодействие, а не образование водородной связи. Поэтому термодинамические свойства паров воды мало отличаются от свойств других газов, молекулы которых обладают большими дипольными моментами, например  $SO_2$ , дипольный момент которой равен  $1,60D$ . Большая величина дипольного момента вместе с высокой диэлектрической проницаемостью воды способствуют ее высокой растворяющей способности в жидком состоянии.

В конденсированном состоянии основным видом взаимодействия между молекулами воды является водородная связь. Она обусловлена тем, что атом водорода в определенных условиях способен образовывать в молекулах типа  $R_1A-H$  и  $BR_2$  связь одновременно с двумя атомами  $A$  и  $B$ . Атомы  $A$  ( $O, N, F$ )



в основном являются электроотрицательными, а атомы В (О, N, F, Cl, S и др.) имеют неподеленную пару электронов. Энергия водородной связи  $R_1A-H...BR_2$  зависит от природы атомов А и В и составляет 1—8 ккал/моль и обычно превышает энергию ван-дер-ваальсового взаимодействия. Расстояние между атомами А и В также уменьшается по сравнению с ван-дер-ваальсовыми радиусами атомов. Так, для атомов Н и О они равны соответственно 1,2 и 1,4 А, и, если считать длину связи О—Н равной 1,0 А, расстояние О...О должно составлять 3,6 А. Во льду же оно равно 2,76 А, в воде — примерно 2,85 А. Энергия водородной связи во льду равна 4,5 ккал/моль, а в воде — примерно 2—3 ккал/моль (Хорн, 1972)..

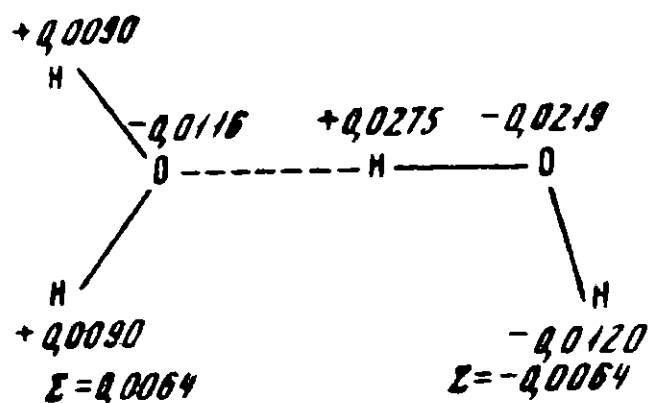


Рис. 1.2. Перераспределение электронной плотности при образовании водородной связи между двумя молекулами  $H_2O$  (Соколов, 1972)

Малая энергия водородных связей позволяет их сравнительно легко разрушать и восстанавливать, делает их зависимыми от многих внешних условий: температуры, давления, рН и общего состава среды. Но, с другой стороны, энергия водородных связей гораздо больше тепловой (см. табл. 1.1), поэтому их роль может быть определяющей для ориентации и подвижности молекул относительно друг друга в растворах и молекулярных кристаллах. Ею в значительной степени обусловлены аномалии свойств воды как в жидком, так и в твердом состоянии.

Основной причиной возникновения водородной связи является (Соколов, 1972) электростатическое взаимодействие атомов В и Н и перераспределение электронов в единой квантовомеханической системе из молекул  $R_1AH$  и  $BR_2$ , в частности из двух молекул  $H_2O$  (рис. 1.2). Возникающие заряды таковы, что они упрочняют водородную связь, образующуюся при подходе к димеру третьей и последующих молекул воды. В результате этого энергия водородных связей является неаддитивной, а сам процесс образования и разрыва водородных связей в жидкой воде, как полагают, может иметь коллективный характер. По некоторым данным, коллективная водородная связь примерно на 15% сильнее индивидуальной (Fletcher, 1970). Эти особенности водородных связей используются при построении некоторых моделей структуры воды, например мерцающих кластеров. Однако, как отмечалось выше, успех расчетов свойств воды с использованием жесткой модели молекулы  $H_2O$ , в которых не учитывается перераспределение заряда между молекулами, а следовательно, и коллективный характер образования водородных связей, свидетельствует о том, что этот эффект не имеет решающего значения и не должен быть основополагающим при выборе модели структуры воды.

## 1.2. СТРУКТУРА ЛЬДА

Лед, как и вода в жидком состоянии, обладает многими уникальными свойствами по сравнению с другими кристаллами. В частности, лед как кристалл, между молекулами которого имеются водородные связи, занимает промежуточное положение между молекулярными кристаллами и кристаллами с валентными связями. Молекулы  $H_2O$  во льду имеют «рыхлую» тетраэдрическую упаковку, как в кристаллах с валентными связями, но в значительной

степени сохраняют свою индивидуальность, как в молекулярных кристаллах.

В настоящее время известно более десяти кристаллических модификаций льда (Fletcher, 1970). Один из них — обычный, или гексагональный, лед  $I_h$  образуется в чистой воде при температуре  $0^\circ\text{C}$  и давлении 1 атм. Остальные модификации льда стабильны или при более низких температурах, или при повышенных давлениях (Зацепина, 1974). Хотя в них основным видом связи между молекулами  $\text{H}_2\text{O}$  тоже являются водородные связи, как и во льду  $I_h$ , упаковка молекул в них существенно отличается. Так, при температуре ниже  $-80^\circ\text{C}$  и нормальном давлении стабильным является лед  $I_c$  тоже с

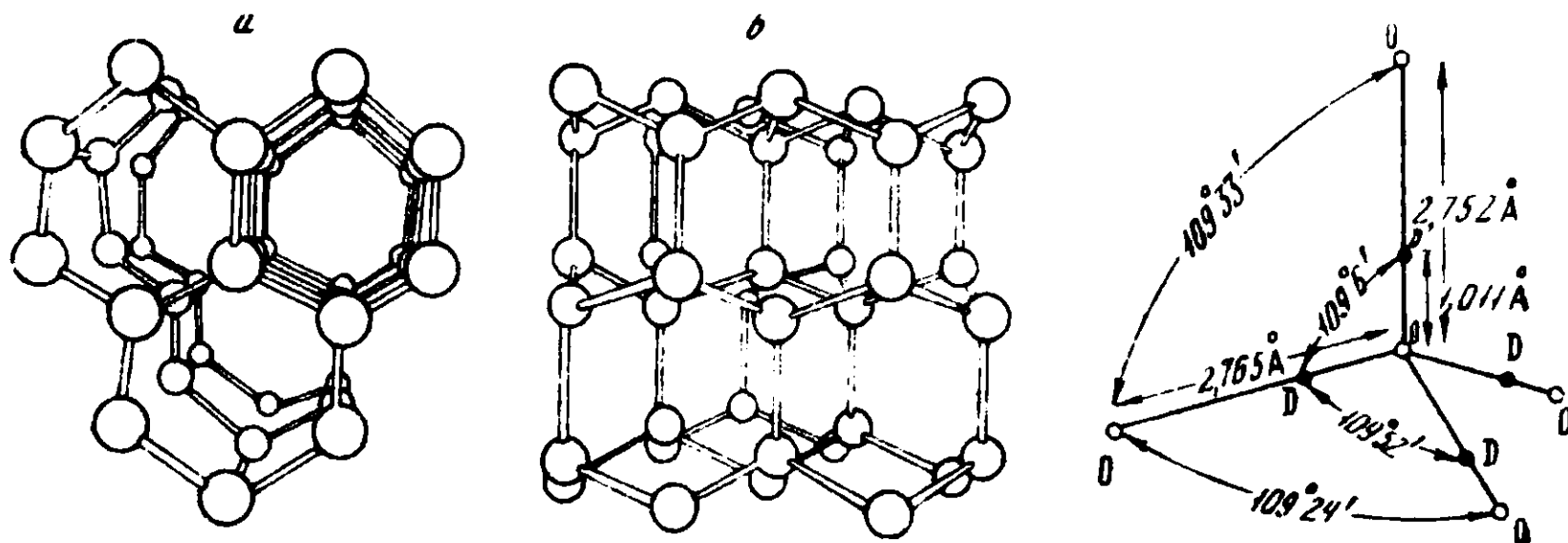


Рис. 1.3. Кристаллическая структура гексагонального льда  $I_h$

Показаны только атомы кислорода; меньшим диаметром изображены атомы кислорода более удаленных от поверхности слоев; а — вид параллельно оси  $c$ , б — перпендикулярно оси  $c$  кристалла (Зацепина, 1974)

Рис. 1.4. Геометрия молекулы  $\text{D}_2\text{O}$  во льду (Эйзенберг, Кауцман, 1975)

тетраэдрическим расположением молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , но с кубическим типом кристаллической решетки (как у алмаза).

Кристаллическая структура гексагонального льда  $I_h$  показана на рис. 1.3. Хорошо видна ажурная структура кристалла с большими полостями и каналами вдоль оси  $c$ . Величина каналов такова, что в них могут пройти молекулы диаметром меньше 2,4 Å, например гелий и водород (Намиот, Городецкая, 1970). Диаметр полостей в каркасе льда составляет 3,12 Å. В них свободно могли бы разместиться молекулы воды (их диаметр 2,76 Å), но во льду  $I_h$  полости являются пустыми. Каждый атом кислорода во льду  $I_h$  связан четырьмя водородными связями с четырьмя другими ближайшими атомами кислорода, т. е. осуществляется тетраэдрическая координация атомов, при которой молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  могут образовывать водородные связи двух типов, различающиеся по расположению атомов Н и энергии связи: зеркально-симметричные и центрально-симметричные. Во льду  $I_h$  три четверти связей — центрально-симметричные (в слое атомов, перпендикулярном оси  $c$ , см. рис. 1.3) и одна четверть связей — зеркально-симметричная (вдоль оси  $c$ )<sup>1</sup>.

Интересно, что кристалл льда  $I_h$  не имеет правильной тетраэдрической симметрии (рис. 1.4): ни один из углов не равен точно правильному тетраэдрическому углу  $109^\circ28'$  и длины связей О—О различаются между собой (Peterson, Levy, 1957). По сравнению с геометрией свободной молекулы воды угол в молекуле  $\text{H}_2\text{O}$  во льду увеличивается на  $4,5^\circ$  и длина связей — на 0,05 Å. Такого же порядка изменения геометрии молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  имеют место и в воде, но там их гораздо труднее экспериментально измерить.

<sup>1</sup> В кубической модификации льда  $I_c$  все связи центрально-симметричные.

В обычных условиях во льду существует равновесная концентрация разного рода дефектов. Основные из них — ориентационные и ионизационные дефекты молекул, которые образуются благодаря вращательной способности молекул во льду и их способности диссоциировать на ионы. Не останавливаясь на этом подробнее, отметим, что именно этими процессами объясняются такие свойства льда, как электропроводность, диэлектрическая проницаемость, самодиффузия и другие (Эйзенберг, Кауцман, 1975; Зацепина, 1974). Существует тесная аналогия между этими свойствами льда и воды, которая должна находить отражение в моделях строения воды.

Многие исследователи предполагают, что в воде в значительной степени сохраняется кристаллическая структура льда  $I_h$ , а возможно, имеются участки и со структурой других модификаций льда.

### 1.3. СТРУКТУРА ВОДЫ

#### 1.3.1. Общий подход

Вопрос о структуре воды тесно связан с вопросом о структуре и свойствах жидкого состояния вообще (Синюков, 1976). Жидкость принципиально отличается и от газа, и от кристалла, хотя она имеет общие свойства и с тем, и с другим. Единая теория жидкости пока не создана, а частичные теории за исходную базу берут либо газ, либо кристалл, либо основываются на модельных представлениях о строении жидкости.

В «газовой» теории жидкости Ван-дер-Ваальса предполагалось, что в жидкости, как и в газе, молекулы расположены совершенно хаотически, как по ориентации, так и по удалению друг относительно друга. Но оказалось, что в обычных условиях молекулы в жидкости имеют четко выраженные наиболее и наименее вероятные расположения — так называемый ближний порядок. В квазикристаллической модели Френкеля предполагалось, что молекула в жидкости, как и в кристалле, совершает большое количество колебаний вокруг положения равновесия, обусловленного полем окружающих молекул. Преодолев потенциальный барьер, она перемещается скачком в новое положение равновесия. Однако характер движения молекул в жидкости более сложен, и нужно учитывать не только колебания вокруг положения равновесия, но и дрейф самого положения равновесия вместе с окружающими молекулами.

В связи с таким сложным характером расположения и движения молекул в жидкости требуется уточнить понятие «структура жидкости». Понятие «структура кристалла» представляется интуитивно ясным: это фиксированное во времени и пространстве расположение одного атома кристалла относительно другого. Но, хотя в реальном кристалле атомы испытывают непрерывные колебания, для существования его структуры достаточно, чтобы за время большого числа колебаний положения атомов не изменились<sup>2</sup>. Такая ситуация, например, имеет место для льда. Характеристический период колебаний молекулы во льду составляет примерно  $2 \cdot 10^{-13}$  сек, а характеристическое время переориентации или смещения молекул при  $0^\circ \text{C}$  — примерно  $10^{-6}$  сек. Таким образом, структура льда может быть получена усреднением примерно  $10^7$  колебаний молекул.

В случае жидкости ситуация становится гораздо сложнее. Так, в воде период колебаний также близок к  $2 \cdot 10^{-13}$  сек, но молекула испытывает смещение в среднем за  $10^{-11}$  сек при  $0^\circ \text{C}$  и за  $10^{-13}$  сек при  $100^\circ \text{C}$ , т. е. положение молекулы в пространстве меняется чуть ли не при каждом колебании. Однако даже в этих условиях в жидкости сохраняется ближний порядок — со-

<sup>2</sup> Подробнее этот вопрос рассмотрен Д. Эйзенбергом и И. Кауцманом (1975, с. 154).

храняются постоянными среднее число соседних молекул и среднее расстояние от каждой молекулы до ее ближайших соседей, а в некоторых случаях и их взаимная ориентация. Это сохраняющееся среднее расположение молекул и называют структурой жидкости.

До применения к жидкостям метода дифракции рентгеновских лучей для объяснения свойств воды ее обычно представляли как хаотический набор «гидролей»:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{H}_2\text{O})_2$ ,  $(\text{H}_2\text{O})_3$  и т. д. (Синюков, 1976). Начало современным представлениям о структуре воды было положено в 1933 г. в работе Дж. Бернала и Р. Фаулера (1934), где впервые было показано, что в воде осуществляется тетраэдрическое расположение молекул, обусловленное направленными межмолекулярными связями.

Последующими работами по дифракции рентгеновских лучей эти представления были уточнены и детализированы. С помощью такого рода экспериментов находится функция радиального распределения атомной плотности  $\rho(r)$ , которая дает величину относительной локальной плотности молекул на расстоянии  $r$  от любой молекулы. Величина функции  $4\pi r^2 \rho(r) dr$  равна среднему числу молекул в сферическом слое толщиной  $dr$  на расстоянии  $r$  от выбранной молекулы. Ее вид для воды показан на рис. 1.5 (Эйзенберг, Кауцман, 1975). На малых расстояниях (порядка нескольких межмолекулярных расстояний) эта величина сильно колеблется, т. е. окружающие молекулы находятся в среднем на определенных расстояниях от выбранной (сохранение в воде ближнего порядка). При увеличении расстояния колебания затухают, так как дальний порядок в жидкости отсутствует и молекулы распределены в среднем равномерно. Из рис. 1.5 следует, что ближний порядок в воде сохраняется до расстояний 8 Å при 4° С, а при более высоких температурах затухает быстрее. В то же время молекулы не подходят ближе 2,5 Å к центральной молекуле из-за наличия сил отталкивания. Среднее расстояние между ближайшими соседями соответствует максимуму функции радиального распределения и примерно равно 2,9 Å.

Из кривой радиального распределения следует, что в воде осуществляется несколько размытое тетраэдрическое расположение молекул и каждая молекула в среднем имеет 4,4 ближайших соседа (Narten et al., 1967).

Однако информация, даваемая кривой радиального распределения, имеет статистически усредненный характер. При тетраэдрическом расположении молекул может существовать довольно много разных структур. Не ясно, являются ли все молекулы энергетически эквивалентными, нет ли в воде локальных областей с разной структурой. Привлечение других экспериментальных данных позволяет уточнить картину. Так, из сопоставления дифракции нейтронов и рентгеновских лучей в тяжелой воде делается вывод (Narten, 1972), что ближний порядок, отмечавшийся в воде на расстояниях до 8 Å, относится только к положению центров молекул, но не к их ориентации. которая сохраняется только до 5 Å. Вокруг центральной молекулы  $\text{D}_2\text{O}$  находятся четыре атома О по направлениям правильного тетраэдра со средним

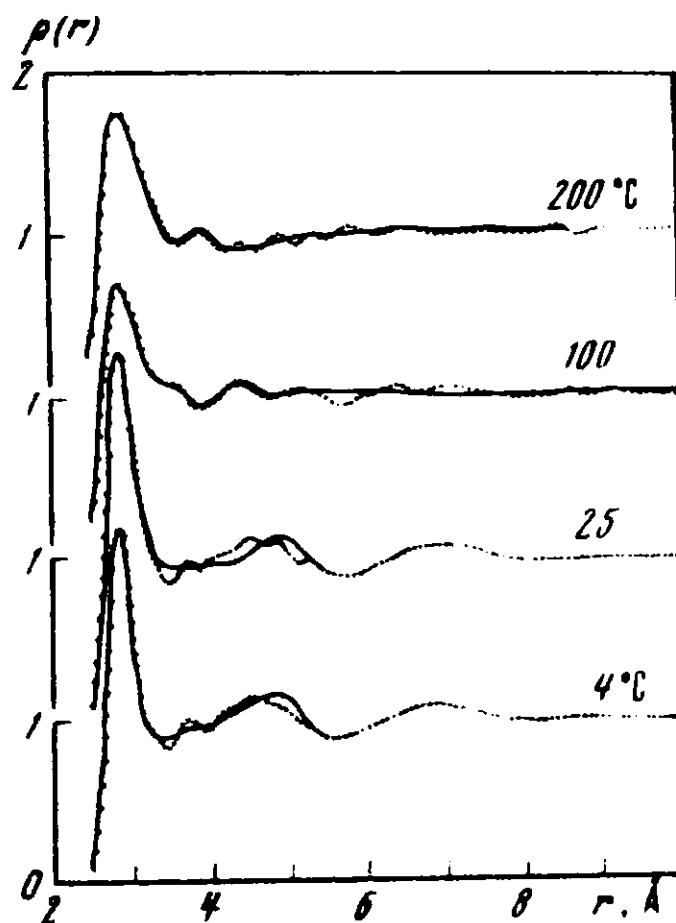


Рис. 1.5. Радиальная функция распределения  $\rho(r)$  жидкой воды при разных температурах. Сплошные кривые вычислены с помощью модели с заполнением пустот (Эйзенберг, Кауцман, 1975)

расстоянием 2,85 Å. Все четыре атома D лежат в среднем на прямой O—D—O. Вторые и более далекие соседи относительно центральной молекулы ориентированы хаотически. Это делает невозможным предполагаемое в некоторых моделях существование в воде протяженных и ориентированных структур. Однако найдено, что полости в тетраэдрическом каркасе достаточно большие, чтобы в них могли включаться дополнительные молекулы воды. Более подробные детали структуры остаются пока невыясненными из-за возможности неоднозначной интерпретации экспериментальных данных.

### 1.3.2. Модели структуры воды

Во многих случаях вместо статистически усредненной функции распределения намного полезнее иметь модель, дающую картину мгновенной молекулярной конфигурации частиц в жидкости. Если эта картина правильна и распространяется на достаточно большой объем, тогда она содержит всю информацию, даваемую функцией распределения, и позволяет провести прямое вычисление термодинамических свойств жидкости. Еще более важным качеством моделей структуры воды является то, что они дают конкретную интерпретацию тех или иных тонких эффектов в поведении жидкостей.

Существующие модели структуры воды условно можно разделить на три класса: однородные континуальные, двухструктурные кластерные и двухструктурные специфических структур (Safford, Leung, 1973).

В однородных моделях предполагается, что все молекулы воды структурно и энергетически эквивалентны, т. е. все участки воды однородны, представляют один континуум. В однородной модели воды Дж. Попла (Pople, 1951) принимается, что при плавлении льда не происходит разрывов водородных связей между молекулами, а только их «растяжение и изгиб». Под изгибом понимается отклонение атома H от линии O—O. Такое предположение основано на том, что изменение внутренней энергии  $H_2O$  при плавлении льда (1,4 ккал/моль) значительно меньше такового при парообразовании (9 ккал/моль), когда происходит разрыв всех водородных связей. Согласно этой модели в воде отсутствуют мономерные, без водородных связей, молекулы  $H_2O$ .

В других моделях однородной структуры воды предполагалось, что может происходить частичный разрыв водородных связей, тем самым они приближаются к моделям других классов (Orentlicher, Vogelhut, 1966; Sparnaay, 1966). Однородные модели воды наиболее обоснованы физически и подтверждаются многими экспериментальными данными, в том числе и рентгеноструктурными, согласно которым вода представляет непрерывно меняющуюся тетраэдрически связанную сеть молекул, в которой вместо гексагональных колец льда преобладающими становятся 5- и 7-членные кольца (Steinhard et al., 1974). Однако количественные расчеты свойств воды и особенно растворов по однородным моделям затруднены. Можно сказать, что в однородных моделях принимается, что изменения свойств воды при повышении температуры происходят из-за увеличения амплитуды колебаний молекулы воды, в результате чего уменьшается структурированность жидкости.

Другой подход применяется в двухструктурных моделях, где, начиная с первой работы Дж. Бернала и Р. Фаулера (1934), предполагается, что при изменении температуры одна структура воды постепенно заменяется другой. В широко известной модели Г. Фрэнка и В. Вина (Frank, Wen, 1957) предполагается, что происходит кооперирование молекул воды, связанных водородными связями, в рои или кластеры. Причиной этого является отмечавшаяся неаддитивность энергии водородных связей, когда одна связь укрепляет другую. Молекулы, не попавшие в кластер, остаются более или менее «свободными» и слабоупакованными. Благодаря тепловому движению

кластеры образуются и распадаются — «мерцают». Время жизни кластера составляет  $10^{-10}$  —  $10^{-11}$  сек. В каждом из них содержится от 150 до 12 молекул воды в зависимости от температуры. При комнатной температуре в кластерах одновременно находится около трети всех молекул. Остальные молекулы окружают кластеры.

Кластеры находятся в динамическом равновесии со свободными мономерными молекулами, они растут за их счет и распадаются, вновь их образуя. При повышении температуры число кластеров увеличивается, но размеры их уменьшаются. Количественно эта модель была развита в работах Г. Немети и Г. Шерага (Némethy, Scheraga, 1962a, b). Хотя такой подход получил довольно широкое распространение (Хорн, 1972), так как позволил с хорошей точностью рассчитать многие свойства воды, включая термодинамические, тем не менее он вызывает ряд возражений (Safford, Leung, 1973). Велико число мономерных молекул. Мало вероятны большие области упорядочения структуры в воде, которые не доказаны экспериментом, хотя должны были бы проявляться на рентгенограммах. Для количественного описания результатов в модель приходится вводить много дополнительных предположений. В последующих моделях кластеров все эти недостатки были частично устранены, и наметился путь к сближению и перекрыванию кластерных и однородных моделей (Vand, Senior, 1965).

И в континуальных, и в кластерных моделях допускается значительная хаотичность пространственного расположения молекул. В противоположность этому в моделях специфических структур принимается существование значительной упорядоченности молекул, объединенных тетраэдрически расположенными водородными связями. В качестве возможных структур брались структуры газовых гидратов, смеси кольцевых структур, смеси лед I и лед III и т. д. (Safford, Leung, 1973).

Чаще всего предполагается, что в воде сохраняется частично размытая решетка льда  $I_h$ . К таким моделям относится и модель структуры воды, предложенная О. Я. Самойловым (1946, 1957). Основываясь на ажурности строения жидкой воды, близкой к ажурности льда, Самойлов предположил, что при плавлении льда его каркас не разрушается полностью, а только слегка искажается тепловым движением молекул воды. При этом некоторые молекулы воды приобретают возможность попасть в полости структуры, имевшиеся во льду. При таком подходе в жидкой воде уже нельзя выделить структурно-неоднородные участки, однако молекулы воды, попавшие в пустоты структуры, энергетически неэквивалентны молекулам, находящимся в узлах структуры.

Полостные молекулы сохраняют часть водородных связей со своим окружением и тем самым ослабляют прочность каркаса. С ростом температуры и давления число полостных молекул увеличивается. Модель Самойлова можно характеризовать как пространственно-однородную, но энергетически двухструктурную. Эта модель является очень наглядной, легко объясняет многие аномалии воды, позволяет проводить расчеты некоторых ее свойств и применима не только к чистой воде, но и к водным растворам. В модели мало эмпирических параметров, вследствие чего различные свойства воды оказываются непосредственно связаны между собой, что позволяет проводить проверку модели и делать некоторые предсказания.

Качественно модель Самойлова хорошо согласуется со многими экспериментальными данными, например с увеличением плотности при плавлении льда, значением координационного числа, расположением максимумов на кривой радиального распределения и другими (см., например, обзор О. Я. Самойлова и Т. А. Носовой (1965)). Для количественного совпадения тех или иных теоретических и экспериментальных величин ряд авторов развили эту модель, несколько ее видоизменив (в частности, принималась раз-



ная степень заполнения пустот при одной и той же температуре) (Narten et al., 1967; Михайлов, 1967а; Лященко, 1976).

Не касаясь других различий в трактовке модели разными авторами, отметим, что они возникают вследствие того, что модель с заполнением полостей является очень упрощенной и не может количественно описать все свойства воды. Особенно сильно приближенность модели проявляется при высоких температурах, когда большая часть полостей заполнена, и модель становится неадекватной. Тем не менее по объемным свойствам растворов модель не теряет своей силы до температур выше  $100^\circ\text{C}$  (Лященко, 1976). Однако до  $40\text{--}50^\circ\text{C}$  модель с заполнением полостей имеет довольно широкий диапазон действия, что позволяет развивать ее для различных практических приложений, в частности для применения в океанологии.

Даже из приведенного, очень сжатого обзора моделей структуры воды видно, что одни и те же макросвойства воды могут быть с определенной точностью описаны теориями, исходящими из разных моделей структуры воды. Отсутствие единой теории и приемлемость разных предположений создают ситуацию, когда выбор той или иной модели определяется кругом рассматриваемых свойств воды и личными интересами исследователя. Далее нами в основном используется модель с заполнением полостей, ввиду того что она описывает широкий круг свойств воды и водных растворов, обладает большой наглядностью и чаще других используется в работах советских авторов.

### 1.3.3. Метод молекулярной динамики и структура воды

Применение методов статистической физики для описания свойств воды сдерживается математическими трудностями (Stillinger, 1975). Однако с развитием электронно-вычислительной техники появилась возможность применения к исследованиям воды методов численных имитаций: метода Монте-Карло и метода молекулярной динамики (МД). Остановимся только на последнем ввиду его большей информативности.

Суть метода МД состоит в том, что численно интегрируют уравнения движения достаточно большого числа модельных молекул, заключенных в ограниченный объем. Необходимо, чтобы потенциал взаимодействия модельных молекул между собой был достаточно близок к потенциалу взаимодействия реальных молекул той или иной жидкости. В применении к простым жидкостям метод развивается уже достаточно продолжительное время (Евсеев, 1972). Применение его к воде началось только в 1970-е годы.

В расчетах по методу молекулярной динамики чаще всего используется модель воды, приведенная на рис. 1.1, з (Stillinger, Rahman, 1974) или близкая к ней. Взаимодействие между молекулами включает дисперсионное взаимодействие в виде потенциала Леннарда—Джонса между кислородными атомами (как для изоэлектронных с  $\text{H}_2\text{O}$  атомов Ne) и кулоновское взаимодействие всех пар указанных зарядов  $0,19\text{e}$ . Пример результирующей зависимости энергии потенциального взаимодействия молекул воды от расстояния между атомами  $\text{O}\dots\text{O}$  показан на рис. 1.6.

Рассматривается движение 216 молекул в кубе со стороной  $\sim 18\text{ \AA}$ , что обеспечивает плотность модельной жидкости, равную плотности воды, при соответствующих температуре и давлении. Движение молекул считается классическим, т. е. не учитываются квантовые эффекты. Вычисляются координаты и скорости движения всех частиц с временным шагом порядка  $10^{-16}\text{ сек}$ . Чтобы уменьшить влияние стенок, вводятся периодические граничные условия. В начальный момент времени всем молекулам придаются произвольные скорости, для того чтобы средний импульс равнялся нулю. Через некоторое

время (порядка  $10^{-12}$  сек) в системе устанавливается статистическое (больцмановское) распределение молекул по энергии. Полная энергия — интеграл движения — не меняется со временем.

Все термодинамические функции (температура, давление, химический потенциал и т. д.) могут быть рассчитаны по известным формулам статистической физики путем усреднения по всем молекулам системы. В частности, температура определяется как средняя кинетическая энергия молекул, деленная на константу Больцмана. Тем самым можно найти макросвойства системы и сравнить их с экспериментом. Но, кроме этого, так как известны координаты и скорости каждой частицы в любой промежуток времени, можно вычислить и все микросвойства системы, даже те, которые невозможно в настоящее время измерить. Так находятся пространственное расположение молекул, их диффузия и т. д.

В частности, найдено, что в соответствии с данными рентгеноструктурного анализа в воде осуществляется размытое тетраэдрическое расположение молекул и наблюдается хорошее совпадение теоретической функции  $\rho(r)$  с экспериментальной. Рассчитано распределение молекул по энергиям взаимодействия (по энергиям водородной связи); оказалось, что при всех температурах оно имеет только один максимум. Отсюда делается вывод, что метод МД не подтверждает исходные предпосылки двухструктурных моделей, согласно которым должно быть два отдельных максимума для водородно-связанных и несвязанных молекул. Подсчитана вероятность таких расположений водородно-связанных молекул, при которых они образуют разного рода многоугольники и структуры, существование которых предполагалось в моделях специфических структур воды. Результаты оказались не совместимыми с представлением о структуре воды как о слегка искаженной структуре любого вида льда или гидратных кристаллов (Rahman, Stillinger, 1973).

Характер перемещения каждой молекулы в пространстве сильно отличается при низких и высоких температурах: при низких температурах молекула испытывает колебания за счет того, что окружающие молекулы расположены в соответствующем порядке, при высоких температурах влияния окружающих молекул слабее и молекула не испытывает колебаний. Однако и при низких температурах характер движения не согласуется с тем, который следует из квазикристаллической модели, по которой должны существовать колебания относительно положения равновесия и редкие быстрые смещения молекул («прыжки»). Скорее это медленное продвижение («вальсирование») в сильном, постоянно меняющемся силовом поле соседей.

Метод молекулярной динамики позволяет описывать и некоторые аномалии макроскопических свойств воды. Так, расчетная плотность проходит через максимум при  $27^\circ\text{C}$ ; изотермическая сжимаемость имеет пологий минимум при  $20^\circ\text{C}$ . Это совпадение надо считать хорошим, так как расчеты проведены для классического движения молекул, а в поведении реальных молекул  $\text{H}_2\text{O}$  проявляются квантовые эффекты (см. с. 22).

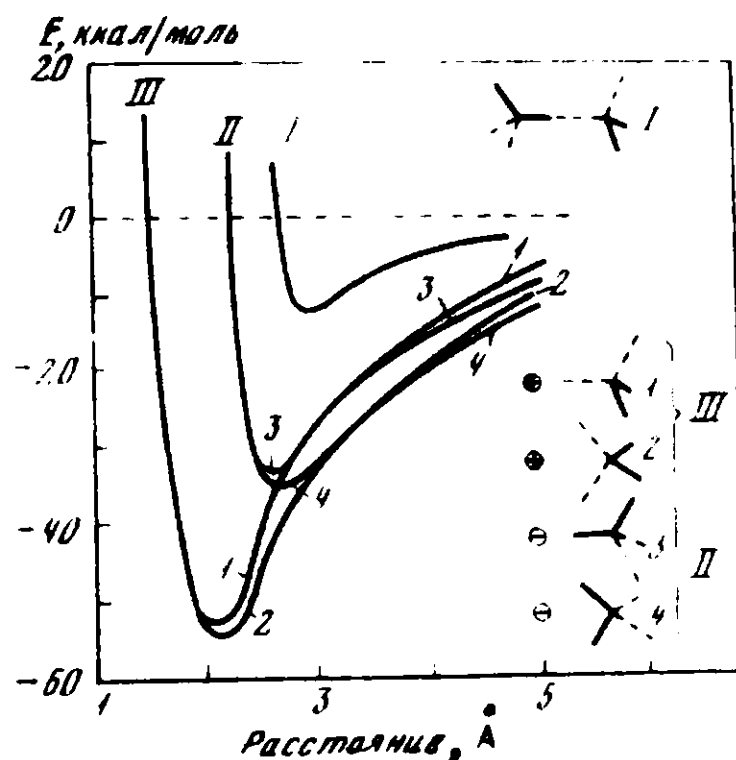


Рис. 1.6. Зависимость потенциальной энергии взаимодействия молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  с другой молекулой  $\text{H}_2\text{O}$  (I) (Stillinger, Rahman, 1974), с ионом хлора (II) и с ионом лития (III) (Heinzinger, Vogel, 1974) от расстояний между ядрами O—O, O—Cl, O—Li (возле кривых показаны (1—4) соответствующие им ориентации молекул  $\text{H}_2\text{O}$ )



Не останавливаясь на результатах расчета ионных растворов (они описаны ниже), а также других свойств воды методом молекулярной динамики, число которых непрерывно возрастает, отметим, что не все вычисленные параметры хорошо совпадают с экспериментом. Так, для теплоемкости при постоянном объеме получилась величина, в два раза превышающая экспериментальное значение 11 ккал/моль·град.

Не согласуются с экспериментом и некоторые детали взаимного расположения молекул. Некоторые характеристики воды вообще не могут быть описаны при использовании модельной жесткой молекулы: диссоциация молекул, спектральные свойства и т. д. В последнее время наметился подход для описания методом молекулярной динамики и этих свойств воды, если использовать другую модель воды, так называемую модель центральных сил (Rahman et al., 1975). В ней рассматривается движение отдельных атомов Н и О, которые при столкновениях могут образовывать молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ , могущие, в свою очередь, распадаться на атомы. Выбором эффективных зарядов этих атомов (для Н  $+0,33 e$ , для О  $-0,66 e$ ) и соответствующего потенциала взаимодействия удалось смоделировать устойчивые, близкие по характеристикам к реальным молекулы воды, образование ими водородных связей, а также жидкую воду с тетраэдрическим расположением молекул. Авторы указывают, что, хотя модель нуждается в некоторой доработке, перспективы ее применения очень широки. Можно будет рассчитать такие свойства, как степень диссоциации воды, в зависимости от температуры и давления, ИК-спектры, взаимодействие воды как с ионами, так и с гидрофобными молекулами. Метод молекулярной динамики становится основным методом получения сведений о свойствах воды и ее растворов неэкспериментальным способом.

#### 1.4. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДЫ

Многие свойства воды являются аномальными по сравнению со свойствами как химических аналогов воды ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$ ), так и других простых жидкостей, состоящих из одноатомных или многоатомных сферически симметричных молекул. К таким свойствам относятся высокие температуры плавления и кипения, теплота парообразования и т. д. Большинство аномальных свойств воды проявляется при низких температурах и давлениях, а сами эти свойства являются производными от термодинамических величин по температуре и давлению. Общей причиной этих аномалий, очевидно, является большая роль водородных связей в воде и отличие свойств водородных связей от других сил, действующих между молекулами или атомами в простых жидкостях. К ним относятся в первую очередь направленный характер и сравнительная слабость водородных связей. При учете даже только этих характеристик многие свойства воды получают естественное объяснение. Это было показано выше на примере расчета по методу молекулярной динамики, где моделировалась водородная связь между жесткими молекулами.

На рисунке 1.7 показана температурная зависимость молярного объема воды разного изотопного состава (Эйзенберг, Кауцман, 1975). Аномалии воды состоят в том, что при плавлении льда молярный объем уменьшается и продолжает еще уменьшаться до некоторой температуры максимальной плотности. Эти температуры различны для разных изотопных молекул воды —  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{D}_2\text{O}$  и  $\text{T}_2\text{O}$  — и соответственно равны 3,984; 11,185 и 13,403° С, что связано с изменением характера колебаний молекулы воды и изменением энергии водородной связи. Кроме того, при увеличении массы изотопов атомов водорода и кислорода уменьшается вклад квантовых эффектов в наблюдаемые свойства воды. Поэтому температура максимальной плотности воды (27° С), полученная методом молекулярной динамики, в котором рассматривается классическое движение модельных молекул, близка к той (примерно 18° С),

которую имела бы реальная вода, если бы в движении ее молекул не проявлялись квантовые эффекты (Эйзенберг, Каудман, 1975).

Упомянутые модели воды дают свою трактовку для изменения молярного объема воды при нагревании. Обычно учитываются два эффекта: 1) ажурная структура воды, возникающая из тетраэдрической координации молекул, ослабляется и постепенно разрушается, в результате чего происходит уменьшение объема, а сам этот процесс можно рассматривать как продолжение плавления; 2) амплитуда ангармонических межмолекулярных колебаний возрастает и приводит к увеличению объема. Первый эффект преобладает ниже  $4^\circ\text{C}$ , где коэффициент термического расширения воды отрицателен, а второй — выше  $4^\circ\text{C}$ .

Согласно модели Самойлова (1957), при частичном разрыве водородных связей молекулы воды попадают из каркаса в полости, давая увеличение плотности (первый эффект). Второй эффект дают увеличивающиеся амплитуды колебаний каркаса при повышении температуры.

Удельная теплоемкость воды — одна из самых высоких для всех веществ. Она примерно вдвое превышает теплоемкость льда и пара. Согласно модели Самойлова, большая теплоемкость является следствием перехода молекул из каркаса в полости, что требует затраты значительной энергии. На основе этого эффекта качественно можно объяснить большинство других термодинамических свойств воды, например, высокую теплоту плавления льда, а также такое свойство, как высокая теплопроводность воды. Последняя обусловлена легкостью передвижения полостных молекул, менее жестко связанных, чем каркасные молекулы.

Производные молярного объема по температуре и давлению дают коэффициенты термического расширения и сжимаемости; оба эти коэффициента у воды аномальны. Наблюдаемое термическое расширение меньше, чем можно ожидать, исходя из увеличения эффективного радиуса молекулы из-за увеличения амплитуды колебаний. Этому способствует заполнение полостей при повышении температуры. Роль данного процесса особенно велика при низких температурах, когда доля незаполненных полостей велика. При повышении температуры по мере роста доли заполненных пустот свойства воды приближаются к свойствам нормальных жидкостей.

Возрастание давления на воду также способствует увеличению доли заполненных пустот. В нормальных жидкостях с достаточно плотной упаковкой молекул повышение давления упорядочивает расположение молекул, т. е. как бы упрочняет их структуру. В воде повышение температуры и давления (при низких их значениях) приводит к разупорядочению, разрушению ее структуры.

В нормальных жидкостях с ростом давления уменьшается подвижность молекул и возрастает вязкость. Для воды аналогичное поведение наблюдается

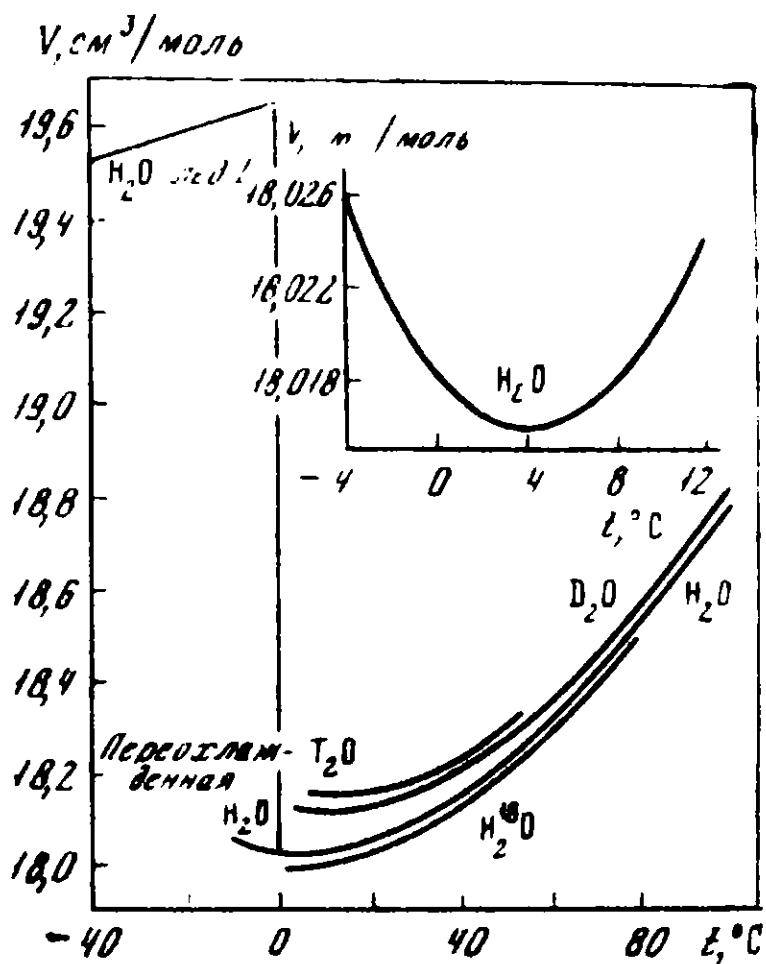


Рис. 1.7. Молярные объемы льда  $I_h$  из  $\text{H}_2\text{O}$  и четырех образцов изотопных разновидностей жидкой воды при давлении 1 атм

На врезке — кривая для жидкой  $\text{H}_2\text{O}$  в интервале температур  $-4 \div +12^\circ\text{C}$  (Эйзенберг, Каудман, 1975)]

только при высоких давлениях и температуре (рис. 1.8)<sup>3</sup>. При температурах ниже 20 °C и давлениях до 500–1000 атм вязкость уменьшается с ростом давления. Одновременно наблюдается и увеличение подвижности молекул воды и ее коэффициента самодиффузии (Эрден-Груз, 1976). Такое поведение воды хорошо интерпретируется моделью с заполнением полостей. При низких температурах в полостях находится 10–20% молекул, но благодаря большей свободе движения они обеспечивают основной вклад в наблюдаемые кинетические свойства воды. С ростом давления число молекул в полостях увеличивается, вследствие чего растет подвижность молекул. Но при высоких давлениях, когда большая часть полостей заполнена, этот эффект пропадает и поведение воды становится аналогичным поведению нормальных жидкостей.

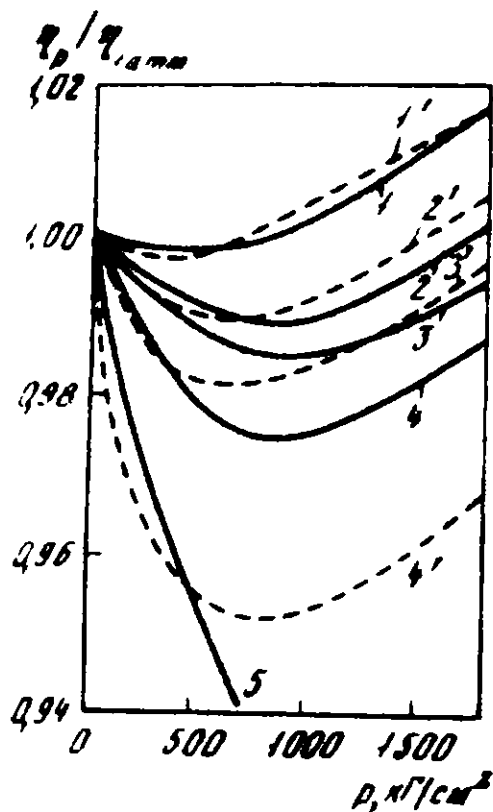


Рис. 1.8. Зависимость относительной вязкости воды от давления

Сплошные линии — чистая вода, пунктирные — морская вода соленостью 35‰ (Хорн, 1972); температура, °C: 1) 20; 1') 20,14; 2) 10; 2') 10,13; 3) 6; 3') 4,04; 4) 4; 4') —2,05; 5) 2

Прежде чем перейти к рассмотрению свойств водных растворов и влияния растворенных веществ на структуру воды, остановимся на количественном описании свойств воды по модели заполнения полостей (Михайлов, 19676; Михайлов, Пономарева, 1968). Аналогичное рассмотрение будет сделано ниже и для водных растворов. Использованный В. А. Михайловым и Л. И. Пономаревой метод расчета ранее применялся для другой модели воды Г. Фрэнком и Р. Квистом (Frank, Quist, 1961).

Рассматривается термодинамическая система, состоящая из  $N_1$  молекул воды. Из них в каркасе льдоподобной структуры находится  $N_1 f$  молекул, остальные  $N_1(1 - f)$  — в полостях. Число полостей в тетраэдрической структуре равно половине числа каркасных узлов, т. е.  $N_1 f/2$ . Общий объем системы  $V = N_1 f v_k$ , где  $v_k$  — объем каркаса, приходящийся на одну молекулу. Термодинамические функции системы находятся из ее статистической суммы, в которой учитываются перестановки между каркасом и незаполненными полостями, т. е. те перестановки, которые дают новые микросостояния системы. Статистическая сумма прибли-

женно заменяется ее наибольшим членом, которому соответствует термодинамически равновесная величина  $f$ . При этом все термодинамические функции зависят от доли каркасных молекул  $f$  и двух параметров — объема каркаса  $v_k$  и энтальпии перехода из каркаса в полость  $\Delta H$ . Сама же величина  $f$  есть функция температуры и давления.

Так, например, мольный объем

$$V = N_0 f v_k, \quad (1.1)$$

энтропия

$$S = S^0 + R \ln \frac{3f - 2}{2(1 - f)} + f \frac{\Delta H}{T}, \quad (1.2)$$

коэффициент сжимаемости

$$\gamma = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = (1 - f)(3f - 2) \frac{1}{RT}, \quad (1.3)$$

<sup>3</sup> При температурах и давлениях выше критических, которые не существуют в океане, но вполне могут быть в недрах Земли, вода обладает повышенной растворяющей способностью и другими уникальными свойствами (Франк, 1971).

изменение  $f$  с температурой

$$\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_P = f(1-f)(3f-2) \frac{\Delta H}{RT^2}. \quad (1.4)$$

Для численных расчетов В. А. Михайлов и Л. И. Пономарева используют (исходя из рентгеноструктурных данных) такие значения:  $\Delta H = -5000$  кал/моль,  $f(25^\circ \text{C}) = 0,800$ , т. е.  $V_K = 18 : 0,8 = 22,5$  см<sup>3</sup>/моль. В других работах при использовании модели Самойлова приписывают (Лященко, 1976) исходя из соотношения плотностей льда и воды  $f(0^\circ \text{C}) = 0,90$ . Ввиду простоты модели и малого числа используемых параметров формулы (1.2) — (1.4) не дают полного совпадения с экспериментом, расхождение в некоторых случаях может достигать 30—40%, поэтому можно пользоваться и тем, и другим значением  $f$ . Однако эти формулы очень просты и качественно правильно передают взаимосвязь разных характеристик воды.

### 1.5. ВОДНЫЕ РАСТВОРЫ НЕПОЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ

До сих пор рассматривались свойства чистой воды, теперь перейдем к взаимодействию воды с другими веществами. Жидкую чистую воду можно считать раствором в воде «самой себя», где взаимодействие каждой молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  с окружением в среднем не отличается от взаимодействия других молекул. В случае растворов других веществ картина сильно усложняется, так как «чужие» молекулы не только иначе взаимодействуют со своим окружением, но и еще вызывают в какой-то степени переориентацию и изменение взаимодействия между самими молекулами воды вокруг себя. Это относится и к растворам неполярных газов, взаимодействие молекул которых со своим окружением осуществляется посредством слабых ван-дер-ваальсовых сил.

Общие характеристики раствора газа в воде, справедливые для любой жидкости, описываются равновесной термодинамикой (Намиот, Бондарева, 1963). Растворимость газа определяется как содержание газового компонента в жидкости в условиях равновесия двух фаз — газовой и жидкой. В этих условиях химические потенциалы молекул газа и растворителя в обеих фазах равны. Для условий, близких к атмосферным, т. е. когда летучесть газа совпадает с его давлением, химические потенциалы газа в газовой фазе ( $\mu'$ ) и в воде ( $\mu$ ) можно представить в виде

$$\mu' = \mu'_0 + RT \ln p, \quad (1.5)$$

$$\mu = \mu_0 + RT \ln a, \quad (1.6)$$

$$a = c\gamma(T, S) \exp(PV_r/RT). \quad (1.7)$$

Здесь  $\mu'_0$  и  $\mu_0$  — химические потенциалы в некоторых стандартных условиях;  $p$  — парциальное давление газа;  $a$  — активность вещества в растворе, которая для раствора газа в морской воде есть функция его концентрации ( $c$ ), общего давления  $P$  (давление газа плюс гидростатическое давление), парциального мольного объема газа в воде  $V_r$  и коэффициента активности  $\gamma$ , который зависит от температуры и концентрации всех растворенных веществ, в том числе и самого растворенного газа, но главным образом от солености  $S$ . Из уравнений (1.5) — (1.7) (считая  $\gamma = \text{const}$ ) непосредственно вытекает закон растворимости Генри в термодинамической формулировке (Намиот, Бондарева, 1963). Из определения растворимости и уравнений (1.5) — (1.7) следует, что растворимость газа в воде с глубиной погружения в океане должна увеличиваться, так как при этом парциальное давление газа  $p$  будет равно гидростатическому давлению и вместе с ним будет расти  $\mu'$ . Однако такое распределение растворенного газа не будет термодинамически равновесным, т. е. таким, для которого химический потенциал газа не зависит от глубины. Следо-

вательно, газ должен диффундировать в вышележащие слои воды и выделяться в атмосферу. Термодинамически равновесное распределение находится из уравнений (1.5)–(1.7) после добавления в них члена для потенциальной энергии молекулы газа в поле силы тяжести —  $M_g z$  (здесь  $M_g$  — масса молекулы,  $g$  — ускорение силы тяжести,  $z$  — глубина). Оно дается формулой, аналогичной барометрической формуле для газов в атмосфере:

$$c = c_0 \exp [(M_g - d_w V_g) gz / RT], \quad (1.8)$$

где  $d_w$  — плотность воды;  $c_0$  — концентрация газа у поверхности. Изменения  $c$  с глубиной согласно уравнению (1.8) невелики и для таких газов, как азот, аргон, кислород, лежат в пределах нескольких процентов на 1 км глубины.

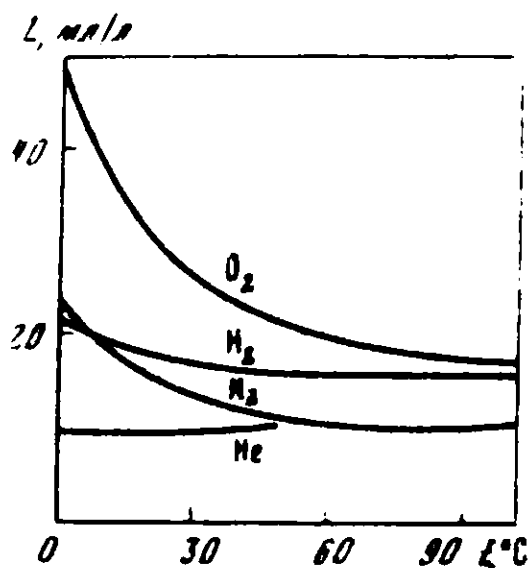


Рис. 1.9. Температурная зависимость растворимости некоторых газов в воде при парциальном давлении газа 1 атм

Уравнения (1.6), (1.7) являются общими для всех газов и жидкостей, но входящие в них величины существенно разнятся для растворов в воде и в нормальных жидкостях. Поэтому растворы газов в воде обладают многими аномальными свойствами.

1. Растворимость газов в воде ниже, чем в большинстве других, органических растворителей.

2. В нормальных жидкостях растворимость экспоненциально увеличивается с ростом температуры. Растворимость в воде выше 0° С резко падает и только при высоких температурах начинает снова увеличиваться (рис. 1.9).

3. Аномальны по величине, а иногда и по знаку термодинамические величины, характеризующие процесс растворения. Мольный объем газа в воде меньше, чем в других растворителях, процесс растворения сопровождается выделением тепла и значительным отрицательным изменением энтропии. Для других растворителей последние величины близки к нулю или имеют противоположный знак.

Попытки интерпретации этих особенностей водных растворов делаются как с помощью формальной термодинамики (Рудаков, 1968) без учета структуры воды, так и на основе моделей строения воды. В структурном подходе к рассматриваемой проблеме главное внимание уделяется модельным представлениям об увеличении структурированности воды молекулами газов. Относительно самой этой структуры имеется много предположений. Так, еще в 1945 г. Г. Франк и М. Эванс (Frank, Evans, 1945) высказали мнение, что в окрестности молекулы газа образуется микроскопический кристаллический айсберг, хотя его структура может отличаться от структуры льда I<sub>h</sub>. Другие авторы считают, что эта структура может быть похожа на структуру кристаллогидратов или других образований, строение которых известно из рентгеновских снимков. Г. Немети и Г. Шерага (Némethy, Scheraga, 1962b) рассмотрели влияние газа на структурированность воды, пользуясь моделью «мерцающих» и в мономерной воде. Более подробный обзор такого рода работ приводится А. Бен-Наймом (Ben-Naim, 1972).

Остановимся на представлениях об изменении структуры воды растворенными газами в модели воды с заполнением структурных полостей (Михайлов, Пономарева, 1968; Михайлов, 1968). Рассматриваемая термодинамическая система состоит из  $N_1$  молекул воды и  $N_2$  молекул неполярного вещества, например, газа. В каркасе находится  $N_1 f$  молекул воды и  $N_1 (1 - f)$  — в полостях каркаса. Но в отличие от чистой воды доля молекул в каркасе  $f$  зависит от концентрации растворенного газа  $y$  ( $y = N_2/N_1$ ). Предполагается, что молекулы газа могут занимать только полости каркаса, причем если размер молекулы газа превышает диаметр полости 3,12 Å, то она занимает несколько смежных полостей. Таким образом, из имеющихся в каркасе  $N_1 f/2$  полостей молекулы газа делают недоступными для молекул воды  $N_2$  полостей (рассматривая для простоты случай малых молекул газа). Вследствие этого равновесие между каркасными и полостными молекулами нарушается и часть их переходит в каркас, вызывая укрепление структуры воды.

Качественно правильно описывая свойства растворов неполярных веществ (Михайлов, 1968), эта модель дает большое количественное расхождение для газовых растворов. Поэтому сделано предположение (Стунжас, 1977), что молекула газа не только занимает одну полость каркаса, но и оказывает стабилизирующее действие на некоторую область каркаса вокруг себя, так что некоторое количество полостей, смежных с данной, не может заполняться молекулами воды и остается свободным. Физический смысл этого предположения состоит в том, что в окрестности нейтральных молекул водородные связи молекул воды меньше отклоняются от линейности. Вследствие этого подвижность молекул воды понижается и происходит упрочнение структуры воды. Обоснование этого процесса имеется в ряде работ (Engel, Hertz, 1968; Кочнев, 1973). Другие свойства водных растворов, как, например, образование газовых гидратов, наличие гидрофобных взаимодействий, также можно увязать с этим предположением.

Таким образом, в системе из  $N_1$  молекул воды и  $N_2$  молекул газа в каркасе находится  $N_1 f$  молекул воды, остальные — в полостях, и из  $N_1 f/2$  полостей молекулы газа занимают  $N_2$  полостей и еще  $l N_2$  полостей остаются свободными. Тогда, как и выше, рассчитав статистическую сумму системы с учетом комбинаторики размещения молекул воды и газа по полостям каркаса, имеем для малых концентраций газа

$$\mu_2 = \mu_2^* + RT \ln y + (1 + l) RT \ln \frac{0,5f - (1 + l)y}{1,5f - 1 - (1 + l)y} - RT \ln (0,5f - y), \quad (1.9)$$

где  $\mu_2$  — химический потенциал газа;  $\mu_2^*$  — вклад в химический потенциал, не зависящий от концентрации газа, но зависящий от характера взаимодействия между молекулами;  $l$  — число свободных полостей вокруг каждой молекулы газа.

Отличие уравнения (1.9) от уравнений (1.6), (1.7) состоит в том, что дается явный вид зависимости активности газа от концентрации, давления, температуры и возможна физическая интерпретация этих зависимостей. Так, например, парциальный мольный объем газа находится из (1.9) как

$$V_r = (\partial \mu_2 / \partial P)_T |_{y \rightarrow 0} = v_{\kappa} f (1 - f) (3 + 2l). \quad (1.10)$$

Из уравнения (1.10) следует, что мольный объем газа в воде определяется не собственными размерами молекул, а тем, насколько велика область воды, структурированной молекулой газа. Для водорода и гелия  $l$  оказывается равным 2—5, т. е. влияние молекулы газа оказывается существенным для состоянием большого числа окружающих молекул воды, хотя молекулы этих газов помещаются в одной полости льдообразного каркаса. Уравнением (1.9) не-



роятно, можно пользоваться и для больших молекул, занимающих несколько полостей. Величина  $l$  есть эмпирический параметр и для данной молекулы определяет степень укрепления структуры воды в рамках принятой модели. Типичное значение мольного объема газа ( $N_2$ ,  $O_2$ , Ar)  $33 \text{ см}^3/\text{моль}$  (Epps et al., 1965), тогда  $l = 7,5$  при условии, что  $f = 0,9$ .

Отрицательная энтропия растворения газов связывается с тем, что газ уменьшает беспорядок расположения молекул воды по незаполненным полостям каркаса. Такую интерпретацию воздействия неполярных веществ интересно сравнить с воздействием ионов, которое рассмотрено ниже.

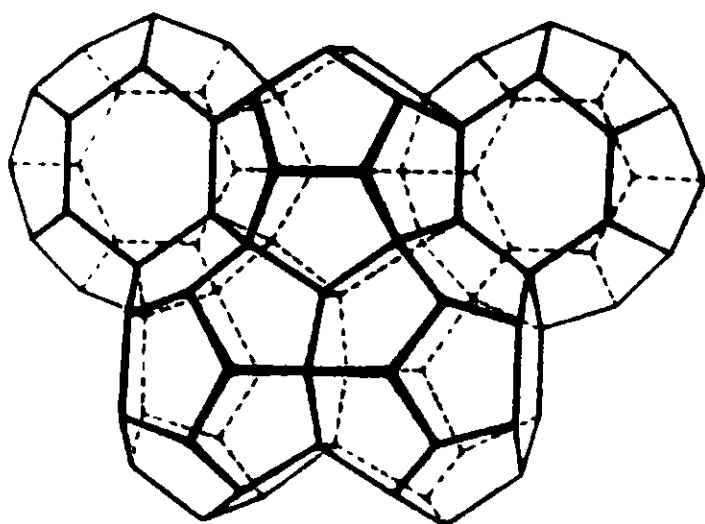


Рис. 1.10. Кристаллическая структура газового гидрата типа I

Кроме обычных растворов, многие газы могут давать с водой специфические, напоминающие мокрый снег, кристаллические образования, называемые газовыми гидратами.

Молекулы газа-гидратообразователя взаимодействуют с молекулами воды только посредством слабых ван-дер-ваальсовых сил, поэтому газовые гидраты называют еще соединениями включения — клатратами. Наш интерес к ним обусловлен тем, что изучение газовых гидратов помогает понять структуру жидкой воды, а сами они могут существовать при тех условиях, которые встречаются в океане.

Кристаллическая решетка газовых гидратов построена из молекул воды, связанных между собой водородными связями. Она образует полости, которые частично или полностью заняты молекулами газа. Газовые гидраты в основном кристаллизуются в одной из двух кубических структур (рис. 1.10). Параметр кристаллической решетки первой структуры равен  $12 \text{ \AA}$ , элементарная ячейка построена из 46 молекул воды. В ячейке имеется 6 полостей диаметром  $5,8 \text{ \AA}$  и две полости диаметром  $5,1 \text{ \AA}$ . Такую структуру имеют гидраты таких газов, как  $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ , Ar, Xe,  $H_2S$ ,  $CH_3Cl$ ,  $CO_2$ . Гидрат может быть образован как индивидуальным газом, так и их смесью. Предельное стехиометрическое соотношение —  $M \cdot 5,75H_2O$ , где  $M$  — молекула перечисленных газов. Вторую кристаллическую структуру с параметром  $17,4 \text{ \AA}$  образуют газы с большим размером молекул (до  $6,7 \text{ \AA}$ ):  $C_3H_8$ ,  $CHCl_3$  и др. Она построена из 136 молекул воды, образующих 24 полости. Предельное стехиометрическое соотношение —  $M \cdot 17H_2O$ .

Гидратный каркас оказывается устойчивым при частичном заполнении его молекулами газа, но в чистой воде не существует, вероятно, вследствие неустойчивости. Молекулы газа-гидратообразователя, по всей видимости, не только заполняют каркас, но и стабилизируют его своим присутствием. Водород и гелий не образуют гидратов (водород может входить в гидраты других газов), вероятно, потому, что эти газы помещаются в полости льдообразного каркаса диаметром  $3,12 \text{ \AA}$ . Ионы не входят в структуру газовых гидратов, и при их присутствии образование гидратов происходит в более жестких условиях по температуре и давлению, что связано с сильным воздействием

Таблица 1.2. Давление диссоциации некоторых газовых гидратов при 0° С (атм.)  
(Бык, Фомина, 1968)

Газ	$P_{\text{дис}}$	Газ	$P_{\text{дис}}$	Газ	$P_{\text{дис}}$	Газ	$P_{\text{дис}}$
N <sub>2</sub>	160	Ar	95	CH <sub>4</sub>	26,0	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1,7
O <sub>2</sub>	120	Kr	14,5	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	5,2	Cl <sub>2</sub>	0,32
CO <sub>2</sub>	12,5	Xe	1,5	H <sub>2</sub> S	0,92	CHCl <sub>3</sub>	0,065

Примечание. Параметры кристаллической решетки кристаллогидратов газов первых трех колонок таблицы составляют 12 Å, для газов последней колонки — 17,4 Å.

ионов на окружающие молекулы воды. Это свойство газовых гидратов используется для опреснения морской воды.

Газовые гидраты являются устойчивыми только при низких температурах и определенном давлении газа, причем при повышении температуры давление, требуемое для их стабилизации, также увеличивается (Бык, Фомина, 1968). Для примера в табл. 1.2 приведены давления диссоциации некоторых гидратов при 0° С, из которой следует, что на глубинах свыше 2000 м в океане могли бы существовать гидраты всех природных газов, если бы там существовали достаточные для их образования концентрации газов. Следует отметить, что образуются газовые гидраты обычно при давлении газа, несколько большем, чем давление диссоциации, приведенное в таблице, так как раствор может некоторое время существовать как метастабильный.

Имеются сообщения о существовании клатратов газов в природных условиях. Так, по-видимому, в состоянии клатратов газы находятся в некоторых месторождениях природных газов в Сибири (Макогон и др., 1971). В состоянии клатратов может находиться метан, образующийся при биохимическом превращении органического вещества в морских осадках (Stoll, 1974). Образовывать клатраты, вероятно, могут и пузырьки воздуха, имеющиеся во льду, когда он подвергается сильному сжатию на глубинах более 900 м на ледовом куполе в Антарктиде (Miller, 1969). Газ, находящийся в плавательных пузырях глубоководных рыб при давлении до 300 атм. газовых гидратов не образует (Nemmingsen, 1975).

Непосредственное отношение к структуре воды имеет также и так называемое гидрофобное взаимодействие. Им объясняют некоторые особенности поведения неполярных веществ, особенно углеводородов, в водных растворах, например, стремление их в водном растворе слипаться или выталкивание неполярных частей молекул поверхностно-активных веществ на поверхность и т. д. Гидрофобные взаимодействия играют громадную роль в биохимических процессах (Птицын, 1967).

Большинство исследователей подходит к объяснению гидрофобности с точки зрения особенностей структуры воды (необязательно по модели заполнения полостей) и ее изменений под влиянием углеводородной частицы. Так, можно представить, что каждая частица вызывает структурные изменения воды в сфере довольно большого радиуса вокруг себя. Если сферы действия двух частиц не перекрываются, они «не чувствуют» друг друга. Если же эти сферы перекрылись, то суммарное их действие на структуру отличается от суммы индивидуальных эффектов, давая значительную разницу в энергии или энтропии раствора. Для вычисления термодинамических функций, характеризующих эффект гидрофобности, приложим как общий термодинамический подход (Рудаков, 1968), так и модельные представления о структуре воды.



## 1.6. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Ограничимся рассмотрением только тех свойств растворов электролитов, важных для химии океана, в которых непосредственно проявляется структура воды, причем для их интерпретации в основном будем пользоваться моделью воды с заполнением структурных полостей.

### 1.6.1. Представления о гидратации ионов

Химический потенциал иона в растворе, как и молекулы газа, представляют в виде

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i = \mu_i^\circ + RT \ln (c_i \gamma_i), \quad (1.11)$$

но в отличие от уравнения (1.7) зависимость коэффициента активности иона  $\gamma_i$  является сложной функцией от параметров раствора и прежде всего самой концентрации растворенного вещества. В растворах неэлектролитов коэффициент активности тоже зависит от концентрации: обычно  $\ln \gamma_{н.э.}$  линейно

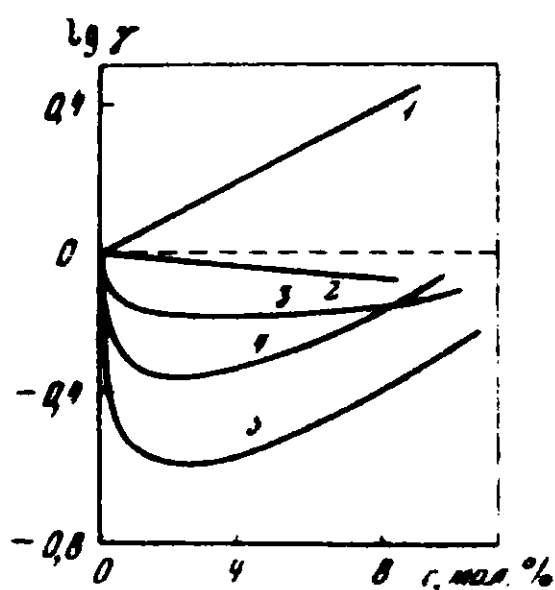


Рис. 1.11. Зависимость коэффициента активности некоторых веществ в водных растворах от концентрации

1 — сахароза; 2 — глицин;  
3 — NaCl; 4 — CaCl<sub>2</sub>;  
5 — LaCl<sub>3</sub>

возрастает с концентрацией (рис. 1.11), что следует и из (1.9), так как  $\gamma \ll f$ . Такое поведение  $\gamma_{н.э.}$  и легкость получения его теоретическим путем связаны с тем, что в растворах неэлектролитов проявляются только короткодействующие силы между растворенным веществом и водой, которые учитываются в модели. В растворах электролитов даже при больших разведениях важны далекодействующие силы, обусловленные кулоновским взаимодействием. Активность электролита с ростом концентрации сначала уменьшается и только при сравнительно больших концентрациях начинает возрастать (см. рис. 1.11). Эту зависимость часто представляют в виде

$$\lg \gamma = - \frac{A |z_+ z_-| \sqrt{I}}{1 + aB \sqrt{I}} + DI, \quad (1.12)$$

где  $z_+$  и  $z_-$  — заряды катиона и аниона;  $a$  — эффективный радиус иона;  $A$ ,  $B$ ,  $D$  — константы;  $I$  — ионная сила раствора, которая определяется выражением

$$I = 0,5 \sum_i z_i^2 c_i. \quad (1.13)$$

Широко распространенная теория Дебая — Хюккеля, учитывающая только кулоновское взаимодействие ионов, дает первое слагаемое в (1.12). В этой теории растворитель (вода) рассматривается как бесструктурная непрерывная среда, распределение ионов в которой определяется соотношением тепловой энергии и энергии кулоновского взаимодействия (Измайлов, 1986). Второе слагаемое (увеличение логарифма активности пропорционально

концентрации) вводится эмпирически, физический его смысл состоит в учете воздействия иона на свойства растворителя (Эрдеи-Груз, 1976, с. 481), который не проводится в теории Дебая—Хюккеля.

Свойства различных ионов в растворе оказываются столь разнообразными, зависящими от внешних факторов, что для выявления закономерностей их поведения требуется более детальный подход, чем теория Дебая—Хюккеля, в частности подход, учитывающий структуру раствора.

Согласно современным представлениям (Микулин, 1968), все типы взаимодействия между растворенными частицами и растворителем (водой) следует объединять понятием сольватация (гидратация). Условно гидратацию можно разделить на «физическую» и «химическую». Первая обусловлена тем, что напряженность электрического поля иона на расстоянии 1—2 Å от иона достигает  $10^8$ — $10^9$  в/см, поэтому ближайшие к иону молекулы, находясь в этом поле, должны менять свою ориентацию и характер движения. Вследствие этого меняется их взаимодействие с более удаленными молекулами, и влияние иона на эти молекулы определяется конкуренцией воздействия кулоновского поля и окружающих молекул воды. В то же время процессы эти важны не только для взаимодействия отдельного иона с растворителем, но и для межионного взаимодействия, так как от характера движений молекул воды зависит микроскопическая диэлектрическая проницаемость.

Картина еще больше усложняется, если учитывать «химическое» взаимодействие, особенно сильное для комплексообразующих ионов. Сюда входит образование направленных связей с молекулами воды, перенос электронной плотности с иона на молекулы  $H_2O$  и т. д. Ситуация очень похожа на описанную в разделе о моделях структуры воды: качественно эффекты взаимодействия ион—растворитель ясны, но каково их соотношение и количественная величина — сказать трудно. Поэтому существует много моделей гидратации и влияния ионов на структуру воды, но критерием их справедливости, вероятно, следует считать не совпадение отдельных теоретических и экспериментальных результатов, а количественное описание всей совокупности свойств растворов разных электролитов. Эта задача в настоящее время остается неразрешенной, так как в существующих теориях учитывается только часть взаимодействий в растворе. Очень перспективными являются расчеты по методу молекулярной динамики, но крайней мере для ионов, не образующих комплексов.

Модель гидратации (подробное описание которой имеется, например, у Микулина (1968)), состоит в том, что вокруг иона выделяют две зоны — «первичной» и «вторичной» гидратации. Первичную оболочку образует небольшое целое число ( $n = 4 \div 8$ ) молекул  $H_2O$ , связанных непосредственно с ионом силами химического сродства. Эти молекулы  $H_2O$  теряют часть степеней свободы и принимают упорядоченную ориентацию. «Вторичная» гидратация, охватывающая значительно большее число (до 100 и более) молекул растворителя в сферическом слое радиуса 10—12 Å, уже не связана с химическими эффектами и сводится к некоторому изменению физико-химических свойств растворителя под влиянием далекодействующих кулоновских сил и электрострикции.

Ближних взглядов на гидратацию исходя из модели кластеров Фрэнка и Випа придерживается, в частности, и Р. А. Хорн (1972), хотя он главное внимание уделяет непосредственно структурным аспектам. К зоне «первичной» гидратации по этой теории относят молекулы воды, сильно связанные с ионом и образующие слой более плотный и более структурно упорядоченный, чем чистая вода. В зоне «вторичной» гидратации кулоновское поле иона еще достаточно сильно, чтобы нарушить «нормальную» структуру жидкой воды, но недостаточно велико, чтобы вызвать переориентацию молекул и создать новую структуру, т. е. это зона сравнительной разупорядоченности, разрушен-

ной структуры воды. Суммарное влияние иона на структуру воды — разрушающее или упрочняющее — зависит от соотношения зон «первичной» и «вторичной» гидратации.

Слабым местом рассмотренной модели гидратации является то, что она представляет состояние иона и окружающих молекул в значительной степени статично, без учета изменения динамики движения молекул воды в окрестности иона. Но высокая частота трансляционных движений молекул  $H_2O$  есть одна из особенностей жидкой воды, поэтому изменение ее в окрестности ионов должно сильно сказаться на свойствах раствора.

Более единообразная трактовка свойств растворов, по нашему мнению, может быть дана на основе модели воды с заполнением пустот и теории гидратации, развиваемых О. Я. Самойловым (Samoilov, 1972) и его коллегами. Гидратация иона рассматривается при этом как динамическое взаимодействие иона с окружающими молекулами воды, участвующими в тепловом движении, и подразделяется на ближнюю и дальнюю гидратацию. Дальняя гидратация — это воздействие кулоновского поля иона и окружающих его молекул воды, входящих в зону ближней гидратации, на движение более удаленных молекул воды, т. е. представление о дальней гидратации близко к представлению о рассмотренной выше вторичной гидратации. Представление же о ближней гидратации сильно отличается от представлений о первичной гидратации.

Учитывается, что молекулы воды вокруг иона испытывают взаимодействия двух типов: дальнедействующее с ионом и короткодействующее с соседними молекулами воды. Поведение молекулы определяется тем, насколько изменится ее энергия при смещении на расстояние порядка диаметра молекулы. При этом изменение энергии взаимодействия короткодействующих сил (например, энергия разрыва водородной связи) может оказаться больше, чем изменение энергии кулоновского взаимодействия. Однако вся энергия кулоновского взаимодействия, необходимая для удаления молекулы воды на бесконечное расстояние от иона, много больше энергии водородной связи. Это может быть справедливым даже для молекул воды, ближайших к иону. Такого рода соображения были развиты О. Я. Самойловым чисто качественно. Последующие численные расчеты показали (см. рис. 1.6), что поведение молекул воды в окрестности иона может быть более сложным, но тем не менее такой подход отражает некоторые особенности динамики молекул воды в растворах.

Согласно О. Я. Самойлову, каждая из ближайших к иону молекул может находиться в двух состояниях. Первое — молекула ориентирована ионом, и в этом состоянии она связана с ионом и входит в число молекул, составляющих ближнюю гидратацию. Во втором состоянии направление диполя не зависит от поля иона. Считается, что в этом случае молекула участвует в сетке водородных связей свободной воды и не связана с ионом, т. е. входит в число молекул, составляющих дальнюю гидратацию. Между обоими состояниями поддерживается динамическое равновесие. Координационное число иона, по О. Я. Самойлову, составляют ближайшие к иону молекулы независимо от того, относятся они к ближней или дальней гидратации. При таком понимании координационное число, найденное из данных по плотности растворов, для всех ионов щелочных металлов примерно равно четырем (Буслаева, Самойлов, 1961).

В качестве характеристики взаимодействия молекулы воды с ионом О. Я. Самойлов предлагает брать среднее время ( $\tau_i$ ) пребывания молекул воды в ближайшей окрестности иона, т. е. время обмена ее с более удаленными молекулами. Для комплексообразующих ионов ( $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  и др.)  $\tau_i$  может достигать суток, поэтому для них справедливы описанные выше представления, что с ионом связано определенное число молекул воды из сферы «первич-

ной» гидратации. Для некомплексообразующих ионов  $\tau_i$  имеет порядок  $10^{-12}$  сек, и его удобно сравнивать с  $\tau_0$  — временем обмена молекул в чистой воде (временем самодиффузии). Отношение  $\tau_i/\tau_0$  может быть определено многими экспериментальными методами: из температурной зависимости подвижности ионов, диамагнитной восприимчивости растворов, радиоспектроскопическими методами и т. д.

Согласно О. Я. Самойлову (Samoilov, 1972), относительное время  $\tau_i/\tau_0$  обмена молекул воды в координационной сфере ионов составляет:

Ион	$\text{Li}^+$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Cs}^+$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Cl}^-$	$\text{Br}^-$	$\text{I}^-$
$\tau_i/\tau_0$	2,60	1,27	0,54	0,59	2,16	86,31	0,70	0,51	0,66

Как и следовало ожидать, для некоторых ионов отношение  $\tau_i/\tau_0 > 1$ , т. е. молекулы воды из их координационной сферы обмениваются медленнее, чем в чистой воде. Таким образом, в этом случае имеет место положительная гидратация. Однако оказалось, что для многих ионов время обмена молекул воды меньше, чем в чистой воде, т. е. для них имеет место отрицательная гидратация. Существование отрицательной гидратации является свидетельством того, что взаимодействие между молекулами воды в ряде случаев оказывается более существенным, чем взаимодействие ион—молекула  $\text{H}_2\text{O}$ . Поэтому отрицательная гидратация может иметь место только в структурированных ассоциированных жидкостях и в определенном интервале внешних условий. С ростом температуры и давления, когда разрушается структура воды, отрицательная гидратация переходит в положительную (Эрден-Груз, 1976). Порядок расположения ионов по степени уменьшения гидратации следующий:

Положительная	$\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Li}^+$ , $\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{HCO}_3^-$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Na}^+$ , $\text{SO}_4^{2-}$
Отрицательная	$\text{K}^+$ , $\text{Rb}^+$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{I}^-$ , $\text{Cs}^+$

Понятия положительной и отрицательной гидратации в настоящее время являются широко признанными и служат основой для многих качественных и количественных расчетов свойств растворов электролитов. Следует отметить, что сами термины «положительная и отрицательная гидратация» являются не очень удачными, часто пользуются выражениями «сильно- и слабогидратированные ионы».

Рассмотрим теперь, какое описание явлений гидратации следует из расчетов по методу молекулярной динамики. В них количественно (хотя и приближенно) учитывается взаимодействие молекул  $\text{H}_2\text{O}$  как между собой, так и с ионом. Процедура расчета по методу молекулярной динамики была описана выше. Для раствора добавляется еще одно взаимодействие — ион — молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  (рассматриваются разбавленные растворы). Это взаимодействие складывается из кулоновского взаимодействия точечного заряда иона со всеми четырьмя зарядами модельной молекулы воды (рис. 1.1, а) и ван-дер-ваальсовского взаимодействия иона и «молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ ». В отличие от других методов расчета здесь не требуется предположений о величине микроскопической диэлектрической проницаемости и ее зависимости от расстояния до иона — этот эффект автоматически учитывается движением и расположением всех молекул  $\text{H}_2\text{O}$ . Получаемые результаты имеют то преимущество, что они не связаны с качественными представлениями о разделении зон воздействия иона на структуру воды и характер движения молекул.

Имеющиеся к настоящему времени работы по расчету растворов методом МД можно разбить на две группы. В первой рассматривается гидратация отдельного иона в микрокапельках воды, число молекул в которых не превышает 30 (микрочластеры) (Briant, Burton, 1976). Эти работы имеют большое значение для моделирования процесса выноса солей из океана и конденсации воды в атмосфере.

В другой группе работ методом МД рассматриваются свойства «объемного» раствора, содержащего ионы разного знака. Так, в работе К. Хайнцингера и П. Фогеля (Heinzinger, Vogel, 1974) рассчитывалась система, состоящая из 216 молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , 6 ионов  $\text{Li}^+$  и 6 ионов  $\text{Cl}^-$ , которая моделировала объемный раствор при температуре  $20^\circ\text{C}$ . Движения и взаимодействия молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , полученные по кривым функции радиального распределения  $\rho(r)$ , похожи на эти характеристики в чистой воде, но при более высоких температурах. Очень интересны результаты по динамике молекул  $\text{H}_2\text{O}$  в координационных сферах ионов. Ориентация молекул такова, что к иону  $\text{Li}^+$  обращен их отрицательный заряд, т. е. неподеленная пара электронов

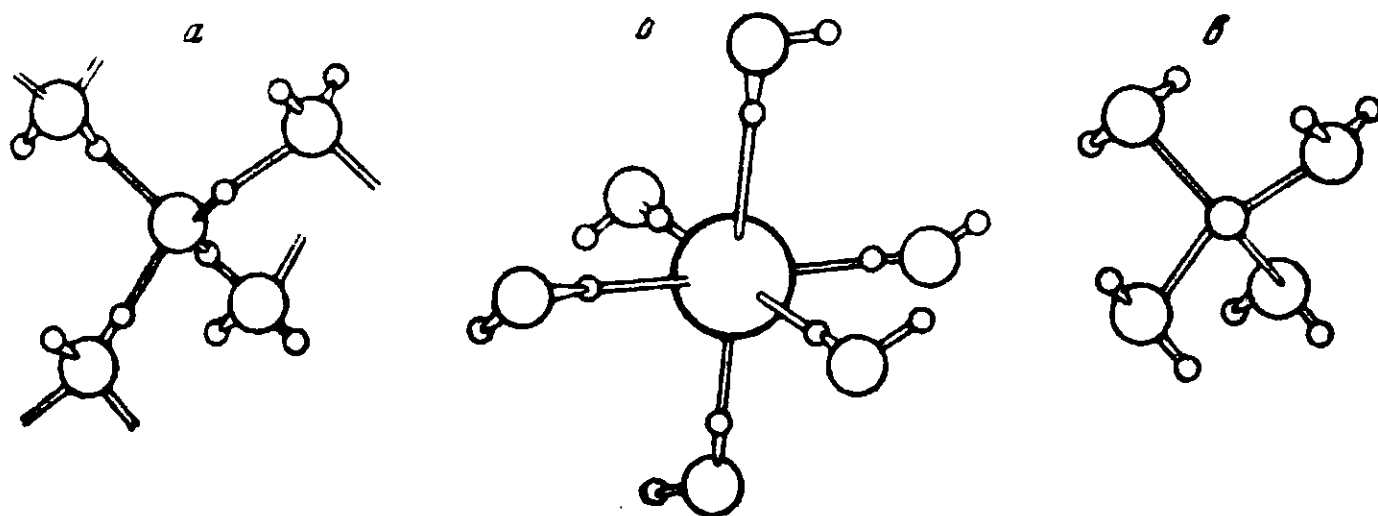


Рис. 1.12. Ориентация ближайших молекул воды в чистой воде (а), вокруг ионов хлора (б) и лития (в) в концентрированном растворе  $\text{LiCl}$  (Narten et al., 1973)

молекулы воды, а к иону  $\text{Cl}^-$  — атом Н. В окрестности этих ионов такая ориентация является более выгодной, чем ориентация по направлению дипольного момента молекулы. Число молекул, образующих координационное число ионов, составило 5,5 для  $\text{Li}^+$  и 6,0 для  $\text{Cl}^-$ . Расстояние  $\text{Li}^+—\text{O}$  равно 2,1 Å и  $\text{Cl}^-—\text{O}$  2,7 Å. Расчет подтвердил, что в окрестности иона молекулы воды могут двигаться быстрее, чем в чистой воде, т. е. возможно существование отрицательной гидратации. Однако он также показал, что картина является гораздо более сложной, чем по модели Самойлова, так как вблизи иона меняется характер не только трансляционных, но и вращательных движений молекул. Сложный характер взаимосвязи этих движений в воде (в отличие от нормальных жидкостей), на который оказывают влияние температура, давление и растворенные вещества, известен также по данным ЯМР (Jones et al., 1976).

Из сказанного о гидратации ионов, взаимодействии и динамике молекул воды в растворе ясно, что трудно ожидать, чтобы они могли быть всесторонне описаны той или иной простой моделью гидратации. Понятия «первичная», «ближняя» гидратация и другие по-своему объясняют только какую-то часть этих явлений. Об этом следует помнить при их использовании.

Прямые экспериментальные данные о существовании и особенностях структуры растворов могут быть получены при изучении дифракции рентгеновских лучей и нейтронов. Однако четкую картину дают только концентрированные растворы, в которых мала доля «свободной» воды, не испытывающей влияния ионов. В разбавленных растворах обе картины налагаются друг на друга, затрудняя интерпретацию.

В качестве примера остановимся на работе, в которой изучалась дифракция рентгеновских лучей и нейтронов в растворах  $\text{LiCl}$  разной концентрации в  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{D}_2\text{O}$  (Narten et al., 1973). Для чистой воды кривая радиального распределения хорошо согласуется с моделью, основывающейся на структуре льда  $\text{I}_h$  с некоторой долей заполненных пустот. При увеличении концен-

трации LiCl происходит уменьшение пиков, обусловленных водородными связями O...D, так как молекул воды, смежных каждой другой молекуле, становится меньше. Увеличиваются пики, соответствующие связям  $\text{Li}^+ - \text{O}$  (2,0 Å) и  $\text{Cl}^- - \text{D}$  (2,3 Å). Делается вывод, что вокруг ионов существуют ориентированные гидратные оболочки при таких концентрациях, когда на одну молекулу LiCl приходится не более 10—15 молекул  $\text{H}_2\text{O}$ . Число ближайших к ионам молекул воды примерно равно 4 для лития и 6 — для хлора, флуктуации составляют  $\pm 1$ ; расположение их показано на рис. 1.12. Эти явления имеют особенно яркий характер в растворе с соотношением  $\text{LiCl} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 3$ , а при меньших концентрациях картина постепенно «размазывается».

Сравнение экспериментальных результатов с расчетом по методу молекулярной динамики показывает, что последний позволяет получить хорошие результаты, правильно описывать ориентацию и число молекул в координационной сфере иона и их равновесные расстояния, хотя в некоторых деталях имеются расхождения, требующие специального рассмотрения. Поэтому отмеченные выше преимущества и перспективы метода молекулярной динамики в полной мере относятся и к растворам электролитов, и в частности к морской воде, представляющей многокомпонентный раствор электролитов и неэлектролитов.

### 1.6.2. Интерпретация некоторых свойств растворов

Разное воздействие различных ионов на структуру воды независимо от принимаемой модели гидратации можно проиллюстрировать на примере вязкости растворов. Относительная вязкость растворов электролитов описывается эмпирическим уравнением Джонса и Дола

$$\eta/\eta_0 = 1 + A'\sqrt{c} + B'c, \quad (1.14)$$

где  $\eta$  — вязкость раствора электролита;  $\eta_0$  — вязкость чистого растворителя при той же температуре;  $A'$  и  $B'$  — константы для данного электролита. Изучение концентрационной зависимости вязкости и сравнение ее с другими свойствами раствора показывает, что, как и в уравнении (1.12), множитель  $A'$  перед  $\sqrt{c}$  связан с ионным кулоновским взаимодействием, а множитель  $B'$  перед  $c$  связан с взаимодействием ионов с растворителем. Величина  $B'$  является аддитивной (Эрдей-Груз, 1976, с. 138). Поэтому ионы, для которых  $B' > 0$ , можно характеризовать как упрочняющие структуру воды (уменьшающие текучесть), а ионы, для которых  $B' < 0$ , как разрушающие структуру воды. Величины  $B'$  некоторых ионов даны в табл. 1.3.

Некоторые другие характеристики раствора, например, энтропия растворения, подвижность ионов, очень хорошо коррелируют с величиной  $B'$ , следовательно, и разделение ионов по их влиянию на структуру воды будет совпадать с тем, которое следует из приведенных в табл. 1.3 значений  $B'$ . При изучении других свойств растворов (ИК- и ЯМР-спектров, сжимаемости, высаливания) такое подразделение может быть несколько иным. Особенно это касается отношения ионов натрия и калия к той или иной категории. Кроме того, на величину  $B'$ , а следовательно, и на воздействие иона на структуру воды могут оказывать влияние такие параметры, как температура и давление, присутствие других растворенных веществ.

Следует отметить, что, хотя коэффициенты  $B'$  для  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4^+$  практически совпадают (см. табл. 1.3), т. е. оба они являются структурно-упрочняющими ионами, очевидно, что их влияние на структуру воды должно иметь разную природу, так как первый — ион с сильным электрическим полем, а второй — практически неполярная гидрофобная частица.



Таблица 1.3. Коэффициенты относительной вязкости  $B'$  (л/моль) индивидуальных ионов в водных растворах при 25° С (Эрдел-Груз, 1976)

Ион	$B'$	Ион	$B'$	Ион	$B'$
$H^+$	(0,069)	$Mg^{2+}$	0,385	$NH_4^+$	—0,074
$Li^+$	0,149	$F^-$	(0,096)	$N(CH_3)_4^+$	0,117
$Na^+$	0,086	$Cl^-$	—0,007	$N(C_2H_5)_4^+$	0,381
$K^+$	—0,007	$Br^-$	—0,032	$N(C_3H_7)_4^+$	1,092
$Rb^+$	(—0,029)	$I^-$	—0,068	$N(C_4H_9)_4^+$	1,396
$Cs^+$	—0,045	$SO_4^{2-}$	0,208		
$Ca^{2+}$	(0,285)	$OH^-$	(0,12)		

Рассмотрим теперь приложение модельных представлений о структуре растворов на примере плотности растворов электролитов — характеристике, важной для океанологии. Согласно определению, плотность есть отношение массы к объему вещества. Объем раствора ( $V$ ) формально можно представить как сумму объемов растворителя ( $V_s$ ) и растворенного вещества ( $V_d$ ):  $V = V_s + V_d$ . Здесь  $V_d$  — так называемый кажущийся объем вещества в растворе, который может очень сильно отличаться от объема этого вещества в твердом виде и зависит от многих параметров, в частности от концентрации. Так как электролит состоит из ионов, то более удобной характеристикой иона является его парциальный мольный объем

$$V_i = (\partial V / \partial n_i)_{P, T, n_j},$$

(1.15)

где  $n_i$  — концентрация данного иона;  $n_j$  — концентрация всех других растворенных веществ.

Парциальный мольный объем при бесконечном разведении ( $V_i^0$ ) зависит только от температуры и давления, поэтому характеризует процесс взаимодействия иона с окружающей средой, т. е. его гидратацию. Получить экспериментально значение  $V_i^0$  можно, сделав те или иные предположения о соотношении объемов разных ионов, так как нельзя приготовить раствор ионов одного знака. В табл. 1.4 приведены условные значения  $\bar{V}_i^0$ , которые получены при предположении, что объем иона водорода в воде равен нулю (Millero, 1971). При других предположениях, которые разбираются, например, и в этой работе, получаются несколько иные численные значения, но это не меняет суть дела.

Из таблицы 1.4 видно, что парциальные мольные объемы некоторых ионов — величины отрицательные, т. е. изменения в геометрии и расположении молекул  $H_2O$  таковы, что они превышают «собственный» объем этих ионов. Причем имеется тесная аналогия между гидратацией ионов и их объемами: «положительно» гидратированные имеют в основном отрицательный объем, а «отрицательно» гидратированные — положительный. Для интерпретации этих особенностей в рамках модели мерцающих кластеров часто предполагается, что вокруг иона могут существовать две или три зоны с разной структурой воды в них (см. раздел 1.4). Хотя такой подход может объяснить довольно широкий круг явлений, на наш взгляд, предсказательная сила его невелика и более предпочтительным является интерпретация на основе модели с заполнением полостей.

Таблица 1.4. Объемные характеристики ионов в водных растворах

Ион	$r_i, \text{\AA}$	$\bar{V}_i^0, \text{см}^3/\text{моль}$		$\Delta V_i, \text{см}^3/\text{моль}$	Ион	$r_i, \text{\AA}$	$\bar{V}_i^0, \text{см}^3/\text{моль}$		$\Delta V_i, \text{см}^3/\text{моль}$
		0° С	25° С				0° С	25° С	
H <sup>+</sup>	—	0	0	—1,0±0,1	F <sup>-</sup>	1,33	—2,21	—1,16	—
Li <sup>+</sup>	0,78	—0,45	—0,88	—0,6±0,1	Cl <sup>-</sup>	1,81	16,45	17,83	2,4±0,3
Na <sup>+</sup>	0,98	—3,51	—1,21	0	Br <sup>-</sup>	1,96	23,06	24,71	3,5±0,4
K <sup>+</sup>	1,33	7,17	9,02	0	I <sup>-</sup>	2,20	33,57	36,22	3,2±0,4
Rb <sup>+</sup>	1,49	12,31	14,07	—	OH <sup>-</sup>	1,40	—6,8	—4,04	5,1±0,2
Cs <sup>+</sup>	1,65	19,68	21,34	—	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1,63	—	—	4,3±0,4
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1,43	17,47	17,86	—0,6±0,1	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1,89	25,6	29,0	2,3±0,2
Mg <sup>2+</sup>	0,78	—21,81	—21,17	0	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	2,06	—	35,67	(2,96)
Ca <sup>2+</sup>	1,06	—19,84	—17,85	0	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	—	—	29,1	(4,85)
Fe <sup>2+</sup>	0,83	—	—24,7	—	S <sup>2-</sup>	1,74	—	—8,2	—
Mn <sup>2+</sup>	0,91	—	—17,7	—	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	1,85	—9,8	—4,3	16,8±1
Al <sup>3+</sup>	0,57	—	—42,2	—	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2,30	11,1	13,98	9,8±0,3
Fe <sup>3+</sup>	0,67	—	—43,7	—					

Примечание:  $r_i$  — радиус иона [для одноатомных ионов — кристаллический радиус по Гольдшмидту, для многоатомных — термохимический радиус (Крестов, 1973)];  $\bar{V}_i^0$  — условный молярный объем при бесконечном разведении и при предположении, что  $\bar{V}_{H^+}^0 = 0$ ; значение  $\bar{V}_{H^+}$  при разных предположениях составляет (—10) — (+2) см<sup>3</sup>/моль, наиболее вероятное значение  $\bar{V}_{H^+} = -5,3$  см<sup>3</sup>/моль при 0° С (Millero, 1972);  $\Delta V_i$  — изменение молярного объема при переносе иона из чистой воды в морскую воду соленостью 35‰ (Leyendekkers, 1974).

Исходя из большой роли близкодействующих сил в движении молекул воды в окрестности иона, О. Я. Самойлов (1957) предположил, что в бесконечно разбавленных растворах ионы должны встраиваться в льдоподобный каркас воды так, чтобы вызвать его наименьшее искажение. Позже А. К. Лященко (1968) отметил, что представления о льдообразной структурированности воды справедливы не только для бесконечно разбавленных, но и для концентрированных растворов электролитов, где, несмотря на сильное кулоновское поле ионов, сеть водородных связей между молекулами воды меняется мало. По А. К. Лященко, ионы и их гидратные комплексы размещаются в каркасе и полостях структуры воды по типу растворов замещения и внедрения. Положение иона определяется его размерами и конфигурацией, так что в общем виде один ион может занимать  $a$  мест в каркасе и  $b$  мест в полостях. Способ размещения ионов часто можно найти из геометрических соображений. Ионы, которые приблизительно равновелики молекуле воды, могут располагаться как в каркасе (практически без его искажения), так и в полостях структуры. Ионы типа  $SO_4^{2-}$  замещают две молекулы в каркасе и занимают две полости ( $a = 2, b = 2$ ). Октаэдрический комплекс  $Mg(H_2O)_6^{2+}$  размещается с некоторым искажением водного структурного окружения, замещая три молекулы в каркасе и занимая три полости ( $a = -3, b = 3$ ) и т. д. Для вычисления парциального молярного объема иона приводится формула (Лященко, 1976), которая в наших обозначениях имеет вид

$$\bar{V}_i = V_0 (a + 2b (1 - f/f_0)).$$

(1.16)



где  $V_0$  — мольный объем воды. По этой модели были найдены координационные числа около 50 ионов и рассчитана плотность более 100 растворов электролитов. Хорошее согласие с экспериментом наблюдалось до концентраций порядка 4 моль/л, что подтверждает применимость сделанных в модели предположений к реальным растворам. Однако непосредственное применение формулы (1.16) к океанологическим расчетам затруднено, так как размещение ионов малого радиуса ( $\text{Na}^+$ , а также  $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{F}^-$ ) из геометрических соображений неоднозначно. По размеру эти ионы помещаются и в каркасе, и в полости решетки, их размещение является более сложным, чем для других ионов, и требует дополнительного изучения (Лященко, 1968).

Можно дать иную модель состояния ионов в растворе, тоже основываясь на предположении о сохранении в растворах электролитов слабоискаженной структуры чистой воды. Эту модель можно строить на той же основе, что и модель с размещением молекул газа в растворе. Рассмотрение будем вести в модели воды с заполнением полостей, и в простейшей форме оно относится только к щелочным и галогидным ионам для бесконечно разбавленных растворов. Так как ион ориентирует вокруг себя молекулы воды, но эти молекулы продолжают взаимодействовать с более удаленными молекулами, то в качестве первого шага предположим, что ион может только встраиваться в льдообразный каркас, замещая одну каркасную молекулу  $\text{H}_2\text{O}$ , но слабо нарушая структуру каркаса. Это означает, что такие нарушения легко компенсируются отсутствием дальнего порядка в жидкости. Нарушения структуры возникают из-за различия радиуса иона и молекулы воды, ориентации всех четырех молекул  $\text{H}_2\text{O}$  к иону одним эффективным зарядом (см. рис. 1.12, например, для иона  $\text{Li}^+$ ) и т. д.

Занятие ионом узла каркаса, как и занятие молекулой газа полости, вызывает некоторое перераспределение молекул воды между каркасом и полостями, которое легко учесть. Но аналогично тому, как предполагалось, что молекула газа в полости может стабилизировать некоторое количество пустых полостей вокруг себя, для иона естественно предположить, что его электрическое поле стремится притянуть к иону другие молекулы воды, так что какое-то число полостей вокруг иона все время является заполненным. Различие между ионами состоит в том, что, обладая разными радиусами, они в разной степени «раздвигают» водный каркас и благодаря разной плотности электростатического заряда имеют разное число постоянно заполненных полостей вокруг себя. Такая модель размещения ионов подходит для чисто качественного объяснения многих свойств водных растворов.

Численная оценка степени заполнения пустот вокруг разных ионов может быть сделана аналогично определению влияния молекул газа на окружающую воду (см. раздел 1.6). Рассматриваемая система состоит из  $N_1$  молекул воды и  $N_2$  ионов (для разбавленных растворов можно пренебречь межионным взаимодействием и считать, что имеется раствор ионов одного знака). В узлах льдообразного каркаса находится  $N_1 f$  молекул воды и  $N_2$  ионов. Число полостей каркаса равно  $(N_1 f + N_2)/2$ , в них находятся  $N_1 (1 - f)$  молекул воды. Вокруг каждого иона постоянно занято  $k$  полостей, поэтому число полостных молекул, могущих размещаться в разных полостях, равно  $N_1 (1 - f) - N_2 k$  и число таких полостей  $(N_1 f + N_2)/2 - N_2 k$ . Тогда, как и выше, рассчитав статистическую сумму системы с учетом комбинаторики размещения ионов и молекул воды, имеем

$$\mu_i = \mu + RT \ln y - RT \ln (f - 4y) - 0,5 RT \ln \frac{f + (1 - 2k)y}{3f - 2 - y} + \\ + kRT \ln \frac{f + (1 - 2k)y}{(1 - f) - ky} + PV_i. \quad (1.17)$$

Здесь  $P$  — давление в растворе;  $V_i$  — «собственный» объем иона, т. е. объем,

на который увеличивается объем каркаса воды при встраивании в него иона, но без учета перераспределения каркасных и полостных молекул воды. Парциальный объем иона находится из уравнения (1.17):

$$V_i^0 = (\partial \mu_i / \partial P)_T |_{v \rightarrow 0} = \bar{V}_i - V_k [(1 - f) + k(3f - 2)]. \quad (1.18)$$

«Собственный» объем иона в растворе  $\bar{V}_i$ , входящий в эту формулу, — величина несколько неопределенная, так как в литературе пока нет единого мнения, насколько отличается «кристаллический» радиус иона от его радиуса в растворе (Эрден-Груз, 1976), а в рассматриваемой модели имеется еще трудность из-за перераспределения молекул воды в пределах ближнего порядка вокруг иона. Верхнее и нижнее предельные значения для  $\bar{V}_i$ , вероятно, можно получить при двух предположениях. Первое — ион замещает одну молекулу воды в каркасе, поэтому и объемы их должны быть равны независимо от радиуса иона, т. е.  $\bar{V}_i = V_k$ . Второе — объем иона в каркасе равен его геометрическому объему, т. е.  $\bar{V}_i = V_k \cdot r_i^3 / r_0^3$ , где  $r_0$  — радиус молекулы воды. Можно найти величины  $k$  для промежуточного случая  $\bar{V}_i = V_k r_i / r_0$ . Ниже приведены значения теоретического координационного числа (к.ч.) ионов, которое в рассматриваемой модели равно  $4 + k$  (в качестве  $V_i^0$  взяты условные парциальные молярные объемы из табл. 1.4):

Ион	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Rb <sup>+</sup>	Cs <sup>+</sup>	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
К.ч.	4,67	5,1	4,72	4,52	4,17	5,4	4,55	4,24	3,76	6,2	6,4	4,1

Полученные значения довольно хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными для ионов малого радиуса, хотя, конечно, их следует рассматривать, как ориентировочные. Имея значения  $k$  для разных ионов, можно по формуле (1.17) найти молярные объемы этих ионов при других температуре и давлении, так как от этих параметров зависит  $f$  — доля молекул, находящихся в каркасе.

По этим результатам можно дать интерпретацию некоторых свойств ионов, так, например, структуроупрочняющее действие некоторых ионов (Na<sup>+</sup>, F<sup>-</sup>, Mg<sup>2+</sup>) связывается с тем, что вокруг них постоянно заполнена одна или более полостей каркаса. Тем самым создается как бы новая, более прочная, чем у чистой воды, структура. Структуроразрушающее действие других ионов (Rb<sup>+</sup>, Br<sup>-</sup>) связывается с тем, что из полостей, которыми окружена каждая каркасная молекула, т. е. каждый ион, заполненной является менее одной, т. е. происходит быстрый обмен молекул воды в окрестности иона. Для больших ионов (I<sup>-</sup>), вероятно, происходит сильное геометрическое искажение каркаса <sup>5</sup> ( $k < 0$ ).

Аналогично можно интерпретировать энтропию растворения ионов в воде. Структуроупрочняющие ионы уменьшают беспорядок размещения молекул воды по полостям, давая отрицательный вклад в структурную часть энтропии растворения, а для структуроразрушающих ионов такой вклад мал или отсутствует совсем. Отметим, что, хотя энтропия растворения иона и неполярного газа может быть одинаковой, упрочняющее воздействие их на структуру воды имеет совершенно различный характер. В чистой воде при обычных условиях доля заполнения пустот примерно равна 0,2. Присутствие в полости неполярной молекулы делает более устойчивым каркас с пустыми полостями, а присутствие в каркасе иона делает более устойчивым каркас с заполненными полостями.

<sup>4</sup> Этот выбор обусловлен тем, что экспериментальные значения  $V_i^0$  линейно меняются  $r_i$  для рассматриваемых однозарядных ионов (см. табл. 1.4)

<sup>5</sup> Более подробно искажение каркаса воды ионами разного радиуса, по в другой модели ее строения рассмотрено в работе Г. Энгеля и Х. Гертца (Engel, Hertz, 1968)

Одним из главных достоинств рассматриваемой модели является то, что на нее получаются аналитические выражения для термодинамических функций раствора (химического потенциала, энтропии и других), которые позволяют проводить полуколичественный расчет разнообразных свойств растворов, пользуясь минимальным числом эмпирических параметров.

Безусловно, рассмотренный здесь вариант модели далек от завершенности. В нем, в частности, не учитывается зависимость объема каркаса от температуры, так как этот вопрос требует специального рассмотрения (Михайлов, 19676). Не рассмотрено размещение в структуре воды многоатомных ионов, которое, вероятно, должно быть близко к предложенному А. К. Лященко (1976). Для описания термодинамических функций растворов электролитов реальных концентраций требуется провести учет кулоновского взаимодействия ионов. Кроме того, необходимо представлять, что структурная трактовка воздействия различных факторов на характеристики воды посредством перераспределения каркасных и полостных молекул в льдообразной решетке воды является упрощенной. Действительная картина гораздо более сложна. Впрочем, любая, самая сложная модель является упрощением. Поэтому можно надеяться, что рассмотренная модель послужит основой для дальнейших, более детальных разработок и найдет приложение ко многим явлениям, важным для океанологии (Ступжас, 1977).

### 1.7. СТРУКТУРА ВОДЫ КАК МОЛЕКУЛЯРНЫЙ КРИТЕРИЙ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ РАВНОВЕСИЙ

Рассмотрим влияние изменения структуры воды как растворителя на равновесную концентрацию веществ, присутствующих в растворе. Для описания состояния ионов в растворе можно считать, что в нем имеются три типа взаимодействий: ион—ион, ион—вода и вода—вода. Каждое из них зависит от параметров системы: температуры, давления и концентрации всех присутствующих в растворе веществ. В наименьшей степени от этих параметров системы зависят взаимодействия ион—ион — в основном через изменение диэлектрической проницаемости. От параметров системы дальняя гидратация зависит в основном так же, как взаимодействие ион—ион, т. е. слабо, а ближняя гидратация, определяемая характером движения молекул воды в окрестности иона, может зависеть значительно сильнее. Однако наиболее сильно зависит от упоминавшихся параметров системы третий тип взаимодействия — вода—вода, определяемый взаимным расположением и движением молекул  $H_2O$ . Отражением состояния взаимодействия вода—вода в данных конкретных условиях является структура воды в растворе. Это же взаимодействие обуславливает наблюдающиеся величины таких характеристик воды, как диэлектрическая проницаемость, вязкость и др., важных для описания двух других типов взаимодействий — ион—ион и ион—вода.

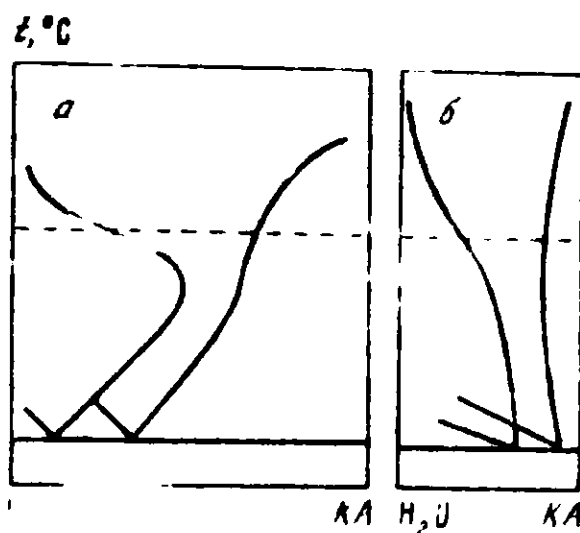
Таким образом, структура воды является наиболее лабильной и в то же время информативной характеристикой водного раствора. Причем разные параметры могут оказывать различное воздействие на состояние иона в растворе. Например, повышение температуры и давления увеличивает его гидратацию, а присутствие органического вещества — уменьшает; в этих условиях изменение структуры воды показывает, каким является суммарное воздействие этих факторов. Поэтому структуру раствора следует рассматривать как молекулярный критерий физико-химических равновесий в растворе.

Изменчивость структуры воды под влиянием растворенных веществ впервые была отмечена в работе Дж. Бернала и Р. Фаулера (1934), где как характеристика этой изменчивости был введен термин «структурная температура» раствора. В настоящее время сведения об изменении структуры воды

привлекаются для интерпретации свойств раствора во многих работах (Крестов, 1973; Самарина, 1977; Эрдеи-Груз, 1976).

В работах А. К. Лященко (1976, 1977) с этой точки зрения рассмотрено поведение растворимости солей при повышении температуры и давления в растворе, важное для описания гидротермальных процессов. Анализ данных по растворимости более 100 электролитов в широком температурном интервале ( $0-400^\circ\text{C}$ ), а также при повышенных давлениях, проведенный в этой работе, позволил установить связь температурного коэффициента растворимости с гидратацией ионов. По характеру температурной зависимости растворимости все соли разделяются на 4 группы (рис. 1.13). При температу-

Рис. 1.13. Вид политерм растворимости электролитов с первоначально положительным (а) и отрицательным (б) температурным коэффициентом растворимости (Лященко, 1976)



рах до  $200-250^\circ\text{C}$  еще можно считать, что в воде сохраняется льдообразный каркас. Повышение температуры или давления в этом интервале температур вызывает специфическое изменение структурированности, связанное с временем жизни частиц во временных положениях равновесия друг возле друга и с числом контактов того или иного типа в растворе. При этих условиях за счет ослабления взаимодействий вода—вода усиливается ближняя гидратация или замедляется падение ее величины с температурой. Ближняя гидратация отрицательно гидратированных ионов должна расти, а положительно гидратированных — уменьшаться. При этом разрушение структуры воды приводит к уменьшению температурного коэффициента растворимости, а упрочнение — к его увеличению. В рассматриваемой работе А. К. Лященко прослеживается такая закономерность: с ростом температуры растворимость солей, ионы которых являются сильногидратированными, уменьшается и, напротив, увеличивается растворимость только тех солей, в состав которых входят слабогидратированные ионы, в том числе  $\text{K}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{Cl}$ . Находят свою интерпретацию и другие особенности поведения растворимости: максимумы и минимумы температурной зависимости растворения, воздействие давления и т. д. При температурах более  $250-300^\circ\text{C}$  и давлениях, близких к давлению пара, когда льдоподобная структура почти полностью разрушена тепловым движением, а связи вода—вода ослаблены или имеют другой характер, ближняя гидратация должна значительно уменьшаться с температурой (температурная граница на рис. 1.13 показана пунктиром). Поведение растворимости солей становится иным, в частности должны образовываться ассоциации сильных  $1-1$  электролитов.

Изменение структуры воды растворенными веществами сказывается на их распределении в различных природных водах (Самойлов, Соколов, 1957; Блох, 1969). Отрицательно гидратирующиеся ионы, т. е. ионы, разупорядочивающие структуру воды, легче удерживаются в растворе на больших глубинах, где структура воды разрушается гидростатическим давлением. К ним на солевых макрокомпонентов относят ионы хлора (Самарина, 1977). Положительно гидратирующиеся ионы, напротив, наиболее свободно мигрируют в поверхностных водах, а нахождение их в растворе на больших

глубинах затруднено. К таким ионам относят ионы магния, сульфатные и карбонатные ионы (Самарина, 1977).

На перераспределении ионов также отражается изменение температуры воды, так как при этом растворимость слабогидратирующихся ионов (натрия, хлора) меняется в значительно меньшей степени, чем сильногидратирующихся (кальция, фтора, сульфат-иона и др.). В частности, морская вода, просачиваясь в трещины и нагреваясь, может откладывать многие из своих не основных сильногидратирующихся солевых компонентов (Лященко, 1977б). На изменении основного солевого состава вод океана эти процессы практически не сказываются из-за хорошей перемешиваемости его вод, но они могут иметь большое значение для перераспределения элементов во взвешках, конкрециях, при подводных выходах горячих источников и т. д. Так, например, детальное изучение роли морской воды в подводных отложениях проводится в цикле работ Е. Спунера (Pargmentier, Spooner, 1978).

Изменение структуры воды растворенными газами, которое сказывается на плотности и растворяющей способности воды, также сказывается на равновесном распределении газа по глубине. Эти эффекты не были учтены при выводе упрощенного уравнения для такого распределения (1.8). Их можно учесть, если использовать выражение для химического потенциала (1.9) (Стунжас, 1977). Однако возникающая из-за этого поправка к уравнению (1.8) невелика (порядка десятка процентов для глубины 10 км) из-за низких концентраций растворенного в воде газа в природных условиях.

Используемый в этой главе структурный подход к изучению свойств растворов, не заменяя других подходов, в частности формального термодинамического, позволяет внести в него физический смысл и предсказывать те или иные изменения в системе.

Практическое приложение структурного подхода вне области чистой физической химии только начинает осуществляться. Можно попытаться определить будущие его направления в океанологии (некоторые из них уже отмечались выше). К ним в первую очередь следует отнести возможность представлять морскую воду не как однородную массу, характеризующую набором тех или иных макроскопических характеристик (плотность, соленость, концентрация растворенных веществ, ионная сила и т. п.), а как очень сложную подвижную систему большого числа частиц, взаимодействующих и влияющих друг на друга. Каждая частица, будь то ион или органическая молекула, по-своему влияет на положение и движение окружающих молекул воды, тем самым влияя как на свойства раствора, например на плотность, так и на состояние других частиц. Иными словами, в многокомпонентном растворе при заданных температуре и солености появляется возможность проследить влияние каждого компонента на такие свойства, как растворимость, комплексообразование и т. д. Наиболее ярко молекулярные процессы должны проявляться на границах жидкой фазы с твердой и воздушной. А область действия молекулярных процессов весьма широка — от формирования и поддержания солевого состава океана до извлечения из вод ценных компонентов.

Направления применения льдоподобной модели воды также представляются достаточно обширными. Прежде всего она открывает возможности получения физически обоснованных уравнений для характеристики морской воды: уравнения состояния, связи между плотностью, соленостью и электропроводностью, которые были бы справедливы в широком диапазоне изменения параметров и, в частности, могли бы учитывать отклонения состава воды от среднего океанского. Все это свидетельствует о том, что структурный подход к изучению свойств природных вод, в том числе и вод океана, несомненно, имеет большие перспективы.

# ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ОКЕАНСКИХ И РЕЧНЫХ ВОД

В водах Мирового океана растворены практически все химические элементы таблицы Д. И. Менделеева. При объеме вод Мирового океана  $1,37 \cdot 10^9$  км<sup>3</sup>, массе  $1407 \cdot 10^{15}$  т и средней величине суммы главных ионов 34,887 г/кг масса растворенных в воде 11 элементов в виде ионов  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{F}^-$  и недиссоциированной  $\text{H}_3\text{BO}_3$  равна  $47,80 \cdot 10^{15}$  т. Эти 11 элементов принято называть элементами основного солевого состава морских и океанских вод, так как они составляют по массе 99,9993% растворенных в океане химических элементов. Их называют также макроэлементами морской воды в отличие от микроэлементов, концентрация каждого из которых меньше 1 мг/л.

Масса 13 микроэлементов, концентрация которых превышает 1 мкг/л, но меньше 0,2 мг/л (Li, Rb, P, J, Ba, Mo, Fe, Zn, As, V, Cu, Al, Ti), составляет всего  $0,3 \cdot 10^{12}$  т, а масса остальных обнаруженных в воде океана микроэлементов (числом более 50 и концентрацией менее 1 мкг/л) не превышает в сумме  $0,03 \cdot 10^{12}$  т.

Растворенные в воде океана атмосферные газы ( $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ , Ar) имеют массу  $32,4 \cdot 10^{12}$  т. Такой элемент, как кремний, концентрация которого меняется по глубине океана от 0,01 до 3—4 мг/л, к элементам основного солевого состава или к микроэлементам относить не принято.

В водах Мирового океана растворено  $4 \cdot 10^{12}$  т косного органического вещества (Скопинцев, 1971). Живые организмы, использующие многие растворенные в воде океана химические элементы, составляют по своей сухой биомассе всего  $3,3 \cdot 10^9$  т (Богоров, 1968). Но в процессе своей жизнедеятельности за год они извлекают, трансформируют и выделяют не менее  $250 \cdot 10^9$  т  $\text{O}_2$ , C, Si, N, P, Ca, Mg, K, Fe, Mn, S, Cl и других химических элементов.

Определенные группы химических элементов или отдельные элементы рассматриваются ниже в соответствующих главах книги. Естественно, что начать их описание необходимо с элементов основного солевого состава и происхождения солевой массы океанских вод.

## 2.1. ОСНОВНОЙ СОЛЕВОЙ СОСТАВ ВОД ОКЕАНА

О происхождении солевой массы океана. Химический состав океанских вод зависит как от происхождения самих вод, так и от воздействия на них химических, геологических и биологических процессов на протяжении всей истории развития нашей планеты. Рассмотрим вкратце основные вопросы происхождения гидросферы и солевого состава вод Мирового океана.

По современным воззрениям (Шмидт, 1946; Виноградов, 1959, 1967; Моппи, 1977), наша планета образовалась из холодного космического вещества, подвергавшегося разогреванию под воздействием энергии сжатия и тепла, выделяемого радиоактивными элементами, что привело к дифференциации вещества планеты на оболочки. В результате плавления и дегазации мантии Земли по механизму зонного плавления на поверхность Земли поступали легкоплавкие вещества — базальтовая магма и растворенные в ней



газы, основную массу которых составляет  $H_2O$  (Виноградов, 1959, 1967а, б). При их охлаждении вода и газы конденсировались, образуя кислый раствор, содержащий ионы хлора, серы, углерода, брома, фтора, бора, йода, аммония, кремния. Одновременно при растворении горных пород шла нейтрализация кислого раствора и обогащение его ионами натрия, магния, кальция, калия, стронция. Таким образом, уже при образовании гидросферы океан был соленым и содержал почти все элементы солевого состава современного океана (Руби, 1957; Виноградов, 1959).

В формировании вод океана и их химического состава выделяются три стадии (Виноградов, 1959, 1967а, б; Монин, 1977). Первая, самая ранняя, катархейская, охватывает период от 4,6—4,5 до 3,6—3,4 млрд. лет назад, когда жизнь на Земле отсутствовала. Согласно О. Г. Сорохтину (1974), объем воды в океане к концу катархея был менее 20% от современного. В это время в океане господствовала восстановительная обстановка, т. е. растворенный кислород, окислы серы, азота и углерода отсутствовали и вместо них были их восстановленные соединения — сероводород, аммиак, метан (Виноградов, 1959). Содержание кальция, магния и калия было относительно больше, а натрия меньше, по сравнению с современным (Ронов, 1964).

Вторая стадия, включающая архейскую и протерозойскую эры, охватывает период от 3,6—3,4 до 0,58—0,56 млрд. лет назад, когда на Земле, преимущественно в океане, появилась и развилась жизнь. За это время объем вод океана увеличился примерно до 70% от современного, восстановительные условия сменились на окислительные, появились окислы серы, углерода и азота. Содержание кальция, магния и калия, по расчетам А. Б. Ронова (1964), по-прежнему было больше, а натрия меньше, чем в современном океане.

Третья стадия — это фанерозой («эра явной жизни»). Он охватывает период от  $570 \pm 15$  млн. лет назад до наших дней. В нижнем палеозое (585—340 млн. лет назад) произошли наиболее существенные изменения газового и солевого состава океана в связи с бурным развитием растений как в океане, так и на суше. В этот период происходит быстрое возрастание содержания кислорода, сульфатов, гидрокарбонатов, карбонатов и окислов азота почти до современного уровня, связывание и садка карбонатов кальция и магния в мелководных морях, что привело к современному содержанию в океанской воде натрия, магния, кальция, калия, сульфатов и карбонатов (Ронов, 1964; Бруевич, 1968б). Объем вод океана стал близок современному, а соотношение между такими элементами основного солевого состава, как Na, Mg, Ca, K, Cl,  $SO_4^{2-}$ ,  $CO_3^{2-}$ , Br, с конца палеозоя — начала мезозоя, т. е. последние 250 млн. лет, по мнению многих исследователей (Виноградов, 1967а, б; Бруевич, 1965, 1968б; Валяшко, 1963), практически не менялось. На протяжении последней стадии развития океана в отдельные геологические эпохи, естественно, происходили направленные изменения уровня и объема вод океана, их химического состава, но они были относительно кратковременными и не носили принципиального характера.

Этапы изучения основного солевого состава вод океана. Первые достоверные измерения содержания суммы солей в морской воде были выполнены в Англии Р. Бойлем в 70-х годах XVII в. Было установлено, что общая минерализация морских вод, отобранных с поверхности и с глубин нескольких десятков и сотен метров у берегов Англии, мало различается между собой, на основе чего впервые было высказано предположение о постоянстве солевого состава морской воды.

В течение XVIII и XIX вв. продолжались исследования солевого состава океанской воды. Такие известные исследователи, как французский ученый



Гей-Люссак, русский физик Э. Х. Ленц, американский моревед М. Ф. Мори, подтвердили мнение Р. Бойля о постоянстве основного солевого состава океанской воды. Э. Х. Ленц после кругосветного путешествия в 1823—1826 гг. уже уверенно писал: «Соотношение различных солей, содержащихся в морской воде, на всех широтах одинаково, и только их общее содержание изменяется в зависимости от географического положения» (Ленц, 1831, с. 38).

Большой фактический материал из разных частей Мирового океана (Атлантического, Индийского, Тихого, Северного Ледовитого океанов, Средиземного, Карибского, Черного, Северного и Каспийского морей), в том числе с больших глубин, был исследован датским химиком Г. Форхаммером (Forchhammer, 1865). В 169 пробах он определил основные компоненты океанской и морской воды — хлориды, сульфаты, магний, кальций и калий. Натрий вычислялся по разности эквивалентов. Карбонаты не определялись и не учитывались.

Крупнейшим этапом в изучении основного солевого состава океанской воды был полный анализ 77 проб, собранных в кругосветной экспедиции на «Челенджере» в 1873—1876 гг. Анализы проводились профессором У. Дитмаром в 1878—1882 гг. с максимально возможной точностью. До настоящего времени результаты этих анализов (Dittmar, 1884) являются достаточно полными, точными и репрезентативными для Мирового океана, практически не поколебленными последующими исследованиями, предпринятыми в 1930, 1950 и 1960-е годы.

Сведения об элементах основного солевого состава океанской воды даны в сводках Ф. Кларка (Clarke, 1924), В. И. Вернадского (1936), Дж. Лимена и Р. Флеминга (Luman, Fleming, 1940), Х. Свердрупа и сотр. (Sverdrup et al., 1942), С. В. Бруевича (1945а, 1948в, 1961б, 1966а), А. П. Виноградова (1967а). Они приводятся в табл. 2.1.

Между 11 элементами основного солевого состава океанской воды, а также между каждым из них и их суммой имеется практическое постоянство соотношений концентраций, отмеченное более века тому назад и уточненное последний раз в 1960-х годах. Оно сохраняется не только на всех глубинах океана<sup>1</sup>, но и на всей площади океана, несмотря на осолонение при испарении и образовании морских льдов и на опреснение из-за атмосферных осадков и таяния льда. Только в прпутьевых участках рек, когда сумма ионов основного состава ( $\Sigma_n$ , ‰) падает менее 4‰, указанное в табл. 2.1 соотношение ионов нарушается заметным образом (более чем на 10%).

Для практических целей, не требующих очень большой точности, по приведенным в табл. 2.1 значениям соотношений можно по известной хлорности или сумме ионов оценить концентрацию любого из десяти основных элементов химического состава вод океана. В табл. 2.2 показано общее количество растворенных в воде океанов элементов основного химического состава при средней солености 34,71‰, в табл. 2.3 — гипотетический состав солей океанской воды; на основе этих данных можно приготовить искусственную морскую воду.

Выше отмечалось, что при испарении и выпадении атмосферных осадков, а также при образовании морских льдов и их таянии соотношение между ионами основного химического состава океанских вод практически не меняется. Это положение справедливо только в первом приближении. Для поверхностного микрослоя толщиной в доли миллиметра и даже в несколько сантиметров изменение соотношений между ионами будет ощутимым. При

<sup>1</sup> За исключением кальция и бикарбонатов, для которых соотношение с  $\Sigma_n$  изменяется с глубиной под влиянием биохимических процессов в верхних слоях и растворения карбоната кальция в глубинных и придонных слоях более чем на 1%.

Таблица 2.1. Основной солевой состав океанской воды (при хлорности  $10^3/_{\text{‰}}$ ) по данным равных авторов

Ион	В. Дитмар (Dittmar, 1889)				Дж. Ламан, Р. Флеминг (Lamman, Fleming, 1940)		Х. Свердруп и др. (Sverdrup et al., 1942)			Ф. Миллеро (Millero, 1974)	
	г/кг ‰		‰		г/кг ‰		г/кг ‰	м-экв/кг	Ион/Cl ‰	Ион/Cl ‰	Ион/Σм ‰
	г/кг ‰	‰	г/кг ‰	‰	г/кг ‰	‰					
Na <sup>+</sup>	10,497	30,59	10,498	30,54	10,556	30,61	10,556 <sub>1</sub>	0,4590	0,5556	0,5555 <sub>6</sub>	0,305963
Mg <sup>2+</sup>	1,278	3,72	1,292	3,76	1,272	3,69	1,272 <sub>0</sub>	0,1046	0,0669 <sub>6</sub>	0,0668 <sub>8</sub>	0,036789
Ca <sup>2+</sup>	0,411	1,20	0,411	1,20	0,400	1,16	0,400 <sub>1</sub>	0,0200	0,0210 <sub>6</sub>	0,0212 <sub>6</sub>	0,011703
K <sup>+</sup>	0,379	1,11	0,385	1,12	0,380	1,11	0,380 <sub>0</sub>	0,0097	0,0200 <sub>0</sub>	0,0206 <sub>0</sub>	0,011345
Str <sup>2+</sup>	—	—	—	—	0,013	0,04	0,013 <sub>3</sub>	0,0003	0,0007 <sub>6</sub>	0,0004 <sub>1</sub>	0,000228
								Σ = + 0,5936			
Cl <sup>-</sup>	18,971	55,29	18,971	55,26	18,980	55,04	18,979 <sub>6</sub>	0,5353	0,9989 <sub>4</sub>	0,9989 <sub>4</sub>	0,55015
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2,639	7,69	2,635	7,68	2,649	7,68	2,648 <sub>6</sub>	0,0551	0,1394 <sub>4</sub>	0,1400 <sub>6</sub>	0,077102
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	—	—	—	—	0,140	0,41	0,139 <sub>7</sub>	0,0023	0,0073 <sub>6</sub>	0,0073 <sub>6</sub>	0,004048
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0,071	0,21	0,071	0,21	—	—	—	—	—	—	—
Br <sup>-</sup>	0,065	0,19	0,065	0,19	0,065	0,19	0,064 <sub>6</sub>	0,0008	0,0034 <sub>6</sub>	0,0034 <sub>6</sub>	0,001916
F <sup>-</sup>	—	—	—	—	0,001	0,00	0,001 <sub>3</sub>	0,0001	0,0000 <sub>7</sub>	0,0000 <sub>7</sub>	0,000037
								Σ = - 0,5936			
H <sub>2</sub> BO <sub>3</sub>	—	—	—	—	0,026	0,07	0,026 <sub>6</sub>	Не диссоциир.	0,0013 <sub>7</sub>	0,0013 <sub>7</sub>	0,000727
Сумма	34,311	100,00	34,328	100,00	34,482	100,00	34,481 <sub>6</sub>	0,0000	1,8148	1,8157 <sub>8</sub>	1,000001

г/кг ‰ По атомным массам соответственно на 1984, 1940 и 1942 гг. ‰ Массовые отношения ионов в 1 ‰ морской воды.

Таблица 2.2. Концентрация и общая масса компонентов основного солевого состава при средней солености Мирового океана ( $S = 34,71\text{‰}$ ,  $\Sigma_{\text{и}} = 34,887 \text{ г/кг}$ )

Ион	Концентрация, г/кг	Общий запас в океане, $10^{16} \text{ т}$	Ион	Концентрация, г/кг	Общий запас в океане $10^{16} \text{ т}$
$\text{Na}^+$	10,6741	14,6235	$\text{SO}_4^{2-}$	2,6899	3,6852
$\text{Mg}^{2+}$	1,2835	1,7584	$\text{HCO}_3^-$	0,1412	0,1934
$\text{Ca}^{2+}$	0,4083	0,5594	$\text{Br}^-$	0,0668	0,0915
$\text{K}^+$	0,3958	0,5422	$\text{F}^-$	0,0013	0,0018
$\text{Sr}^{2+}$	0,0079	0,0108	$\text{H}_3\text{BO}_3$	0,0254	0,0348
$\text{Cl}^-$	19,1929	26,2943			
				Сумма 34,8871	47,7953

Примечание. Объем вод Мирового океана принят равным  $1,370 \cdot 10^9 \text{ км}^3$ .

Таблица 2.3. Гипотетические комбинации солей морской воды (г/кг) при хлорности  $19,0\text{‰}$  по данным разных авторов

С. В. Бруевич и др. (1931)		С. В. Бруевич и др. (1931)		Дж. Лимен, Р. Флеминг (Lymon, Fleming, 1940)		Дж. Лимен, Р. Флеминг (Lymon, Fleming, 1940)	
$\text{NaCl}$	26,518	$\text{MgSO}_4$	3,305	$\text{NaCl}$	23,476	$\text{NaHCO}_3$	0,192
$\text{MgCl}_2$	2,447	$\text{NaHCO}_3$	0,202	$\text{MgCl}_2$	4,981	$\text{KBr}$	0,096
$\text{CaCl}_2$	1,141	$\text{NaBr}$	0,083	$\text{CaCl}_2$	1,102	$\text{H}_3\text{BO}_3$	0,026
$\text{KCl}$	0,725			$\text{KCl}$	0,664	$\text{SrCl}_2$	0,024
				$\text{Na}_2\text{SO}_4$	3,917	$\text{NaF}$	0,003
		Сумма	34,421			Сумма	34,481

ежегодном удалении с поверхности Мирового океана  $505 \cdot 10^3 \text{ км}^3$  пресной воды в результате испарения (Будыко, Соколов, 1974) в подстилающие слои уходит из поверхностного слоя  $14,43 \cdot 10^{12} \text{ т}$  солей, в первую очередь  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$ , так как  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  частично переходят в аэрозоли и переносятся на сушу. Эта масса солей по отношению к общей массе солей океана составляет всего 0,003%, но к массе солей, заключенных в поверхностном слое, составляет заметную величину. Изучение соотношений ионов в тонком поверхностном слое ждет своих исследователей.

В арктическом и антарктическом районах из-за фракционирования ионов при льдообразовании в подледной воде, а также при таянии морских льдов (имеющих соленость  $0,5\text{—}2\text{‰}$ ) в верхнем 10-метровом слое соотношение ионов основного химического состава может отличаться от данных табл. 2.1 заметным образом. В этих районах в холодный период года из подледного слоя воды уходит в подстилающий слой  $0,96 \cdot 10^{12} \text{ т}$  солей, в первую очередь  $\text{Na}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{Cl}^-$ . Более подробно химический состав морских льдов и фракционирование ионов в зависимости от температуры рассматриваются ниже.

## 2.2. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ МОРСКИХ ЛЬДОВ

В толще морского льда и на границах его раздела с водой и атмосферой происходит выпадение из включенного в лед рассола кристаллогидратов различных солей, захваченных из морских вод, выделение газов и обратный переход их в раствор. Вследствие этого во льду меняется количество жидкой и газообразной фаз. Химические свойства льда не могут не сказаться на свойствах верхних слоев воды. Это влияние особенно заметно во время таяния льда, когда на поверхности океана образуется опресненный слой, создающий устойчивую стратификацию. Этот слой и должен быть наиболее подвержен влиянию льда.

Включения жидкой фазы во льду служат местом бурного развития водорослей, главным образом диатомовых (Буйницкий, 1968, 1973), участвующих в фотосинтезе. Поэтому ячейки рассола во льду служат очагами биохимических процессов. Эти водоросли, обладающие высокой калорийностью (Андряшев, 1967), попадают после таяния льда в морскую воду и вызывают в ней резкое увеличение первичной продукции.

**Солевой состав.** Находящиеся в морской воде основные солеобразующие ионы входят как в жидкую фазу морского льда (рассола) в ионной форме, так и в твердую фазу в виде кристаллогидратов солей. Соотношение тех и других определяется в первую очередь температурой льда. По мере ее понижения из жидкой фазы выделяются кристаллы совершенно пресного льда и концентрация рассола повышается (Цуриков, 1970, 1976). При достижении температурой эвтектической точки какой-либо соли эта соль начинает выпадать из раствора и кристаллизоваться с молекулами воды. Количество разных ионов в жидкой фазе и солей в твердой приводится в работе В. Л. Цурикова и А. П. Цуриковой (1972) на основании исправленных ими данных К. Э. Гиттермана (1937).

Переход всех солей в твердую фазу, по Б. А. Савельеву (1963), происходит при  $-95,6^{\circ}\text{C}$ , но есть данные (Pounder, 1965), по которым следы рассола обнаруживаются при  $-80^{\circ}\text{C}$ . В реальных условиях океана температура морского льда почти всегда выше  $-35^{\circ}\text{C}$  и в нем практически все время содержится то или иное количество жидкой фазы.

Соотношение между солевым составом твердой и жидкой фаз льда можно оценить только в том случае, если известна его температура. Однако почти все исследователи химии льда ее не учитывали и определяли содержание отдельных ионов и их сумму в воде, образовавшейся при таянии проб морского льда. Поэтому в дальнейшем, говоря о концентрации какого-либо из компонентов солевого состава льда, будем подразумевать их концентрации в талой воде. Аналогично под соленостью льда будем понимать сумму ионов в единице массы образовавшейся из него воды.

Соленость морского льда меняется в широких пределах. В многолетних льдах она может быть практически равна нулю (Schwarzacher, 1959), а в совсем молодых льдах должна приближаться к солености воды (Цуриков, 1965). Фактически же в литературе имеются сведения о солености льда около  $25\text{‰}$  и ниже (Weurgescht, 1879; Федотов, 1970). Соответственно должны меняться и основные компоненты солевого состава. Поэтому имеет смысл рассматривать не абсолютные значения этих компонентов, а их отношения к хлористости или солености льда. Сводка почти всех известных в данное время материалов по таким соотношениям была опубликована Л. К. Блинным (1965). На основании его данных можно получить следующие пределы этих соотношений:

$\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$	$\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$	$\text{Na}^+/\text{Cl}^-$	$\text{K}^+/\text{Cl}^-$	$\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$	$\text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^-$
0,01—0,113	0,002—0,0001	0,99—0,912	0,0168—0,0490	0,060—0,1148	0,0000—0,0770

Изменения солевого состава льда представляются следующим образом (Цуриков, 1974): в момент образования ледяного покрова или новых слоев льда их состав близок к составу морской воды, изменения же состава происходят в процессе последующей миграции рассола. В зависимости от температуры льда те или иные ионы могут находиться в рассоле или образовывать с другими ионами твердые соли. Естественно, что выкристаллизовавшиеся на стенках ячеек соли не участвуют в миграции рассола или смещаются в том же направлении, но с меньшей скоростью (Hoekstra et al., 1965). По мере миграции рассола и происходит изменение солевого состава морского льда. При этом в слоях, где преобладает расход рассола над приходом, содержание ионов солей с высокими эвтектическими точками должно относительно возрасти, а в слоях с преобладанием прихода рассола над расходом относительное количество этих ионов будет понижаться по сравнению с ионами, имеющими низкие эвтектические точки ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ). Со временем часть рассола уходит в воду через нижнюю поверхность льда, а его состав все более и более отличается от состава морской воды (Цурикова, Цуриков, 1970) за счет увеличения в нем относительного содержания ионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ . Эта гипотеза подтверждается рядом данных (Цуриков, 1974).

**Состав газов.** Состав включенных в морской лед газов изучен гораздо слабее, чем состав основных ионов. Если не принимать во внимание устаревшие данные А. Хамберга (Hamberg, 1895), то все сведения о составе газов в морском льду ограничиваются только результатами наблюдений Б. П. Брунса (1937) и Я. Мияки и С. Мацуо (Miyake, Matsuo, 1963). По этим данным, газовый состав морского льда может значительно отличаться от атмосферного ( $\text{O}_2/\text{N}_2 = 0,27$ ). Иногда лед бывает обеднен кислородом (до  $\text{O}_2/\text{N}_2 = 0,19$ ), иногда же обогащен им (до  $\text{O}_2/\text{N}_2 = 0,46$ ), однако относительное содержание кислорода не достигает характерного для морской воды при условии насыщения ее обоими газами ( $\text{O}_2/\text{N}_2 = 0,54$  при температуре замерзания).

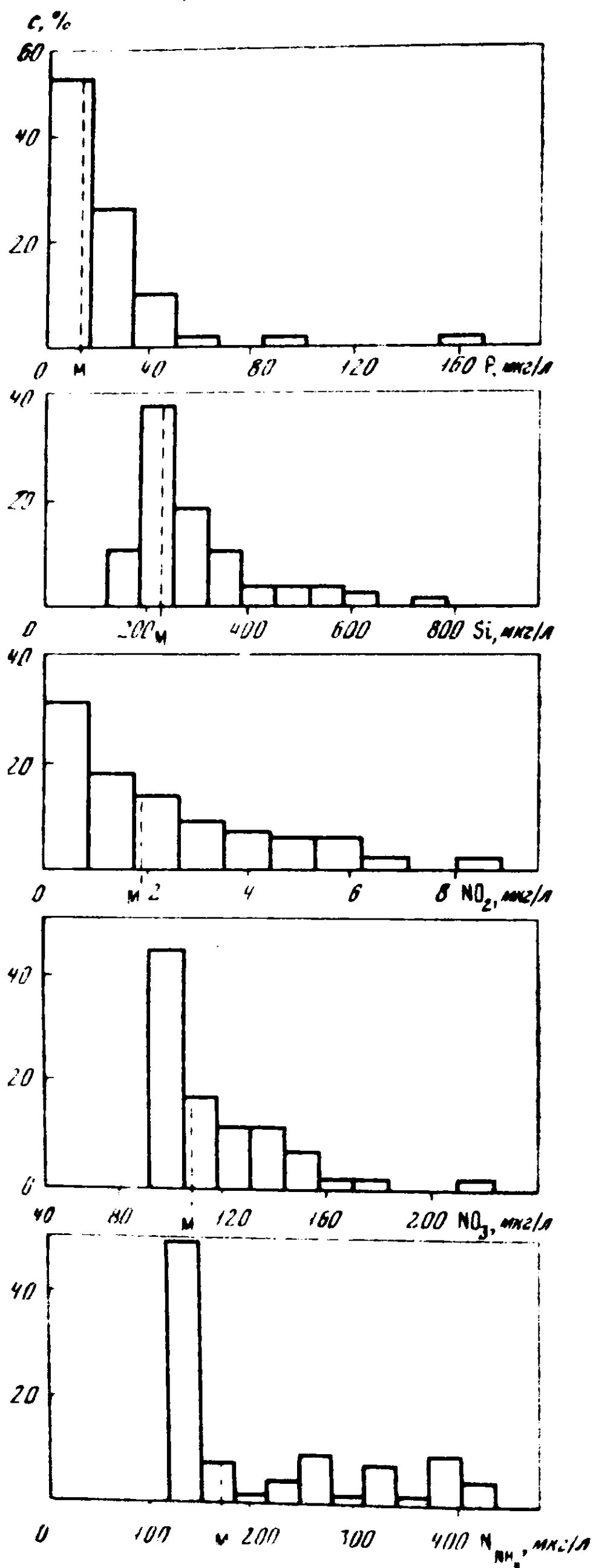
Несомненно, газовый состав льда зависит от того, откуда газы попадают в лед (из атмосферы, из воды, со дна и т. д.), а также от способов их проникновения в ледяной покров. Известны различные механизмы включений газов в лед (Цуриков, 1975; Tsurikov, 1976).

При замерзании морской воды состав газов во льду должен быть близок к газовому составу воды. В самом верхнем слое ледяного покрова газовый состав льда сходен с составом нижних слоев атмосферы. В средних и нижних слоях льда состав газов должен носить промежуточный характер, поскольку в процессах, формирующих этот состав, участвует морская вода. Особенно заметными могут быть отличия газового состава льда в случае выделения газов со дна моря. Например, во льду пролива Лаптева наблюдались поры, заполненные метаном (Зубов, 1945).

Более низкое содержание кислорода во льду, чем в насыщенной газами морской воде, может объясняться тем, что содержание  $\text{O}_2$  в подледной воде не обязательно должно находиться на пределе насыщения. Там расходование кислорода на окисление органического вещества и дыхание морских организмов может преобладать над выделением этого газа в процессе фотосинтеза, несколько замедленного светонепроницающим действием льда. Данное предположение подтверждается высоким содержанием  $\text{CO}_2$  в некоторых пробах морского и прудового льда (24,3 и 24,8%, соответственно).

Из остальных газов во льду определялся только аргон. Его содержание исходя из немногочисленных данных колеблется от 0,88 до 1,1% и можно считать, что близко к 1%.

**Биогенные соединения и органические вещества.** Еще в начале 1960-х годов сведений о содержании биогенных веществ в морском льду не было, а о концентрациях остальных микроэлементов нет до сих пор. К настоящему



времени получены данные о количестве питательных веществ в морских льдах Северного Каспия, Баренцева моря и Антарктики (Орадовский, 1972; Ермаченко, Орадовский, 1972, 1973, 1974; Орадовский, Филонов, 1972). Однако число таких определений невелико и измеряется немногими десятками. Эти немногочисленные данные показывают, что концентрации биогенных веществ во льду изменяются в очень широких пределах. Несмотря на относительно малое количество анализов, можно попытаться вычислить вероятность нахождения различных концентраций (разбив пределы изменений каждого вещества на 10 равных интервалов). Результаты такого расчета представлены соответствующими гистограммами (рис. 2.1), из которых следует, что для фосфатного фосфора и нитритного азота наиболее вероятны минимальные концентрации их в морском льду; для кремния, нитратного и аммонийного азота максимумы вероятности смещены к более высоким концентрациям, причем для двух последних веществ гистограммы получились резко асимметричными: вероятность концентраций, значительно ниже максимальных, оказалась нулевой. Гистограмма для кремния ближе к симметрии. Можно полагать, что асимметрия в значительной мере — результат недостатка материала. Об этом говорят данные А. И. Ермаченко (1965) и Д. В. Шахвердова (1973), которые получили минимальные концентрации: 8 мг/л для кремния, 20 мг/л для нитратного азота и 65 мг/л для аммонийного азота.

Рис. 2.1. Гистограммы содержания в морских льдах различных биогенных веществ (буквой «М» обозначено среднее значение)

С. Г. Орадовский (1973) рассмотрел экстремальные и средние величины содержания питательных солей в антарктических морских льдах различных генетических типов. Для Антарктики, кроме обычного конжеляционного льда, образующегося при замерзании только морской воды, характерен также конжеляционно-внутриводный лед, в формировании которого участвуют морская вода и всплывший внутриводный лед. При выпадении на поверхность воды снега лед пропитывается большим количеством воды, которая замерзает, и образуется водно-снежный лед. Находящийся на ледяном покрове снег часто также пропитывается морской или талой водой, но не столь обильно, как при выпадении снега на воду. Смесь снега с водой смерзается с ледяным покровом, и на нем возникает слой инфильтрационного или снежно-водного льда.

Данные С. Г. Орадовского показывают, что одними биогенными веществами ( $\text{Si}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ) наиболее обогащен конжеляционно-внутриводный лед, по-видимому, вследствие переноса этих веществ всплывающими кристаллами внутриводного льда. Другие питательные соли (фосфаты, нитриты) в наибольшем числе скапливаются в водно-снежном льду, обладающем самой высокой минерализацией.

Вторая особенность распределения биогенных веществ заключается в том, что их концентрация во льду может быть выше, чем в подледной воде. В этом отношении они коренным образом отличаются от основных ионов. Особенно заметно обогащение льда нитратами.

Из органических веществ, содержащихся в морском льду, больше всего анализов сделано на хлорофилл *a*. Его определяли: С. Аполлоно (Apolonio, 1961, 1965) в Канадской Арктике; Н. В. Мордасова и М. В. Федосов (1972) в Баренцевом море; Н. В. Мордасова (1970) и С. Г. Орадовский (1974) в водах Антарктики. Общее количество определений (65) все же невелико. Из остальных органических веществ имеются анализы только на содержание хлорофиллов *b* и *c*, а также феофитина *a* во льдах Баренцева моря (Мордасова, Федосов, 1972). Хлорофиллы *b* и *c* определялись в четырех пробах, концентрации изменялись соответственно от 8 до 16 и от 29 до 54% от общего количества хлорофиллов; на феофитин *a* было сделано 6 анализов, его концентрация изменялась от 0 до 57%. Минимальные концентрации феофитина отмечены для блинчатого льда (0,0 и 3,4%), где содержание хлорофилла *a* было высоким (8,23 и 9,22  $\text{мкг/л}$ ). В ледяном сале обнаружена небольшая концентрация хлорофилла *a* (0,88  $\text{мкг/л}$ ) и среднее содержание феофитина *a* (до 28%).

Из генетических типов морского антарктического льда, согласно С. Г. Орадовскому (1974), наиболее богат хлорофиллом *a* конжеляционно-внутриводный лед (от 1,00 до 242,00  $\text{мкг/л}$ ). В этом же льду наблюдались наиболее высокие концентрации кремния, нитратного и аммонийного азота. На втором месте по содержанию хлорофилла *a* стоит конжеляционный лед (от 0,20 до 37,50  $\text{мкг/л}$ ) и на третьем — инфильтрационный лед (от 0,45 до 8,15  $\text{мкг/л}$ ). Говорить о месте водно-снежного льда трудно, так как для него имеется только одно определение хлорофилла *a* (17,20  $\text{мкг/л}$ ).

Судить о соотношении концентраций хлорофилла *a* во льду и в воде можно лишь по ограниченному числу данных, поскольку определений хлорофилла *a* для подледной воды значительно меньше, чем для морского льда. Определения показывают, что это отношение меняется от 0,004 до 0,268.

### 2.3. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ РАСТВОРЕННЫХ ВЕЩЕСТВ РЕЧНОГО СТОКА

В процессе круговорота воды с речным стоком в океан выносятся громадные количества растворенных веществ. По своему происхождению это вещества, выщелачиваемые при химическом воздействии на изверженные и метаморфи-



ческие породы; растворимые водой из осадочных пород и почв; содержащиеся в атмосферных осадках и вносимые в поверхностные воды технической, сельскохозяйственной и бытовой деятельностью человека. По составу растворенные вещества можно условно подразделить на ионы солей ( $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ), элементы в молекулярно-коллоидном состоянии (кремний, алюминий, железо), биогенные вещества (соединения азота и фосфора), микроэлементы, органические вещества природного и антропогенного происхождения. Сток растворенных веществ, помимо абсолютных величин (в  $t$ ), выражают в относительной форме — в виде показателя стока растворенных веществ с единицы площади бассейна — в  $t/\text{км}^2 \cdot \text{год}$ .

Подсчет стока растворенных веществ для всей суши затруднен из-за очень бедных сведений о химическом составе рек разных материков. Более или менее полные сведения по ионному стоку имеются лишь для территории СССР (Алекин, Бражникова, 1964), США (Livingstone, 1963), Болгарии (Иванов, 1959), Японии (Сугавара, 1964).

Опыт изучения ионного стока с территории СССР показывает, что из-за сезонных колебаний минерализации воды для надежного расчета надо иметь результаты анализа не менее 10—12 проб воды за год, взятых в разные фазы водного режима в течение нескольких лет.

Сводки анализов речных вод мира приводятся Ф. В. Кларком (Clarke, 1924), Д. А. Ливингстоном (Livingstone, 1963). Они показывают, что необходимых для расчетов сведений недостаточно даже для рек Европы и Северной Америки. Для многих же областей Азии, Африки, Южной Америки и Австралии имеются результаты лишь единичных анализов. Вероятно, еще не скоро будет получен материал, который позволит произвести точный расчет для рек всей земной суши. Поэтому пока величина ионного стока может быть определена лишь косвенным путем. Для этого прибегают к одному из двух методов расчета.

При первом методе расчет выполняется путем экстраполяции показателей ионного стока с изученной области на неизученную, как, например, это делали Дж. Мюррей (Murray, 1887), Т. М. Рид (Reade, 1889), А. Пенк (Penk, 1894). Однако допускаемое при этом равенство выноса солей с единицы площади, разумеется, совершенно условно. По второму методу экстраполируют сток растворенных веществ с изученных бассейнов на неизученные пропорционально их водному стоку. Погрешность, обусловленная в этом случае уравнением минерализации воды, увеличивается еще погрешностью, допускаемой при определении водного стока. В последние годы при подсчете ионного стока с земной суши при подобной экстраполяции частично использовались для корректировки результаты анализов воды, которые имеются для некоторых рек (Clarke, 1924; Алекин, 1948, 1960; Livingstone, 1963).

Здесь нами для расчета ионного стока со всей земной суши был также применен метод экстраполяции на территории со сходными условиями формирования состава воды (Алекин, 1974). При этом в качестве аналогов, так же как и в предыдущих работах О. А. Алекина (1948, 1960) и О. А. Алекина и Л. В. Бражниковой (1960, 1964), использовались водные бассейны территории СССР как наиболее изученные в гидрохимическом отношении.

Основой для выделения областей на всех материках была совокупность физико-географических условий, влияющих на состав речных вод, в частности увлажненность территории, характер растительности, тип почв, рельеф, сведения о составе пород.

Для некоторых тропических и субтропических областей, отсутствующих на территории СССР, величины показателей были скорректированы по имеющимся в литературе анализам. Это касалось в основном тропических зон с избыточным увлажнением, например для обширного бассейна реки Амазонка были использованы анализы Р. Е. Ольтмана (Oltman, 1967), которые

позволили рассчитать показатель ионного стока, оказавшийся равным  $19 \text{ т/км}^2$ . Использованы были также материалы по составу воды и для рек Парана, Нил, Ла-Плата, Орипоко, Конго, Нигер, Лимпопо (Livingstone, 1963). Ценными материалами для суждения об ионном стоке с Японских островов были материалы К. Сугавары (1964). Они позволили судить об интенсивности химической эрозии и других островов, расположенных в гористой высокоувлажненной области. Материалами, характеризующими химическую эрозию в Альпах и Восточной Европе, являются работы А. М. Алмазова (1964) по бассейну реки Дунай.

При подсчете ионного стока Азии и Европы были использованы уже имеющиеся сведения о европейской и азиатской территориях СССР (Алекин, 1948, 1960).

Возможный сток с Антарктиды, Гренландии и Канадского архипелага и других арктических островов, оценить который даже приблизительно не представляется возможным, не учтен.

Для проверки применявшейся методики расчета интересно сопоставить полученные показатели ионного стока с результатами других исследователей, в частности Д. А. Ливингстона (Livingstone, 1963) и В. Х. Дурума с соавторами (Dugum et al., 1961). Для этого целесообразно сравнить расчеты по Северной Америке, для которой, так же как и для территории СССР, почти весь ионный сток подсчитан непосредственно по анализу многих проб воды.

Согласно Д. А. Ливингстону, вынос растворенных веществ с территории Северной Америки составляет  $32,8 \text{ т/км}^2$ , а по В. Х. Дуруму с соавторами —  $28,7 \text{ т/км}^2$ . Расчет по выделенным нами областям дает величину показателя, равную  $28,6 \text{ т/км}^2$ . Если при этом учесть, что в состав воды, по Д. А. Ливингстону, включены  $\text{SiO}_3^{2-}$  и  $\text{NO}_3^-$ , составляющие около 7% от суммы ионов, то можно считать результаты наших расчетов близкими с расчетами других исследователей.

Величина рассчитанного ионного стока с площади всех материков, имеющих сток в океан ( $100,3 \text{ млн. км}^2$ ), составляет  $2280 \text{ млн. т}$  (при выражении карбонатов в виде  $\text{CO}_3^{2-}$ ). Это соответствует выносу  $22,7 \text{ т}$  солей с  $1 \text{ км}^2$  земной поверхности в среднем в течение года. Средняя минерализация речного стока составляет  $56,5 \text{ мг/л}$ , если принять водный сток рек со всех материков<sup>2</sup> равным  $40\,300 \text{ км}^3/\text{год}$  (Будыко, Соколов, 1974).

Небольшая средняя минерализация объясняется тем, что она является средневзвешенной по водному стоку, а поскольку паводочные воды составляют основную часть годового стока рек, то средняя минерализация речной воды близка по величине к минерализации вод паводкового периода. Имеют также значение небольшие величины минерализации больших рек южного полушария (Амазонка, Конго и др.). Например, Амазонка, водный сток которой составляет около  $6750 \text{ км}^3/\text{год}$  (т. е. почти одну шестую часть всего стока в океан), имеет минерализацию воды в пределах лишь  $17-42 \text{ мг/л}$  (считая карбонаты в виде  $\text{CO}_3^{2-}$ ).

Для подсчета стока по разным видам ионов недостает сведений по составу речных вод многих бассейнов. Однако изучение имеющихся немногочисленных материалов показывает, что для больших территорий средний состав воды пренебрежимо мало зависит от индивидуальных особенностей состава вод отдельных небольших рек, ионный состав которых, осредняясь, при подсчете приобретает сходные черты. Так, например, отношение содержания суммы ионов ( $\Sigma_{\text{и}}$ ) при выражении карбонатов в виде  $\text{HCO}_3^-$  к  $\Sigma_{\text{и}}$  при выражении карбонатов в виде  $\text{CO}_3^{2-}$  у большинства крупных рек или больших территорий колеблется в узких пределах —  $1,3-1,45$ . Например,

<sup>2</sup> За исключением Антарктиды, Гренландии, Канадского Арктического архипелага и других арктических островов

Таблица 2.4. Средняя величина ионного речного стока

Ион	Речной сток				Ион	Речной сток			
	млн. т	мг/л	мг-экв/л	экв. %		млн. т	мг/л	мг-экв/л	экв. %
$\text{Ca}^{2+}$	494	12,26	0,612	29,3	$\text{SO}_4^-$	459	11,4	0,237	11,3
$\text{Mg}^{2+}$	116	2,89	0,238	11,4	$\text{Cl}^-$	222	5,5	0,155	7,4
$\text{Na}^+ + \text{K}^+$	198	4,91	0,196	9,4	$\Sigma_{\text{и}}$	3096	76,85	2,092	100,0
$\text{HCO}_3^-$	1607	39,89	0,654	31,2					

для европейской территории СССР это отношение равно 1,41; для азиатской — 1,37; для всей Северной Америки — 1,36; для Японии — 1,33, для реки Амазонка — 1,42; реки Дунай — 1,44. Это обстоятельство дает основание для расчета величины выноса разных ионов в океан, если известен средний ионный состав всего материкового стока или соотношение между ионами в нем. Для расчета было принято соотношение между ионами в среднем составе вод всей территории СССР по О. А. Алекину (1970) и Северной Америки — по Д. А. Ливингстону (Livingstone, 1963). При этом за общую величину суммы ионов была принята средняя минерализация всего материкового стока, равная 56,5 мг/л, которая в результате последующего пересчета  $\text{CO}_3^{2-}$  в  $\text{HCO}_3^-$  увеличивалась до 76,85 мг/л (табл. 2.4).

Если считать, что все количество  $\text{HCO}_3^-$ , выносимое речным стоком, выпадает в океане в осадок, то, очевидно, за счет рек должно выпасть 1234 млн. т  $\text{CaCO}_3$  и 71,4 млн. т  $\text{MgCO}_3$ , т. е. 790 млн. т  $\text{HCO}_3^-$ , 494 млн. т Са и 20,6 млн. т  $\text{MgCO}_3$  ежегодно. О других составляющих стока растворенных веществ с земной суши в настоящее время можно судить только в самых общих чертах, оценивая их величины лишь приближенно. Между тем количественная оценка их даже в приближенном значении представляет несомненный интерес.

Сведения о концентрациях элементов, присутствующих в виде молекулярных и коллоидных соединений (Si, Al, Fe), весьма противоречивы. Особенно это относится к кремнию, количество которого в старых анализах, выполненных весовым методом, явно завышено. Сведений же об алюминии в реках почти нет. По-видимому, для всех речных вод земной суши можно принять в качестве средней величины концентрации кремния, равную 5 мгSi/л, алюминия 0,5 мгAl/л и железа 0,1 мгFe/л. Следовательно, весь материковый сток в океан выносит ежегодно 195 млн. т кремния, 19 млн. т алюминия и 4 млн. т железа.

Для оценки выноса растворенного органического вещества можно воспользоваться сведениями по территории СССР, для которой составлена карта распределения величин перманганатной окисляемости (Смирнов, Тодоров, 1969, 1970). Совмещение этой карты с картой изолиний слоя среднего водного стока позволило спланиметрировать и подсчитать размер стока углерода, содержащегося в растворенных органических веществах. При этом было принято, что величина перманганатной окисляемости в 1 мгО/л соответствует 0,9 мгС/л.

Сток органического углерода с азиатской территории СССР составляет 31 млн. т (2,2 т/км<sup>2</sup>), с европейской — 6,8 млн. т (1,2 т/км<sup>2</sup>). С территории СССР выносятся в океан 34,2 млн. т углерода органических соединений (1,74 т/км<sup>2</sup>), в бессточные бассейны — 3,6 млн. т.

Принимая во внимание условия, влияющие на содержание органического вещества в природных водах, по аналогии с территорией СССР можно соответственно размеру площадей материков ориентировочно оценить вынос орга-

нического углерода в океан. Для этого были приняты следующие величины выноса углерода с 1 км<sup>2</sup> площади отдельных стран света (в т):

Азия	2,0	Южная Америка	2,5
Малайский архипелаг	2,0	Европа	1,2
Африка	1,5	Австралия	1,8
Северная Америка	1,2		

Следовательно, в океан со всех материков выносятся в среднем около 180 млн. т углерода, содержащегося в растворенном органическом веществе, т. е. 1,8 т/км<sup>2</sup> с площади, имеющей сток в океан. Если принять, что органический углерод составляет приблизительно 50% массы органического вещества, растворенного в природных водах, то в океан со всех материков выносятся около 360 млн. т органических веществ.

Учет выноса биогенных элементов очень затруднен чрезвычайной легкостью изменения их концентрации под влиянием водных организмов и загрязнения сточными водами, бедностью сведений о них в речных водах и частыми методическими ошибками при их определении. Для незагрязненных природных вод можно приблизительно принять среднюю концентрацию неорганических соединений фосфора ( $H_2PO_4^- + HPO_4^{2-}$ ) равной 0,01 мг Р/л, а суммарную концентрацию неорганических соединений азота ( $NH_4^+$ ,  $NO_2^-$ ,  $NO_3^-$ ) — равной 0,3 мг N/л. В таком случае вынос этих соединений в океан со всех частей материков, имеющих сток в океан, будет определяться величинами для фосфора 0,4 млн. т (3 кг Р/км<sup>2</sup>) и для неорганического азота 11,3 млн. т (86 кг N/км<sup>2</sup>). К сожалению, при этом остаются неучтенными органические соединения этих элементов.

Наиболее трудно учитываемой частью стока растворенных веществ является сток микроэлементов. Для некоторых из них (Br<sup>-</sup>, J<sup>-</sup>, Cu, Zn) имеются сведения по рекам СССР. Г. С. Коновалов, А. А. Иванова и Т. Х. Колесникова (1966) на основании анализа посезонных проб рассчитали вынос для 36 наиболее крупных рек, площадь которых составляет по отдельным морским бассейнам от 45 до 90%. Экстраполяцией с изученной на остальную часть территории был подсчитан вынос микроэлементов для всей площади СССР (табл. 2.5).

Таблица 2.5. Сток микроэлементов с территории СССР

Микроэлементы	Сток, тыс. т		Микроэлементы	Сток, тыс. т	
	в океан	в Арало-Каспийский бессточный бассейн		в океан	в Арало-Каспийский бессточный бассейн
Br <sup>-</sup>	56,2	16,0	Cu	43,2	5,2
J <sup>-</sup>	22,7	33,2	Zn	133,0	12,9

Следовательно, для части территории СССР, имеющей сток в океан (11,4 млн. км<sup>2</sup>), для указанных четырех микроэлементов вынос составляет 255 тыс. т/год, т. е. 22 кг/км<sup>2</sup>.

Учитывая малое содержание в речных водах других микрокомпонентов, суммарный вынос всех микроэлементов, по-видимому, может быть оценен для территории СССР значениями около 300 тыс. т/год, т. е. 26,4 кг/км<sup>2</sup>. Экстраполируя на всю поверхность земной суши, имеющей сток в океан, можно ориентировочно оценить вынос микроэлементов в океан величиной 2,7 млн. т/год; сток всех растворенных веществ с площади суши 100,3 млн. км<sup>2</sup> в океан, если считать гидрокарбонаты через  $HCO_3^-$  и органический углерод перевести в органическое вещество, составит около 3690 млн. т/год. При учете гидрокарбонатов в виде  $CO_3^{2-}$  эта сумма уменьшится до 2870 млн. т.

## СОЛЕННОСТЬ И ТИПИЗАЦИЯ ВОД ОКЕАНА

## 3.1. СОЛЕННОСТЬ И МЕТОДЫ ЕЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Как уже было сказано выше, к концу XIX в. был окончательно доказан закон постоянства соотношений между элементами основного солевого состава океанской воды. Отсюда возникала возможность для точного измерения общей минерализации океанской воды по какому-либо одному ее компоненту или группе компонентов. Такой группой была избрана сумма галогенов (хлор, бром, фтор), выраженных в хлоре. Доля галогенов в общей сумме солей (по массе) превышает 55%, их химический анализ в экспедиционных условиях производится достаточно просто, быстро и с минимальной погрешностью ( $\pm 0,05\%$ ) по сравнению с другими элементами.

Международный совет по исследованию морей в конце 1890-х годов прошлого века поручил группе виднейших океанологов разработать унифицированный метод определения хлорности в экспедиционных условиях, установить точные соотношения между соленьостью, хлорностью и удельным весом морской воды и составить подробные и удобные для пользования таблицы для вычисления соленьости по хлорности, а также удельного веса морской воды. Непосредственными исполнителями этой работы были М. Кнудсен, Дж. Якобсен, С. П. Сёренсен и К. Форх. Итогом их труда был простой и удобный метод определения хлорности по Мору — Кнудсену, пригодный для экспедиционных условий, а также изданные в 1901 г. «Гидрографические таблицы» соотношений между хлорностью, соленьостью и удельным весом морской воды. Эти таблицы без изменений вошли в советские «Океанографические таблицы» (1931, 1975) и в «Океанологические таблицы» (1940, 1957).

В отечественной литературе подробное изложение всех вопросов, касающихся определения понятия соленьости, тонкостей химического метода определения хлорности и по ней соленьости, деталей изготовления первичного стандарта (так называемой нормальной морской воды), приводится в работах М. В. Никитина (1926, 1931), С. Я. Бруевича (1933, 1945а, 1961б, 1964), П. П. Воронкова (1950), Л. К. Блинова (1959).

Сумма галогенов — «хлорность», а также производная от нее «соленьость» — величины условные. При первоначальном установлении констант морской воды понятие «соленьость» формулировали в следующем виде: соленьость есть общий вес в пустоте растворенных в 1 кг морской воды твердых веществ при условии, что бром и фтор замещены эквивалентным количеством хлора, все карбонаты превращены в окислы и все органические вещества сожжены при последовательном упаривании и сушке при 90° С, затем при 380 и 480° С.

Международным стандартом «хлорности» является «нормальная» морская вода, изготавливаемая в Гидрографической лаборатории в Копенгагене (Дания), под эгидой Международной ассоциации физической океанографии, с точно установленным содержанием суммы галогенов, выраженных в хлоре. В настоящее время принято, что хлорность морской воды численно равна числу граммов серебра («для определения атомных весов», т. е. препарата

наивысшей чистоты), необходимому для точного осаждения всех галогенов в 328,5234 г этой воды<sup>1</sup>.

В соответствии с формулировкой понятий «соленость» и «хлорность» М. Кнудсен в 1901 г. вывел следующее соотношение между ними:

$$S^{\text{‰}} = 0,030 \pm 1,8050 \cdot \text{Cl}^{\text{‰}}.$$

Отношение отдельных компонентов основного солевого состава к хлорности в 1940- и 1950-е годы уточнялось многими исследователями, что позволило Дж. Лимену (Lyman, 1959) вывести соотношение между суммой ионов и хлорностью:

$$\sum_i^{\text{‰}} = 0,069 + 1,8112 \cdot \text{Cl}^{\text{‰}}.$$

М. Кнудсен применил метод Мора для определения хлорности морской воды. Метод Мора—Кнудсена стал стандартным методом определения хлорности (солености) в океанографических экспедициях. Этим методом пользуются уже более 70 лет, и с его помощью проведены многие миллионы измерений солености на сотнях тысяч океанографических станций во всех районах Мирового океана. Представления о закономерностях распределения солености в Мировом океане получены на основе материалов, полученных главным образом с помощью метода Мора—Кнудсена.

Обычная погрешность метода Мора—Кнудсена в экспедиционных условиях равна  $\pm 0,01 \cdot \text{Cl}^{\text{‰}}$  (или  $\pm 0,02 \cdot S^{\text{‰}}$ ). Для глубинных вод океана, где изменения солености незначительны, такая точность в измерении солености явно недостаточна. В 50-х годах начал вводиться в практику океанологических исследований метод определения солености морских вод по электропроводности. Это дало возможность не только уменьшить погрешность измерений солености, но и автоматизировать их, а самое главное — построить зондирующую аппаратуру и аппаратуру, устанавливаемую на длительное время на различные фиксированные глубины с разного рода биев и платформ.

К концу 1950-х годов наметилась тенденция перехода большинства промышленно развитых стран на определение солености по электропроводности с помощью солемеров и зондирующей аппаратуры. В связи с этим под эгидой ЮНЕСКО Объединенной группой по океанологическим таблицам и стандартам из представителей семи стран были проведены исследования связи между электропроводностью, хлорностью, соленостью и плотностью. Экспериментальные работы были выполнены группой Р. Кокса в Национальном океанографическом институте (Англия). Пробы воды (около 300) были собраны главным образом в открытых частях Атлантического, Индийского и Тихого океанов как с поверхности, так и с разных глубин. Результаты исследований были опубликованы в ряде работ (Cox et al., 1962; Culkin, 1965; Culkin, Cox, 1966).

Объединенная группа по океанологическим таблицам и стандартам при ЮНЕСКО в 1966 г. рекомендовала новое соотношение между хлорностью и соленостью:

$$S^{\text{‰}} = 1,80655 \cdot \text{Cl}^{\text{‰}}.$$

Значение солености по этому соотношению точно совпадает с принятым в таблицах Кнудсена для 35,00‰, а в пределах 30—40‰ отклоняется не более чем на  $\pm 0,004\%$ . Сумма ионов вычисляется по соотношениям

$$\sum_i^{\text{‰}} = 1,81578 \cdot \text{Cl}^{\text{‰}}, \quad \sum_i^{\text{‰}} = 1,005109 \cdot S^{\text{‰}}.$$

<sup>1</sup> 328,5234 = 19,3810/58,99428, где 19,3810 — хлорность «нормальной» воды партии «Unoghal 1937»; 58,99428 — число граммов серебра, пошедших на полное осаждение всех галогенов в 1,000 кг воды «Unoghal 1937».



ЮНЕСКО в 1966 г. были изданы Международные таблицы определения солености морской воды по относительной электропроводности при 15 и 20° С. Эти таблицы составлены по данным определений хлорности и электропроводности 135 проб морской воды, взятых из верхнего 100-метрового слоя воды трех океанов, а также Балтийского, Черного, Средиземного и Красного морей. Соленость была рассчитана путем умножения хлорности на коэффициент 1,80655. Зависимость солености от электропроводности при 15° С ( $R_{15}$ ) выражается формулой

$$S^{\text{‰}}_{00} = -0,08996 + 28,29720 R_{15} + 12,80832 R_{15}^2 - 10,67869 R_{15}^3 + 5,98624 R_{15}^4 - 1,32311 R_{15}^5.$$

По этой формуле электропроводность морской воды при 15° С ( $R_{15}$ ), равная 1,000, точно соответствует солености морской воды 35,000‰. Это новое определение солености морской воды взамен кнудсеновского. В его основе лежит уже не хлорность, а электропроводность. Хлорность теперь можно получить путем деления величины солености, выбираемой из Международных таблиц по электропроводности, на коэффициент 1,80655. Для значений хлорности более 15‰ среднее квадратичное отклонение получаемой таким образом приближенной величины хлорности от ее истинной величины оказалось равным  $\pm 0,002\text{‰}$ .

### 3.2. ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ СОЛЕННОСТИ

Исторически сложившееся распределение солености в океане подвержено изменениям под влиянием испарения и атмосферных осадков, речного стока, льдообразования и таяния льда. Все эти процессы действуют только в поверхностном слое океана. Путем турбулентной диффузии, конвективного перемешивания и адвективного переноса в циклонических и антициклонических круговоротах и вихрях разного масштаба происходит перераспределение по глубине и площади океана изменений солености, вызванных указанными процессами, и формирование специфических полей солености в поверхностной, промежуточной, глубинной и придонной структурных зонах. В придонных водах возможно поступление химических веществ, увеличивающих соленость, при вулканической деятельности, рифтогенезе и при химическом обмене на границе вода — дно. Эти процессы изучены еще недостаточно, но, по имеющимся сведениям (Страхов, 1976), их влияние незначительно.

Основным источником постоянного пополнения океана солями является материковый сток. По последним оценкам (см. главу 14), он равен 4,55 млрд  $t/\text{год}$ . Общий запас растворенных солей в океане равен  $4,8 \cdot 10^{16} t$ , он превосходит годовой приток солей с речным стоком более чем в 10 млн. раз. При испарении вынос солей из океана в атмосферу, по оценкам С. В. Бруевича и В. Н. Иваненкова (1971), равен  $5 \cdot 10^9 t/\text{год}$ . Из них  $4,5 \cdot 10^9 t$  солей возвращается на поверхность океана и  $0,5 \cdot 10^9 t$  переносится на сушу.

С поверхности океана испаряется  $5 \cdot 10^5 \text{ км}^3$  воды за год (Будыко, Соколов, 1974) главным образом в субтропических и тропических зонах, что ведет к повышению солености на поверхности в этих районах на 1—2,5‰ по сравнению со средней соленостью вод на поверхности океана (34,7‰). По данным М. И. Будыко и А. А. Соколова (1974), на поверхность океана выпадает почти  $4,6 \cdot 10^5 \text{ км}^3$  воды атмосферных осадков главным образом в экваториальной области, в умеренных и полярных широтах, из-за чего на поверхности в этих районах соленость понижена на 1—3‰ по сравнению со средней соленостью вод океана. Годовой речной сток равен  $4,2 \cdot 10^4 \text{ км}^3$  и вызывает заметное уменьшение солености поверхностных вод только на ограниченных площадях приустьевых районов.



Образование морских льдов в полярных районах океана в зимний сезон вызывает осолонение вод (которое захватывает слой до 200—500 м) на несколько сотых и десятых долей промилле. Из-за таяния льда в теплый период года солёность уменьшается на 2—5‰, но лишь в очень тонком поверхностном слое 5—20 м.

Распределение солёности на поверхности океана. В открытом океане, вне приустьевых участков рек, солёность на поверхности в разных частях океана изменяется от 30—32 до 36,5—37,5‰. В приустьевых участках рек она падает до нескольких промилле, а в Красном море и Персидском заливе повышается до 40—41‰.

По солёности океаны заметным образом отличаются друг от друга, что ведет к различиям в стратификации и вертикальной циркуляции вод, вызывает отличия в гидрохимической, химической и биологической структурах вод. В наибольшей степени эти отличия проявляются на поверхности.

По нашим вычислениям (Степанов, 1974), средняя солёность поверхностных вод Мирового океана равна 34,73‰; без полярных областей, между 70° с. ш. и 60° ю. ш. она равна 34,89‰. В Атлантическом океане на поверхности средняя величина солёности максимальна — 35,30‰, в Тихом океане она минимальна — 34,85‰, а в Индийском океане она равна 34,87‰. Данные различия вызываются главным образом разным соотношением между испарением и осадками в этих океанах (рис. 3.1).

Значительное превышение испарения над осадками приводит к тому, что в Атлантическом океане солёность поверхностных вод существенно больше солёности глубинных вод (34,7—34,9‰). Это обстоятельство является одной из причин формирования в субарктическом районе в зимний сезон высокосолёных промежуточных, глубинных и придонных североатлантических вод. Влияние глубинных североатлантических вод прослеживается во всех океанах.

В Индийском океане, особенно в его северо-западной части и в южной субтропической области, испарение также сильно преобладает над осадками. Эта причина, а также поступление высокосолёных вод Персидского залива и Красного моря ведут к образованию высокосолёных промежуточных, глубинных и придонных североиндийских вод. Масса этих вод и их солёность заметно меньше, чем североатлантических.

В Тихом океане соотношение между испарением и осадками таково, что осадки преобладают над испарением не только в полярных и субполярных широтах, но и на всей экваториальной и тропической зонах. Только в субтропиках испарение преобладает над осадками. Указанные обстоятельства приводят к тому, что в Тихом океане нет условий для образования высокосолёных глубинных вод и вся толща Тихого океана ниже 2000 м заполнена глубинными водами атлантического и индийского происхождения, а придонными водами из Антарктики.

В Северном Ледовитом океане средняя величина солёности поверхностных вод равна 34,1‰. Столь низкая солёность на поверхности северного полярного бассейна объясняется не только преобладанием осадков над испарением, но также таянием льдов и большим речным стоком. Относительная доля объема речных вод к объему верхнего 10-метрового слоя в Северном Ледовитом океане на порядок больше, чем в других океанах. Стратификация вод Северного Ледовитого океана выражена значительно резче по сравнению с другими океанами из-за того, что глубинные воды его отличаются высокой солёностью (34,95‰). Образование глубинных арктических вод, заполняющих Северный Ледовитый океан, происходит в Норвежском, Гренландском и частично в Баренцевом морях, где солёность поверхностных вод больше, чем в глубинных.

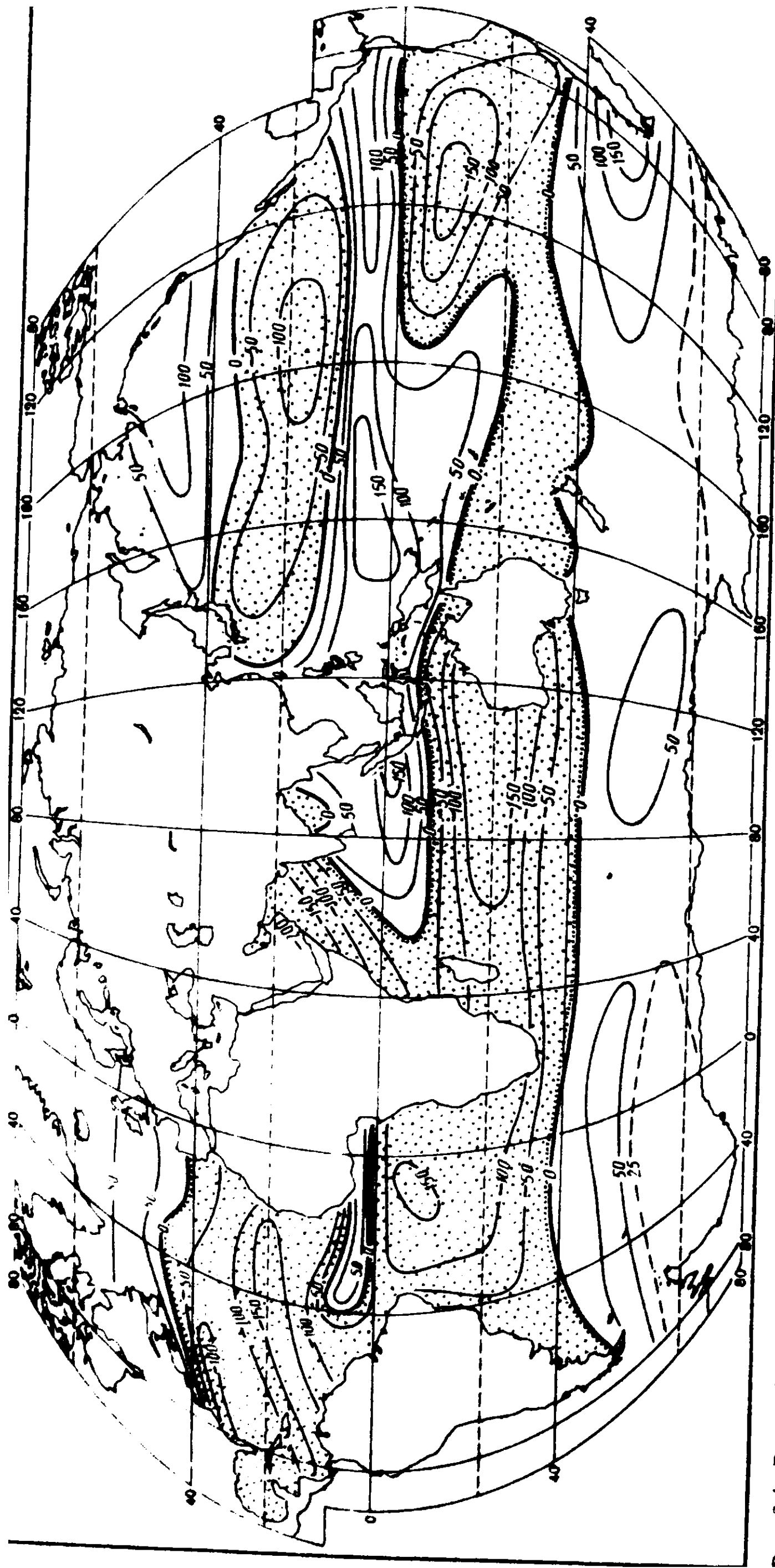


Рис. 3.1. Влагообмен (в  $\text{г/см}^2 \cdot \text{год}$ ) океана с атмосферой (точками отмечены области, где испарение превышает осадки)

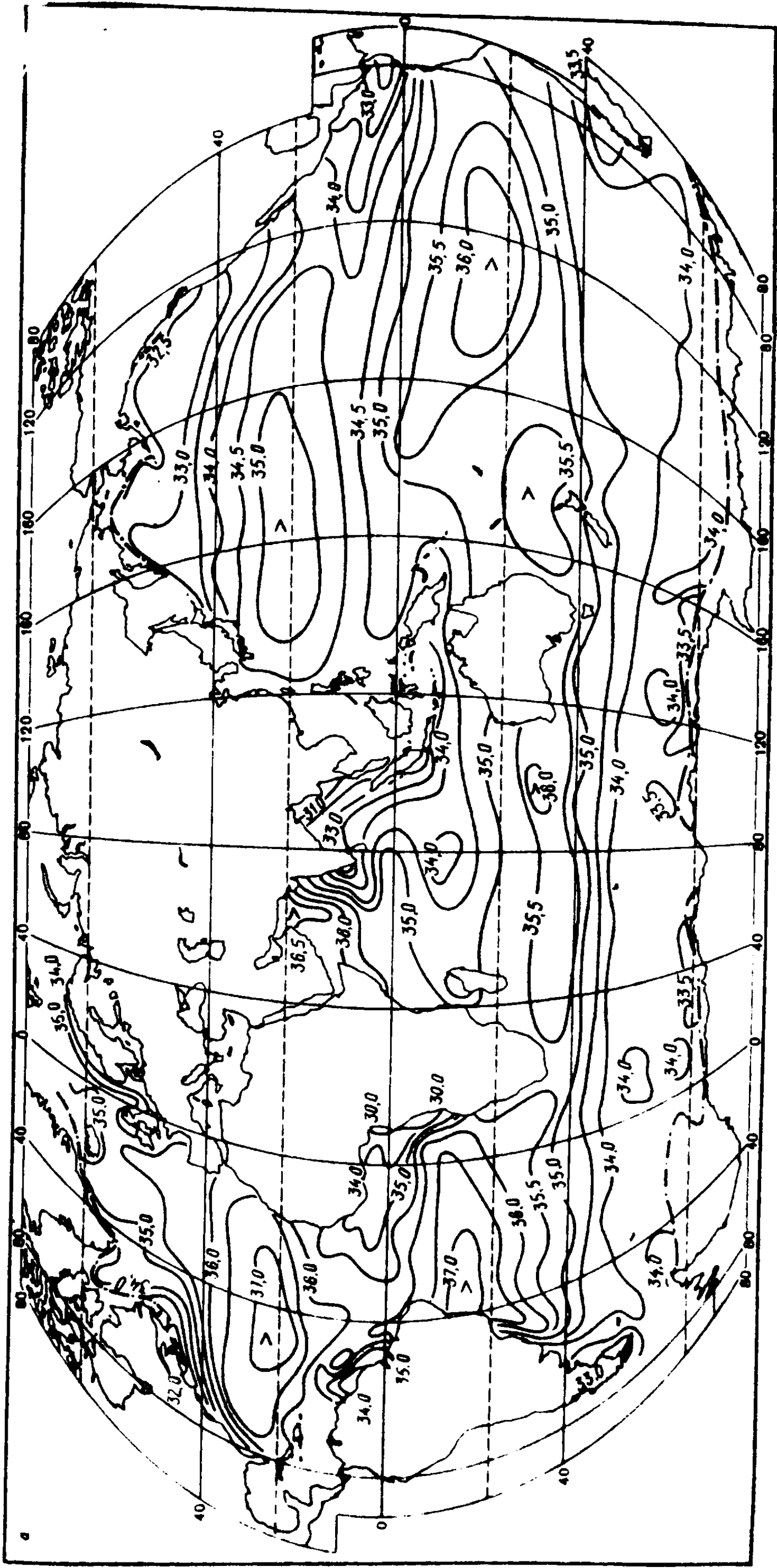


Рис. 3.2. Соленость (в ‰) воды океана

- 1 — соленость на поверхности океана в феврале
- 2 — экваториальная соленость
- 3 — максимум солености
- 4 — минимум солености

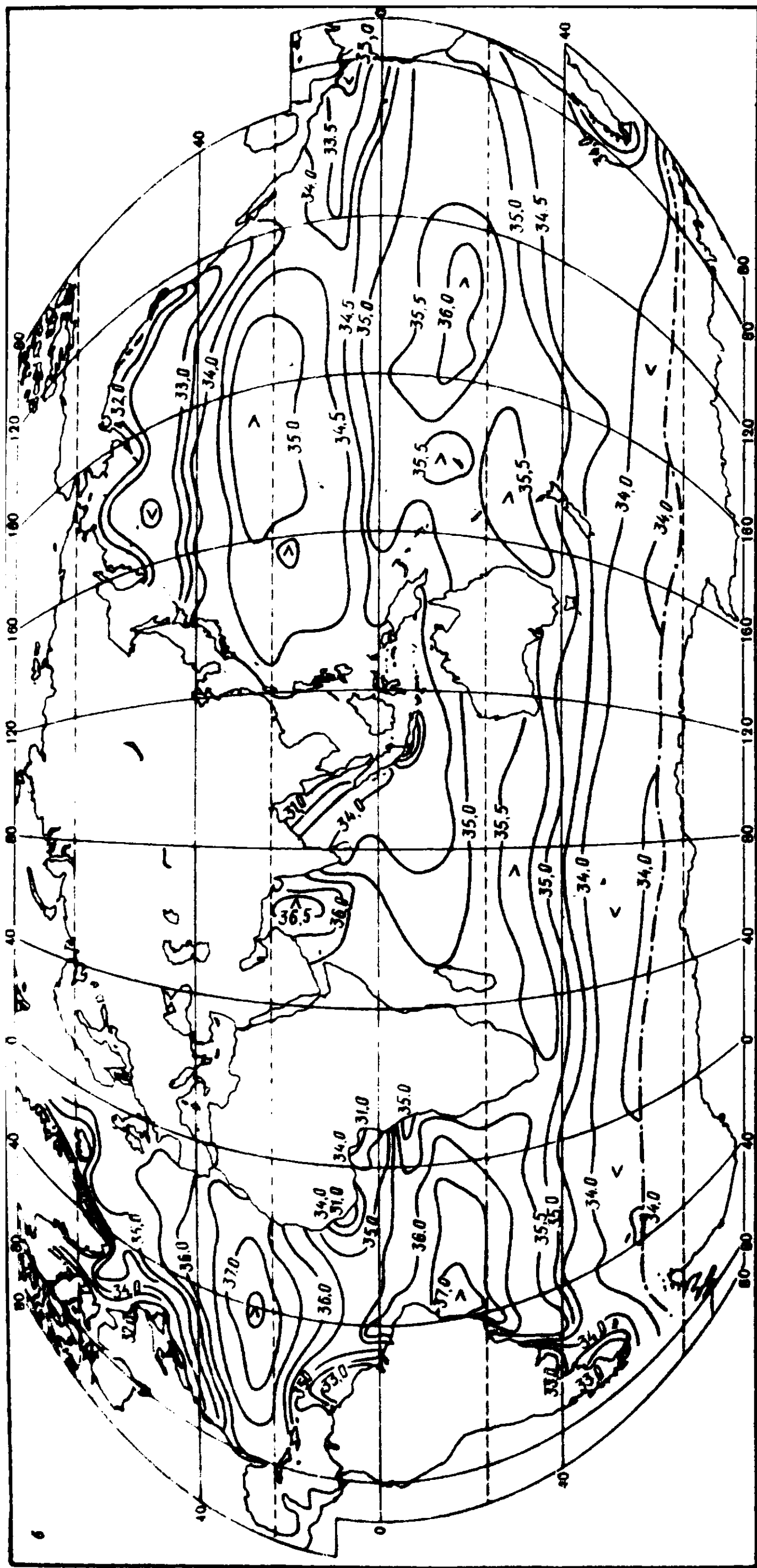


Рис. 3.2. Продолжение

б — соленость на поверхности океана в августе

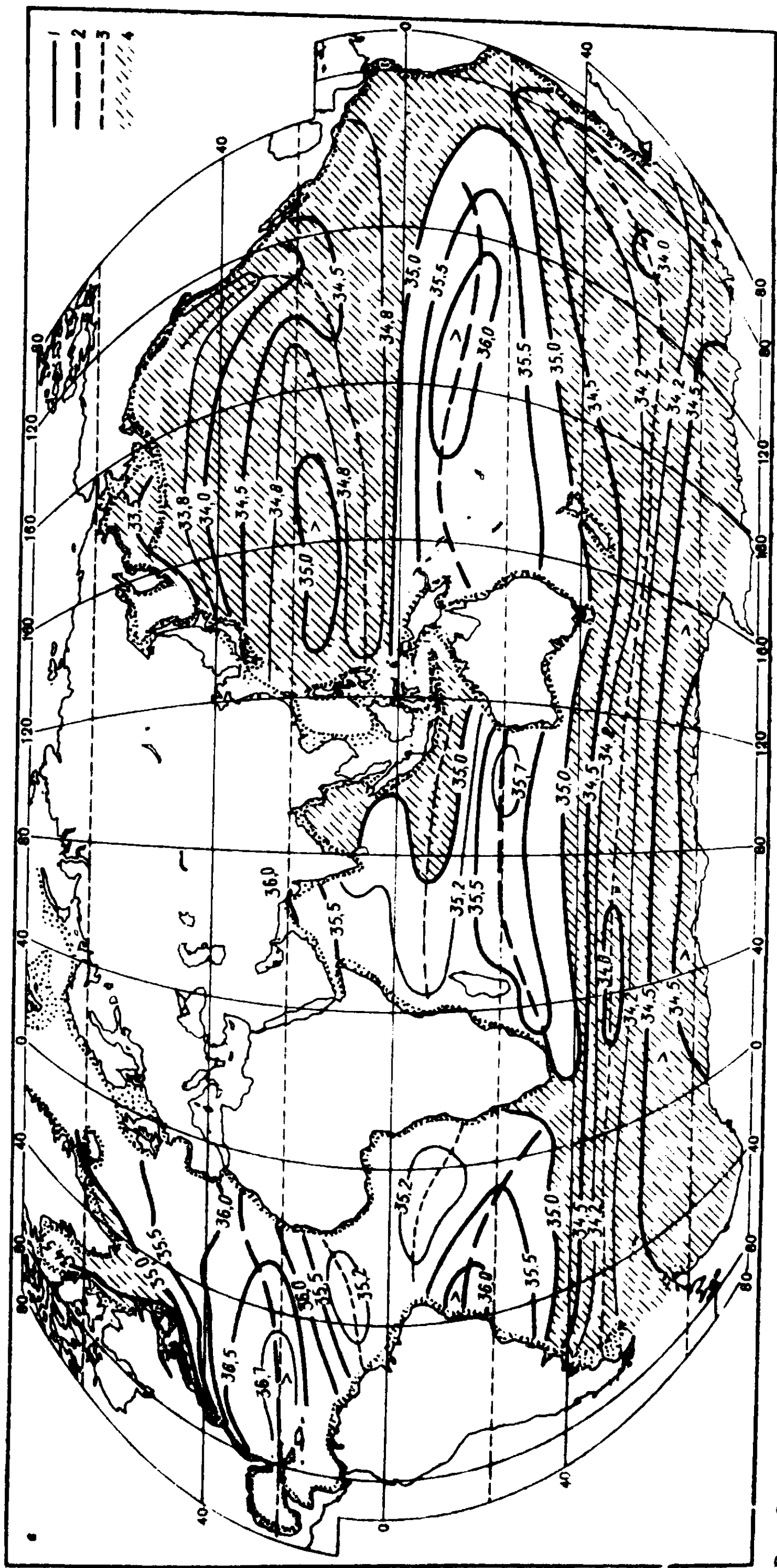
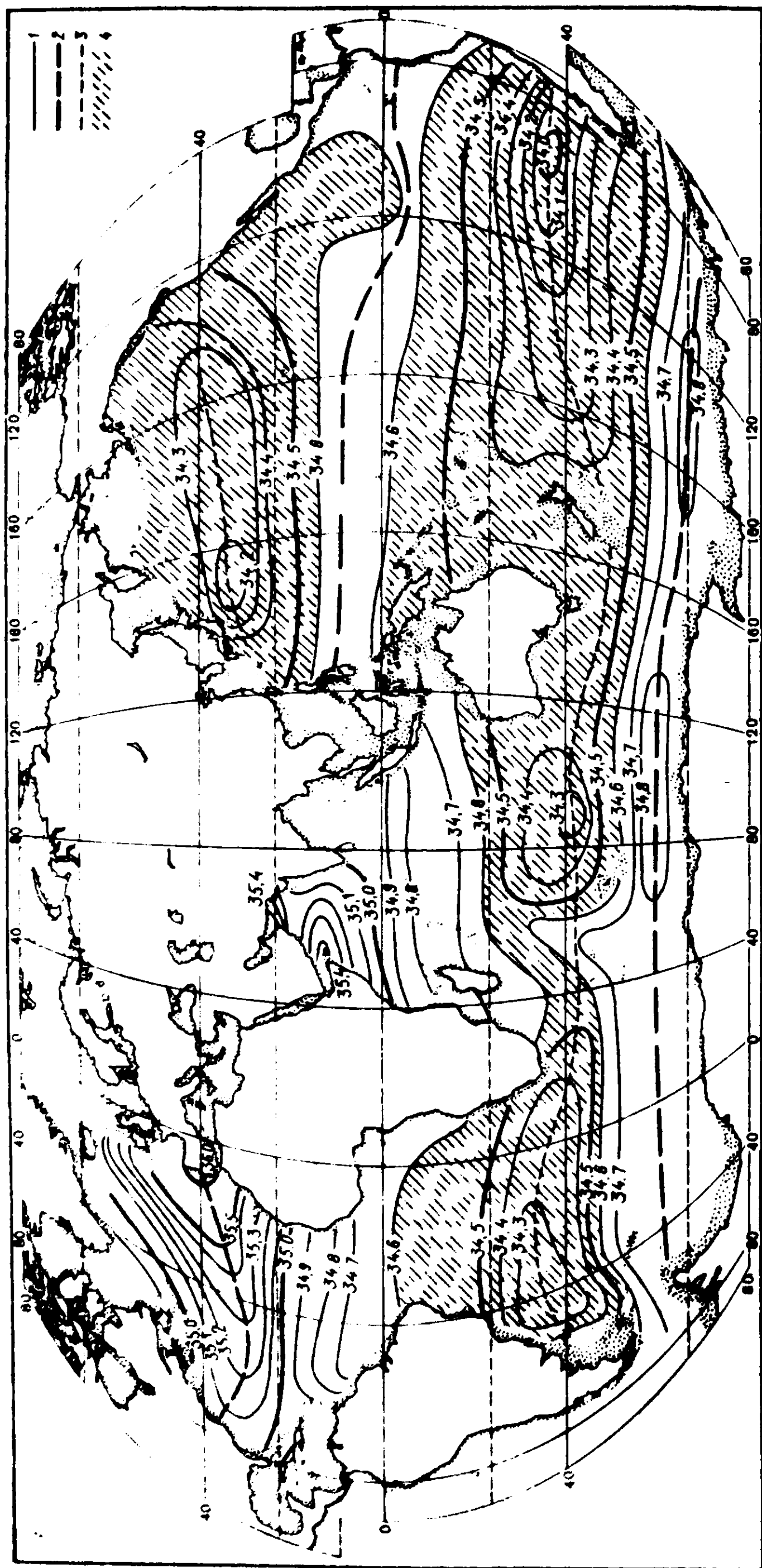


Рис. 3.2. Продолжение

— солёность на глубине 200 м



**Рис. 3.2. Продолжение**

2 - - - - - глубина 500 м



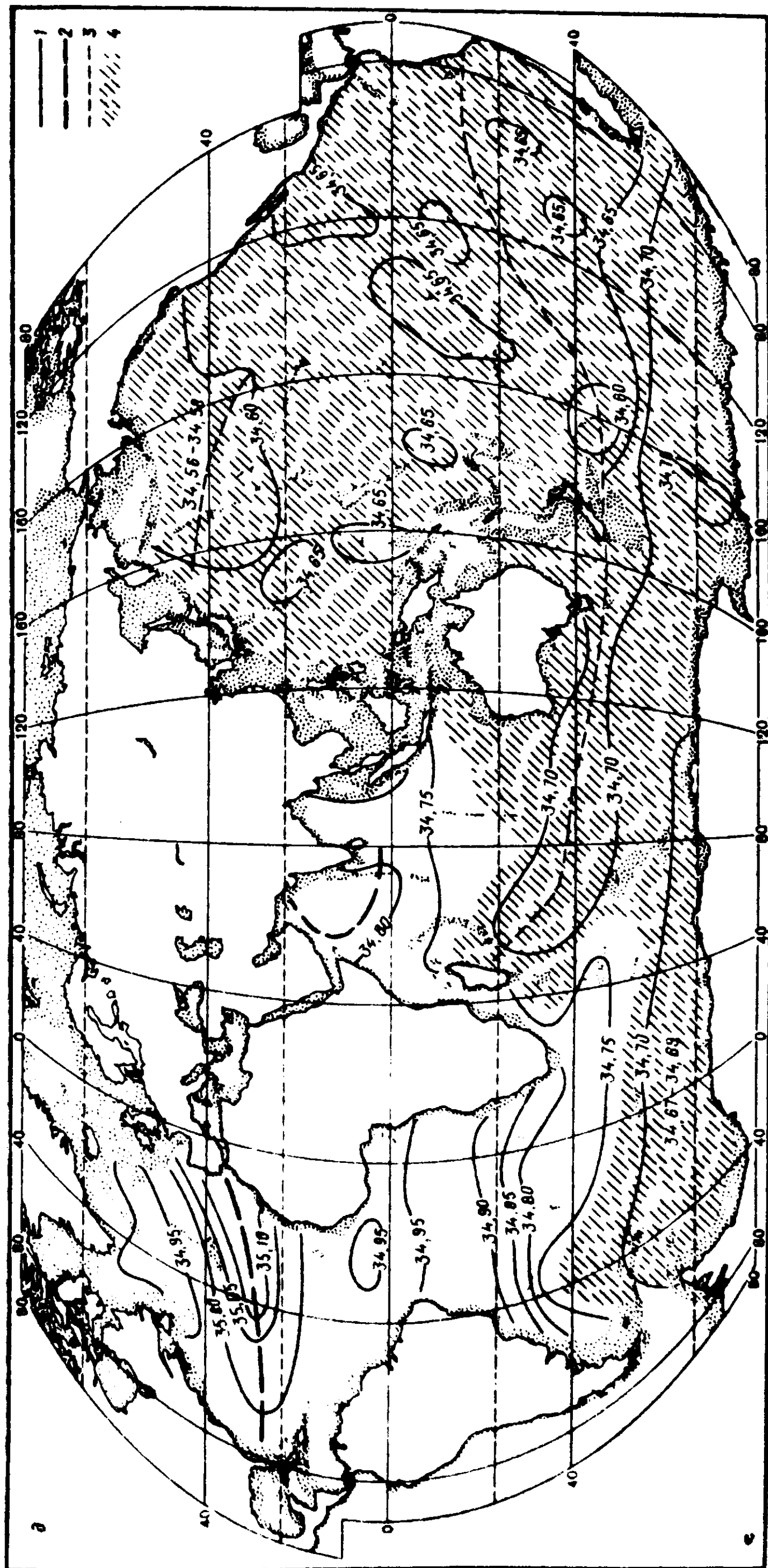


Рис. 3.2. Продолжение  
 " — солёность на глубине 2000 м



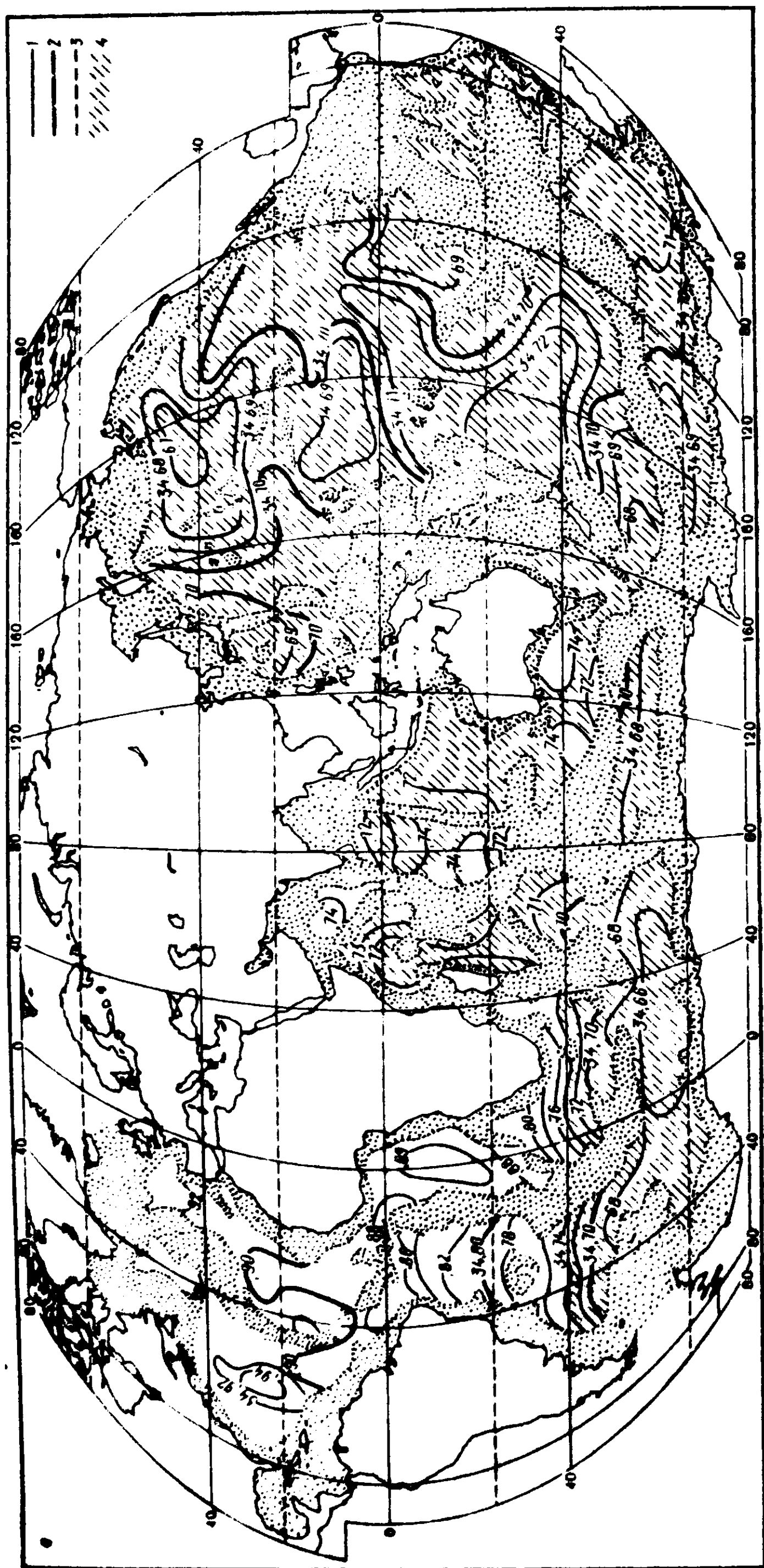


Рис. 3.2. Окончание

• — глубина на глубине 4000 м

Для наглядного представления о распределении солености на поверхности океана приводятся карты (рис. 3.2) для февраля (а) и августа (б). Сопоставление этих карт указывает на весьма малую внутригодовую (межсезонную) изменчивость солености. Она существенна только в прибрежных районах под влиянием суши, способствующей росту межсезонных изменений влагообмена; в приустьевых участках рек за счет сезонного изменения речного стока; в областях воздействия мощных течений вследствие их пульсаций.

Во всей открытой части океана как зимой, так и летом сохраняется почти одна и та же конфигурация изолиний солености из-за большой устойчивости крупномасштабных систем циркуляции вод, оказывающих большое влияние на поле солености. Сезонные изменения солености в открытом океане проявляются в смещении системы изолиний солености в меридиональном направлении в соответствии с сезонными колебаниями влагообмена океана с атмосферой.

**Распределение солености в толще вод.** В океане выделено восемь типов вертикального распределения солености с подразделениями их на подтипы (рис. 3.3, 3.4 и табл. 3.1). Во всех выделенных типах соленость значительно изменяется в верхней части океана в слое толщиной около 1500—2000 м. Промежуточная прослойка с пониженной или повышенной соленостью отмечается у всех типов, кроме полярного и субполярного. Поэтому расслоение вод значительно ярче проявляется по солености повсеместно, исключая высокие широты, где более стратифицировано поле температуры.

Для полярных районов характерна весьма однородная соленость при значительном опреснении поверхностных вод.

Субполярному типу изменения солености свойственна та же общая закономерность, что и полярному, однако опресняющее влияние поверхностных вод в результате интенсивного их опускания сказывается на большую глубину. В среднем соленость примерно от 33,5‰ на поверхности океана постепенно увеличивается с глубиной; ниже 1500—2000 м она составляет 34,60—34,70‰.

Умеренно тропический тип изменения солености встречается в тропических и субтропических широтах, где высокая соленость у поверхности океана связана с превышением испарения над осадками и опресненная прослойка создается промежуточными водными массами субполярного происхождения. По средним данным, максимальная соленость (выше 35‰) наблюдается в поверхностной структурной зоне (в слое толщиной около 200 м). Факторы, обуславливающие осолонение вод, оказывают непосредственное воздействие только на поверхностный слой океана. Поэтому с глубиной соленость быстро понижается, достигая своего минимума на глубине ядра промежуточной водной массы. На глубине 800—1000 м она составляет в среднем 34,4‰. С переходом к глубинным водам соленость постепенно повышается до 34,7‰ на 2500—3000 м. Затем она едва заметно понижается ко дну в менее соленых придонных водах антарктического происхождения.

Тропический тип изменения солености вод по вертикали имеет такую же опресненную прослойку. Он отличается от умеренно тропического типа подповерхностным слоем высокой солености. Образование последнего связано с опусканием в низких широтах с поверхности вод высокой солености, которые затем перемещаются в горизонтальной плоскости. Такая высокосолевая прослойка прослеживается в той части тропических областей, где на поверхности океанов отмечается уменьшение солености, связанное с преобладанием осадков над испарением.

Экваториальный тип вертикального изменения солености благодаря особенно обильным осадкам наиболее широко распространен в Тихом океане, где он занимает полосу около 15° по меридиану, а в крайней восточной части океана — даже более 20°. Опреснение затрагивает самый верхний слой воды, поэтому соленость с удалением от поверхности океана быстро увеличивается и на глубине 150—200 м достигает максимальных значений.

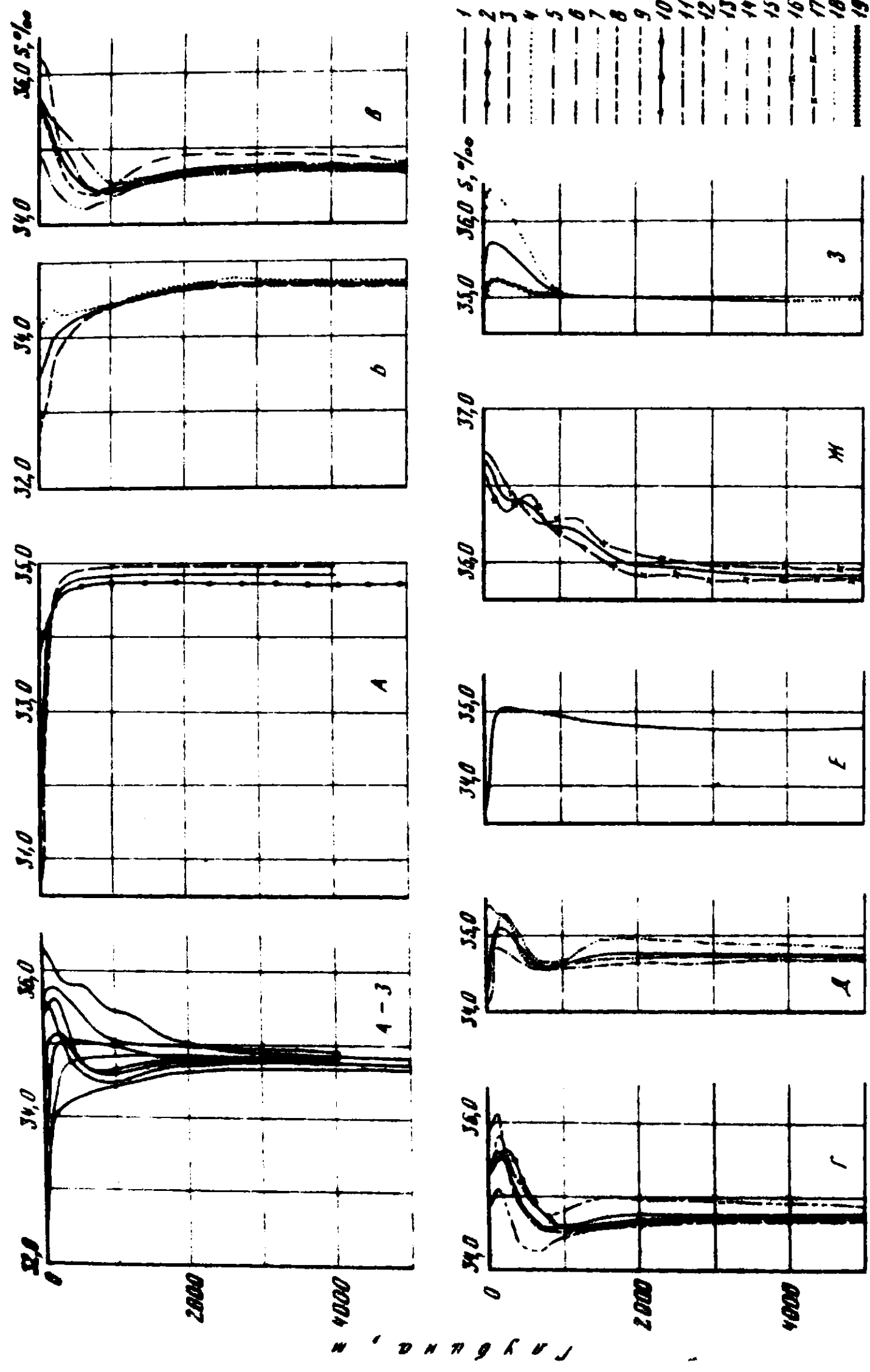


Рис. 3.3. Типы вертикального распределения солености (в ‰) в океане (нумерация кривых дана в табл. 3.1) !

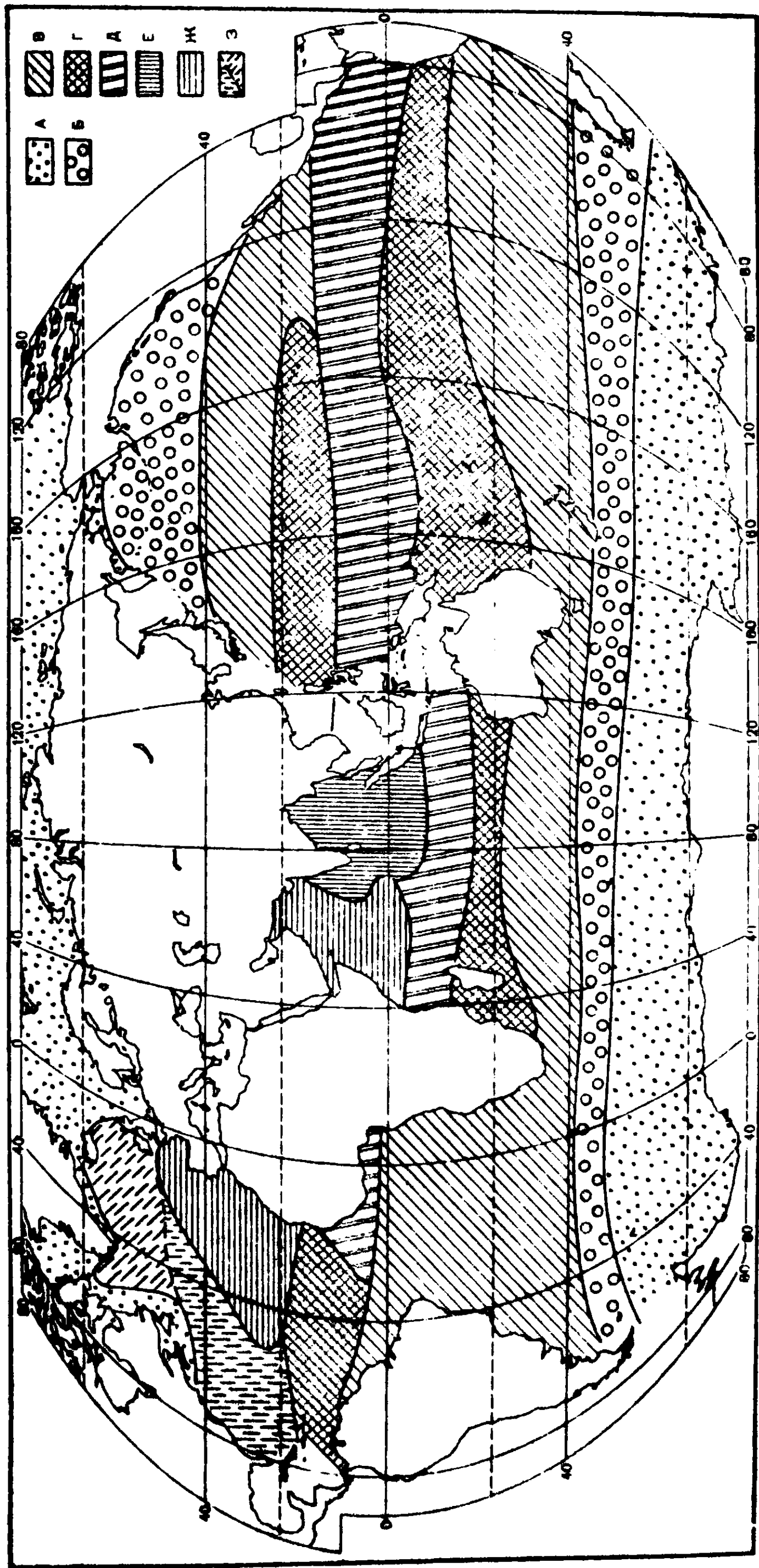


Рис. 3.4. Распространение типов вертикального распределения солености (обозначения даны в табл. 3.1)

Таблица 3.1. Средние величины солености воды в Мировом океане по типам изменения

Номер п.п	Тип вод	Подтипы вод	Соленость (‰)			
			0	50	100	150
1	А. Полярный	Арктический	32,31	32,89	33,85	34,29
		Антарктический	30,76	31,78	33,54	34,25
2	Б. Субполярный	Субарктический тихоокеан- ский	33,86	34,00	34,16	34,32
3		Субантарктический	33,47	33,61	33,71	33,91
4		Субарктический	32,77	33,00	33,16	33,52
5		Субантарктический	34,16	34,21	34,25	34,30
6	В. Умеренно тропиче- ский	Южноатлантический	35,53	35,52	35,40	35,27
		Южноиндоокеанский	36,18	36,16	36,03	35,81
		Северотихоокеанский	35,66	35,62	35,48	35,42
		Южнотихоокеанский	34,91	34,85	34,76	34,66
		Североатлантический	35,57	35,46	35,33	35,20
		Южноиндоокеанский	35,37	35,43	35,62	35,57
		Северотихоокеанский	35,91	35,95	36,10	35,91
		Южнотихоокеанский	35,27	35,36	35,49	35,53
7	Г. Тропический	Северотихоокеанский	34,87	34,97	35,10	35,05
		Южнотихоокеанский	35,44	35,44	35,78	35,80
		Североатлантический	34,34	34,81	35,05	35,09
		Южноиндоокеанский	34,33	35,38	35,32	35,30
8	Д. Экваториальный	Индоканский	34,56	34,67	34,97	35,13
		Тихоокеанский	34,12	34,37	34,97	34,84
		Индомалайский	33,68	34,01	34,69	34,94
9	Ж. Присредиземномор- ский	Индомалайский	36,23	36,20	36,08	35,97
		Атлантический	36,43	36,42	36,32	36,22
10	З. Североатлантический	Индоканский	36,14	35,97	35,84	35,72
11		Индомалайский	35,46	35,71	35,73	35,72
12		Южный	36,05	36,37	36,41	36,40
13		Северный	35,03	35,22	35,23	35,22

Индомалайский тип вертикального изменения солености воды можно рассматривать как своеобразную модификацию экваториального типа, который встречается лишь в северо-восточной части Индийского океана. Он также формируется в области превышения осадков над испарением и имеет низкую соленость на поверхности. На глубине от 200 до 500 м соленость достигает максимума, несколько превышающего 35‰. Затем она снова понижается до 34,8‰ на глубине около 2000 м, оставаясь почти неизменной до дна. Таким образом, на промежуточных глубинах вместо пониженной солености, которая наблюдается у экваториального типа, для индомалайского типа характерна максимальная соленость.

Другой тип изменения солености воды по вертикали, также наблюдающийся в низких широтах, — присредиземноморский — имеет на промежуточных глубинах высокосолёные воды, выносимые из средиземных морей, однако уже в областях с высокой соленостью на поверхности. Он распространен в Атлантическом и Индийском океанах, в Средиземном и Аравийском морях. Ядро высокосолёной прослойки в Индийском океане располагается на глубине около 500 м, а в Атлантическом океане — примерно на 1000 м.

ее по вертикали

на глубинах, м

200	300	400	500	600	800	1000	1500	2000	3000	4000	5000
34,51	34,68	34,74	34,76	34,79	34,82	34,82	34,84	34,83	34,82	34,82	—
34,58	34,80	34,87	34,90	34,91	34,93	34,94	34,95	34,95	34,95	34,96	—
34,48	34,55	34,60	34,63	34,67	34,70	34,71	34,72	34,71	34,70	34,69	34,68
34,04	34,10	34,17	34,24	34,28	34,36	34,41	34,55	34,64	34,69	34,68	34,68
33,73	33,90	34,03	34,13	34,20	34,33	34,40	34,52	34,61	34,65	34,65	34,65
34,35	34,30	34,31	34,34	34,36	34,39	34,41	34,58	34,67	34,72	34,71	34,70
35,07	34,86	34,72	34,60	34,51	34,44	34,44	34,62	34,71	34,76	34,74	34,73
35,36	35,06	34,91	34,71	34,53	34,43	34,49	34,80	34,91	34,90	34,83	34,80
35,35	35,24	35,13	35,03	34,89	34,65	34,50	34,57	34,70	34,76	34,76	34,76
34,44	34,35	34,25	34,21	34,19	34,26	34,33	34,55	34,62	34,68	34,68	34,68
35,13	34,79	34,57	34,45	34,42	34,40	34,42	34,56	34,62	34,68	34,68	34,68
35,49	35,17	34,89	34,76	34,63	34,56	34,58	34,70	34,73	34,75	34,74	34,74
35,68	35,30	35,16	34,99	34,83	34,74	34,81	34,98	34,97	34,94	34,99	34,85
35,63	35,59	35,24	35,07	34,86	34,65	34,54	34,62	34,68	34,72	34,72	34,72
34,95	34,60	34,33	34,27	34,24	34,36	34,44	34,59	34,63	34,66	34,67	34,68
35,70	35,18	34,83	34,70	34,59	34,50	34,51	34,60	34,64	34,68	34,69	34,70
35,10	35,04	34,84	34,73	34,63	34,59	34,62	34,75	34,77	34,77	34,77	34,76
35,25	35,18	34,85	34,72	34,60	34,55	34,64	34,94	34,96	34,92	34,89	34,85
35,28	35,19	35,02	34,85	34,72	34,66	34,65	34,69	34,72	34,73	34,73	34,73
34,78	34,74	34,66	34,61	34,58	34,57	34,57	34,62	34,63	34,67	34,68	34,69
35,04	35,03	35,01	35,00	34,98	34,96	34,93	34,84	34,80	34,77	34,77	34,77
35,89	35,80	35,78	35,78	35,72	35,49	35,44	35,16	34,96	34,86	34,82	34,82
36,10	35,94	35,78	35,68	35,57	35,60	35,55	35,27	35,10	34,96	34,90	34,89
35,68	35,67	35,78	35,88	35,86	35,48	35,34	35,04	34,82	34,75	34,75	34,75
35,70	35,62	35,52	35,42	35,30	35,13	35,03	34,98	34,97	34,93	34,91	—
36,35	36,24	36,04	35,79	35,64	35,25	35,05	35,00	34,99	34,94	34,91	34,90
35,22	35,18	35,15	35,12	35,04	35,03	35,01	34,96	34,95	34,92	34,91	—

Последний из выделенных типов изменения солености воды по вертикали — североатлантический — встречается в тех широтах, где обыкновенно наблюдаются умеренно тропический и субполярный типы. Эта своеобразная соленостная стратификация в северной Атлантике определяется высокой соленостью на поверхности и отсутствием опресненных промежуточных вод субполярного происхождения. В соответствии с характером кривых вертикального хода солености воды выделены два подтипа: южный и северный (см. табл. 3.1).

Наиболее велики изменения солености в поверхностной и промежуточной структурных зонах. В глубинной структурной зоне она изменяется незначительно: по вертикали — на 0,05—0,10‰, а по площади — всего на 0,1—0,2‰. В придонной структурной зоне вертикальные изменения солености составляют 0,02—0,05‰, а по площади океана — 0,05—0,10‰. В изменениях солености по вертикали имеются большие различия между отдельными частями океанов. К югу от экватора наблюдаются однотипные условия во всех трех океанах. Под поверхностными водами здесь отмечаются ярко выраженные «языки» пониженной солености, прослеживающиеся от субан-



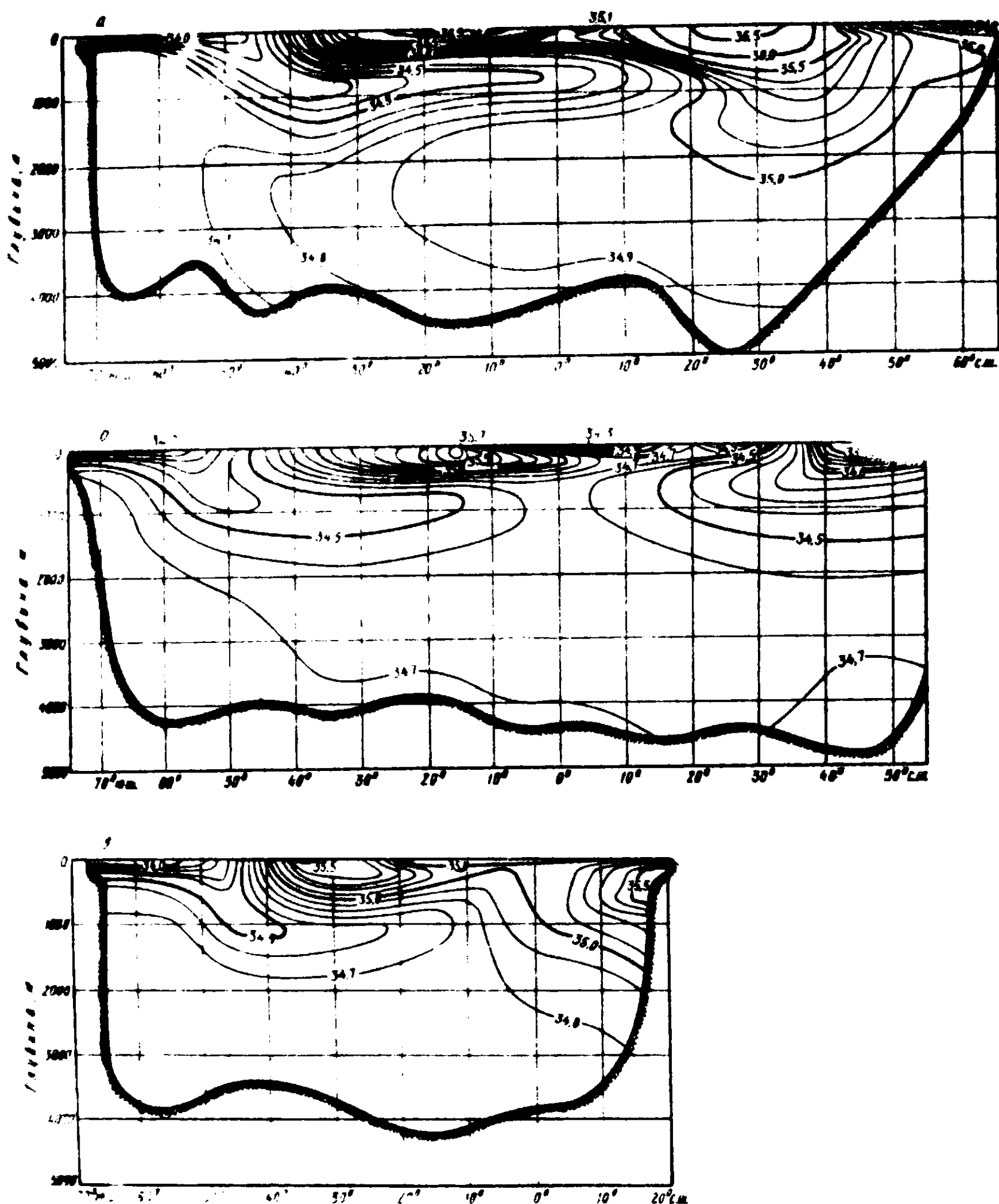


Рис. 3.5. Соленость (в ‰) воды по меридиональному сечению Атлантического (а), Тихого (б) и Индийского (в) океанов

тарктики в северном направлении. Они связаны с распространением промежуточных субантарктических вод, формирующихся в зоне между антарктической и южной субтропической конвергенциями. Распространяясь под высокосолёными водами тропических областей, они ограничивают возможность опускания поверхностных вод.

В северных частях океанов отмечаются три типа вертикального распределения солености. В северной части Тихого океана формируются малосолёные промежуточные субарктические воды, распространяющиеся в виде «языка» на юг. В северо-западной части Индийского океана образуются высокосолёные североиндийские промежуточные воды из аравийских, красноморских и пер-

Таблица 3.2. Средние широтные величины солености воды на различных глубинах в Атлантическом океане

Глубина, м	Северная широта						Южная широта						
	60—50°	50—40°	40—30°	30—20°	20—10°	10—0°	0—10°	10—20°	20—30°	30—40°	40—50°	50—60°	60—70°
0	34,75	35,16	36,37	36,74	36,06	35,09	35,94	36,65	36,16	35,25	34,24	33,83	33,93
25	34,78	35,20	36,36	36,70	36,07	35,10	35,77	36,58	36,10	35,25	34,24	33,90	34,02
50	34,83	35,22	36,33	36,70	36,06	35,12	35,65	36,35	36,00	35,24	34,25	33,97	34,15
100	34,92	35,28	36,28	36,63	36,05	35,17	35,50	36,05	35,82	35,20	34,25	34,10	34,30
150	34,98	35,36	36,25	36,58	36,02	35,22	35,38	35,75	35,65	35,16	34,26	34,23	34,44
200	35,04	35,42	36,20	36,48	36,00	35,22	35,19	35,38	35,48	35,12	34,26	34,34	34,60
300	35,07	35,36	36,06	36,32	35,56	35,00	34,95	35,04	35,20	35,01	34,22	34,44	—
400	35,05	35,25	35,90	36,15	35,22	34,78	34,74	34,73	34,87	34,87	34,20	34,50	34,67
500	35,07	35,26	35,77	35,90	35,11	34,74	34,67	34,67	34,73	34,72	34,22	34,54	—
600	35,02	35,26	35,65	35,70	35,00	34,68	34,60	34,59	34,60	34,59	34,23	34,56	34,67
800	35,02	35,25	35,44	35,20	34,82	34,57	34,49	34,45	34,37	34,27	34,33	34,63	34,69
1000	34,98	35,22	35,36	35,08	34,86	34,67	34,60	34,60	34,44	34,30	34,42	34,66	34,69
1500	34,93	35,12	35,17	35,08	34,98	34,96	34,94	34,87	34,75	34,53	34,64	34,68	34,65
2000	34,93	34,96	35,02	35,02	34,98	34,96	34,96	34,92	34,88	34,78	34,74	34,70	34,67
3000	34,96	34,96	34,96	34,95	34,94	34,93	34,91	34,90	34,90	34,86	34,76	34,67	34,66
4000	—	34,92	34,92	34,90	34,90	34,89	34,87	34,82	34,80	34,72	34,71	34,65	—
5000	—	—	—	34,86	34,88	34,85	34,74	34,80	34,76	34,70	34,68	—	—

Таблица 3.3. Средние широтные величины солености воды на различных глубинах в Индийском океане

Глубина, м	Северная широта				Южная широта						
	Аравий- ское мо- ре	Бенгаль- ский за- лив	севернее 10°	10—0°	0—10°	10—20°	20—30°	30—40°	40—50°	50—60°	южнее 60°
0	36,03	33,30	35,01	34,54	34,84	34,59	35,39	35,53	34,32	33,89	33,77
25	35,96	33,57	35,06	34,75	34,86	34,66	35,37	35,51	34,30	33,89	33,86
50	36,01	33,75	35,16	34,98	34,94	34,71	35,40	35,50	34,30	33,92	34,01
100	35,96	34,55	35,43	35,14	35,02	34,92	35,44	35,45	34,34	34,01	34,31
150	35,85	34,72	35,43	35,05	35,00	34,99	35,48	35,42	34,37	34,16	34,43
200	35,83	34,76	35,43	35,05	34,98	35,10	35,50	35,37	34,40	34,32	34,50
300	35,82	34,85	35,46	35,07	34,97	35,10	35,33	35,24	34,43	34,50	34,58
400	35,79	34,91	35,46	35,07	34,95	35,00	35,27	35,11	34,42	34,57	34,64
500	35,96	34,95	35,58	35,05	34,94	34,87	35,12	35,00	34,41	34,61	34,67
600	35,92	34,96	35,56	35,05	34,93	34,78	34,97	34,91	34,41	34,64	34,68
800	35,48	35,11	35,34	35,04	34,89	34,70	34,76	34,71	34,41	34,69	34,70
1000	35,33	34,93	35,18	35,02	34,87	34,67	34,57	34,61	34,46	34,71	34,70
1500	35,01	34,84	34,95	34,90	34,81	34,70	34,64	34,68	34,63	34,72	34,69
2000	34,83	34,80	34,82	34,84	34,79	34,73	34,70	34,73	34,73	34,71	34,68
3000	34,80	34,73	34,77	34,79	34,74	34,72	34,72	34,84	34,74	34,68	34,67
4000	34,73	—	—	34,76	34,71	34,71	34,69	34,81	34,71	34,66	34,67
5000	—	—	—	34,71	34,73	34,75	34,67	34,75	34,68	34,66	34,66

Таблица 3.4. Средние широтные величины солености воды на различных глубинах в Тихом океане

Глубина, м	Северная широта					
	севернее 30°	50—40°	40—30°	30—20°	20—10°	0—10°
0	32,50	32,86	34,15	34,76	34,34	34,27
25	32,77	32,99	34,20	34,76	34,39	34,38
50	32,80	33,14	34,19	34,76	34,50	34,61
100	33,05	33,28	34,17	34,86	34,80	34,93
150	33,46	33,56	34,19	34,70	34,81	34,93
200	33,77	33,74	34,28	34,61	34,76	34,83
300	33,96	33,88	34,22	34,45	34,62	34,74
400	34,08	33,97	34,18	34,36	34,53	34,69
500	34,15	34,09	34,16	34,29	34,53	34,63
600	34,23	34,16	34,18	34,26	34,52	34,60
800	34,82	34,29	34,24	34,32	34,52	34,57
1000	34,40	34,39	34,36	34,43	34,55	34,59
1500	34,51	34,50	34,52	34,56	34,61	34,62
2000	34,60	34,59	34,59	34,61	34,63	34,63
3000	34,62	34,68	34,66	34,64	34,66	34,66
4000	34,70	34,70	34,69	34,62	34,67	34,70
5000	34,70	—	34,71	—	—	34,69

Таблица 3.4 (окончание)

Глубина, м	Южная широта							
	0—10°	10—20°	20—30°	30—40°	40—50°	50—60°	60—70°	южнее 70°
0	34,87	35,60	35,40	35,10	34,59	34,12	33,75	33,66
25	35,00	35,61	35,39	35,13	34,59	34,12	33,85	33,79
50	35,09	35,62	35,48	35,15	34,61	34,13	33,98	34,06
100	35,29	35,73	35,48	35,08	34,61	34,16	34,15	34,30
150	35,33	35,73	35,45	35,04	34,56	34,19	34,31	34,42
200	35,29	35,63	35,40	34,99	34,55	34,21	34,42	34,53
300	34,97	35,07	35,13	34,88	34,54	34,26	34,54	34,63
400	34,80	34,73	35,48	34,73	34,49	34,30	34,60	34,69
500	34,72	34,61	35,66	34,63	34,46	34,33	34,62	34,73
600	34,66	34,53	34,53	34,54	34,43	34,35	34,66	34,77
800	34,61	34,49	34,43	34,45	34,40	34,42	34,69	34,78
1000	34,60	34,52	34,44	34,42	34,41	34,48	34,71	34,76
1500	34,61	34,59	34,65	34,55	34,54	34,62	34,72	34,73
2000	34,63	34,63	34,66	34,62	34,67	34,71	34,72	34,72
3000	34,68	34,66	34,67	34,69	34,70	34,73	34,71	34,71
4000	34,70	34,68	34,70	34,73	34,70	34,71	34,70	—
5000	—	34,69	—	34,71	—	34,70	34,70	—

северных вод и в виде «языка» вод повышенной солености распространяются на юг и в Бенгальский залив. В северной части Атлантического океана высокосолёные промежуточные северные субтропические воды распространяются не только на юг, но и на север. В субарктическом районе из них формируются высокосолёные однородные по физическим и химическим параметрам северо-

атлантические воды. Наглядное представление о распределении солености в толще вод океанов дают меридиональные разрезы, построенные по среднеширотным значениям солености (рис 3.5), и карты распределения солености в промежуточной, глубинной и придонной структурных зонах (см. рис. 3.2, в — е). В заключение приводятся среднеширотные значения солености на стандартных горизонтах в Атлантическом, Индийском и Тихом океанах (табл. 3.2—3.4).

### 3.3. ТИПИЗАЦИЯ ВОД

#### И ХИМИКО-ОКЕАНОГРАФИЧЕСКОЕ РАЙОНИРОВАНИЕ МИРОВОГО ОКЕАНА

В классификации вод и районировании океанов находят отражение наиболее характерные черты, присущие определенным частям океана и складывающиеся в результате взаимодействия многих процессов и явлений.

По физическим признакам — температуре, солености, плотности, устойчивости — и их градиентам с учетом направления течений классификацией океанских вод и районированием отдельных океанов занимались известные океанографы: Г. Вюст, Х. Ваттенберг, Г. Шотт, Л. Моллер, Х. Свердруп, А. Д. Добровольский, А. М. Муромцев, В. Н. Степанов. Для типизации водных масс и районирования всего Мирового океана много сделали Х. Свердруп (Sverdrup, Johnson, Fleming, 1942) и В. Н. Степанов (1962, 1969, 1974).

Чтобы лучше представлять стратификацию и движение вод, первоначально рассмотрим классификацию водных масс, их циркуляцию и районирование Мирового океана по физическим признакам. В основе типизации вод лежит выделение водных масс. По А. Д. Добровольскому (1947, 1961), под водными массами понимают большие объемы воды (измеряемые в океанах многими миллионами км<sup>3</sup>), обладающие определенными, мало меняющимися физическими, химическими, биологическими и иными признаками, сложившимися в очагах формирования водных масс, и движущиеся в определенных направлениях. Границы между водными массами по вертикали определяют по максимальным вертикальным градиентам плотности, устойчивости, температуры, солености, растворенного кислорода и двуокиси углерода, фосфатов, нитратов, кремневой кислоты. По площади океана границы между водными массами намечают по максимальным горизонтальным градиентам физических и химических характеристик с учетом положения фронтальных зон.

Водные массы из-за их движения в разных, иногда противоположных направлениях представляют «слоеный пирог». Это положение было замечено давно, еще в 1920—1930-е годы, и начало интенсивно развиваться в 1950—1960-е годы, когда были открыты и измерены подповерхностные противотечения под Гольфстримом и Кurocно, под экваториальным Межпассатным течением в Тихом, Атлантическом и Индийском океанах. К началу 1960-х годов стало ясно, что под каждым крупным постоянно существующим поверхностным течением существует подповерхностное противотечение. Под этим противотечением, в свою очередь, существует течение промежуточных вод, под ним — течение глубинных вод, а под ним — течение придонных вод. Главной причиной такой слоистости является компенсация ушедших с данного места вод другими. При наличии плотностной стратификации и постоянно действующих сил, вызывающих течения в поверхностном слое, подстилающий слой будет двигаться в противоположном направлении в силу компенсации. Положение воздействующей силы вращения Земли изменяет направление течений и противотечений. Меридиональная составляющая движения промежуточных, глубинных и придонных вод преобладает над зональной составляющей (к северу от южной субтропической конвергенции),

и водные массы, сформировавшиеся в северном полушарии, распространяются на юг, а образовавшиеся в южном полушарии — на север.

Представления о главных чертах циркуляции вод на разных глубинах, сложившиеся на основе анализа трансокеанских разрезов и карт распределения физических и химических характеристик, были подтверждены полугодовыми инструментальными измерениями течений на атлантическом гидрофизическом полигоне (Фомин, Титов, 1971; Фомин, 1974). На годографе течений выделяются слои с чередующимся правым и левым вращением вектора скорости по глубине, которые можно отождествить с зонами расположения водных масс разного происхождения и противоположным направлением движения вод.

А. М. Муромцев (1958, 1959, 1963) считает, что по вертикали в океанах целесообразно выделять пять типов водных масс — поверхностный, подповерхностный, промежуточный, глубинный и придонный.

В. Н. Степанов (1962, 1965, 1967, 1969, 1974) выделяет по вертикали в океане четыре структурные зоны — поверхностную, промежуточную, глубинную и придонную, разделяемые пограничными слоями, причем в каждой структурной зоне имеется самостоятельная система циркуляции вод.

Классификация водных масс Мирового океана и отдельных океанов по физическим признакам в данной книге принята по В. Н. Степанову; ниже приводятся их положение и границы (табл. 3.5, 3.6).

По химическим признакам — растворенному кислороду, неорганическим формам биогенных элементов и по элементам карбонатной системы — классификация и районирование вод океанов первоначально были проведены по Индийскому океану (Иваненков, Губин, 1960), затем по Тихому (Гусарова и др. 1966), Атлантическому и Индийскому океанам (Иваненков, 1975).

Если классифицировать воды океана по химическим характеристикам, то за основу целесообразно брать интенсивность химических процессов в разных слоях и форму кривых вертикального распределения химических параметров, на которой сказываются не только химические процессы, но и физические, включая стратификацию и циркуляцию вод.

Из всех химических процессов, влияющих на распределение растворенного кислорода, двуокиси углерода, фосфатов, нитратов, кремнекислоты и др., наибольший вклад вносят биохимические процессы синтеза и разложения органического вещества, т. е. фотосинтез и процессы деструкции.

Фотосинтез осуществляется только в поверхностном слое вод мощностью 50—100 м. В этом же слое происходит наиболее интенсивное разложение органического вещества. Биохимическое потребление кислорода (БПК), характеризующее последний процесс, в слое фотосинтеза исчисляется единицами и десятками  $\text{мл O}_2/\text{л} \cdot \text{год}$  (Новоселов, 1962; Иваненков, 1961, 1965; Скопинцев, 1962, 1964а, 1966, 1975а). С глубиной БПК убывает примерно по экспоненциальному закону. В слое от 100—200 до 1000 м годовое БПК измеряется десятками долей  $\text{мл O}_2/\text{л}$ , а на глубинах от 1000 до 2000 м этот показатель составляет сотые доли  $\text{мл O}_2/\text{л} \cdot \text{год}$ , глубже — тысячные доли  $\text{мл O}_2/\text{л}$  (Скопинцев, 1964а, 1966; Richards, 1957). Соответственно этому и скорость регенерации биогенных элементов (нитратов и фосфатов) максимальна в слое фотосинтеза и минимальна на глубинах более 2000 м.

Следовательно, в вертикальной химической структуре вод целесообразно выделять три главных слоя: поверхностный, промежуточный и глубинный. В зависимости от плотности стратификации и особенностей циркуляции вод, а также с учетом того обстоятельства, что  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$  и главные биогенные элементы глубже 200 м можно рассматривать как квазиконсервативные параметры, промежуточный и глубинный слои химической структуры вод подразделяются на части по вертикали в соответствии со структурой водных масс.

На экватории Мирового океана в соответствии с климатической зональ-

Таблица 3.5. Глубина (м) расположения изопик х границ структурных зон Мирового океана (по средним широтным величинам)

Широты	Поверхностная зона				Пограничный слой между поверхностной и промежуточной зонами				Промежуточная зона				Глубинная зона			
	Мировой океан	Атлантический	Индийский	Тихий	Мировой	Атлантический	Индийский	Тихий	Мировой	Атлантический	Индийский	Тихий	Мировой	Атлантический	Индийский	Тихий океан
50°—60° с. ш.	240	150	—	250	400	350	—	450	1600	1300	—	1800	4000	3700	—	3700
40°—50	250	250	—	250	450	450	—	450	1800	1800	—	1800	4100	3900	—	3500
30°—40	220	250	—	200	400	550	—	350	2000	2300	—	1800	4400	4700	—	4200
20°—30	170	250	—	150	400	550	—	300	1900	2100	—	1800	4100	4300	—	4100
10°—20	210	250	350	150	400	500	700	300	1600	1700	1800	1600	4100	4700	—	3000
0°—10° с. ш.	170	150	250	150	300	250	450	250	1200	1100	1400	1200	4000	4600	3800	3000
0°—10° ю. ш.	190	150	200	200	350	300	400	300	1300	1100	1600	1300	3800	3900	3800	3800
10°—20	200	150	250	200	350	300	450	350	1500	1300	1100	1600	4000	3800	3800	4200
20°—30	200	200	200	200	400	350	350	400	1600	1400	1600	1700	4000	3700	3900	4200
30°—40	200	200	200	200	400	400	350	400	1800	1700	1800	1800	3700	3500	3900	3700
40°—50	250	250	250	250	550	700	450	550	1600	1400	1600	1800	3800	3700	3200	3400
50°—60	230	250	200	250	500	550	400	550	1100	1100	800	1400	4000	4500	4400	4200
60°—70	200	200	200	200	500	500	450	500	1200	1300	1400	1100	3100	3700	3200	2900
70°—80° ю. ш.	240	200	—	200	450	450	—	450	1500	1500	—	1500	2700	3100	—	2400



Таблица 3.6. Глубина (м) расположения нижней границы слоев поверхностной структуры (по средним широтным величинам)

Широты	Поверхностный слой					Переходный слой					Нижний слой				
	Мировой океан	Атлантический океан	Индийский океан	Тихий океан	Мировой океан	Атлантический океан	Индийский океан	Тихий океан	Мировой океан	Атлантический океан	Индийский океан	Тихий океан	Мировой океан	Атлантический океан	Индийский океан
50—60° с. ш.	10	15	—	10	30	40	—	20	200	150	—	250	200	150	—
40—50	20	20	—	20	40	40	—	40	250	250	—	250	250	250	—
30—40	20	20	—	20	45	50	—	40	220	250	—	200	200	250	—
20—30	30	30	—	30	60	80	—	50	190	250	—	150	200	250	—
10—20	30	30	30	30	80	70	80	80	210	250	850	150	200	250	850
0—10° с. ш.	30	10	40	20	75	50	120	70	170	150	250	150	200	150	250
0—10° с. ш.	30	20	40	40	90	70	120	80	190	150	200	200	200	150	200
10—20	30	30	30	40	85	70	100	80	200	150	250	200	200	200	250
20—30	30	40	30	30	65	80	80	50	200	200	200	200	200	200	200
30—40	20	20	20	20	50	50	60	40	200	200	200	200	200	200	200
40—50	30	40	30	30	70	80	80	50	250	250	250	250	250	250	250
50—60	40	40	40	50	85	80	100	60	230	250	200	250	200	250	200
60—70	20	20	20	25	40	40	40	40	200	200	200	200	200	200	200
70—80° ю. ш.	20	20	—	20	40	40	—	40	200	200	—	200	200	200	—

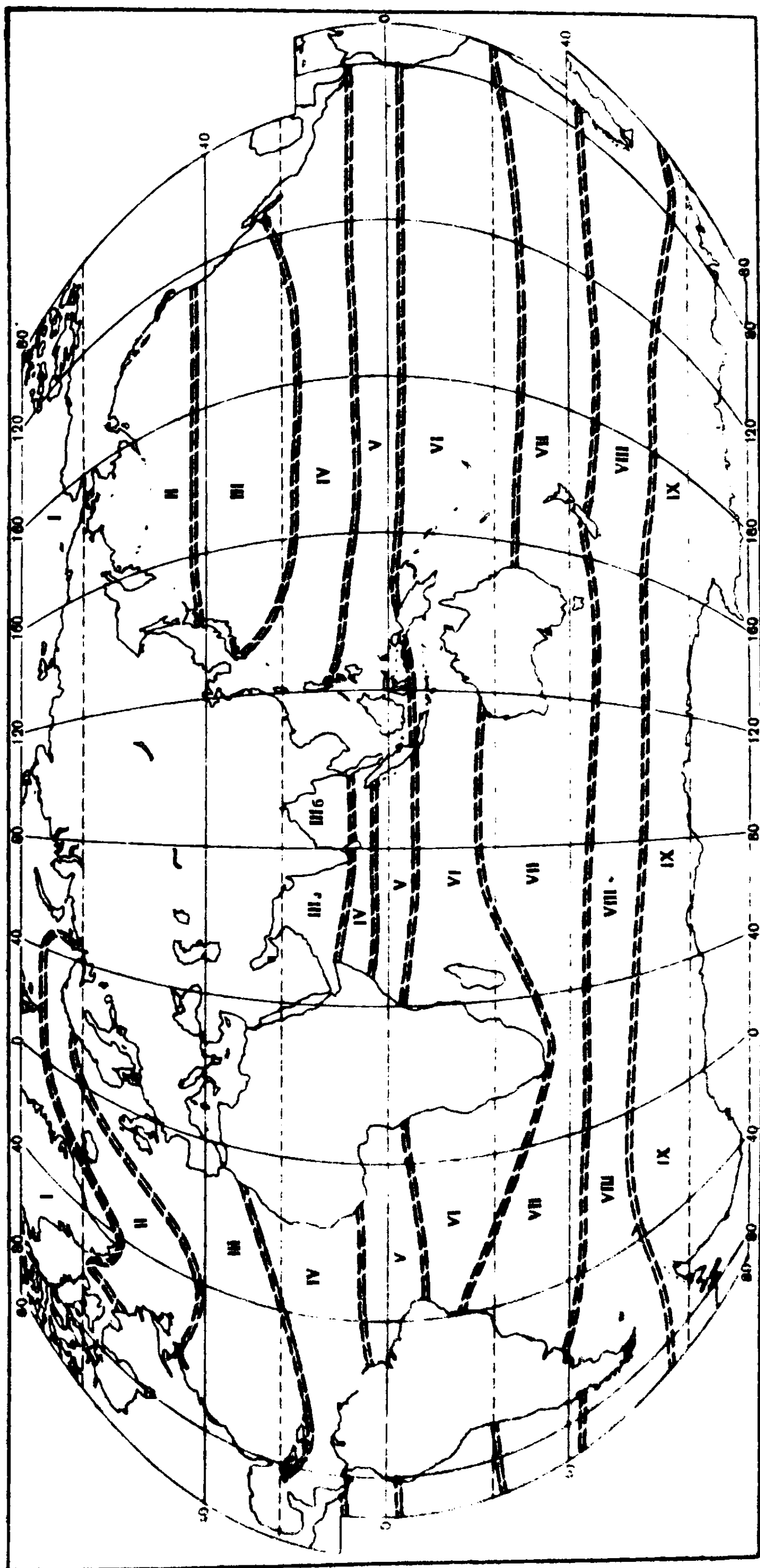


Рис. 3.6. Умноженно-рафические районы  
Обозначены симметрично районы I-IX даны в тексте

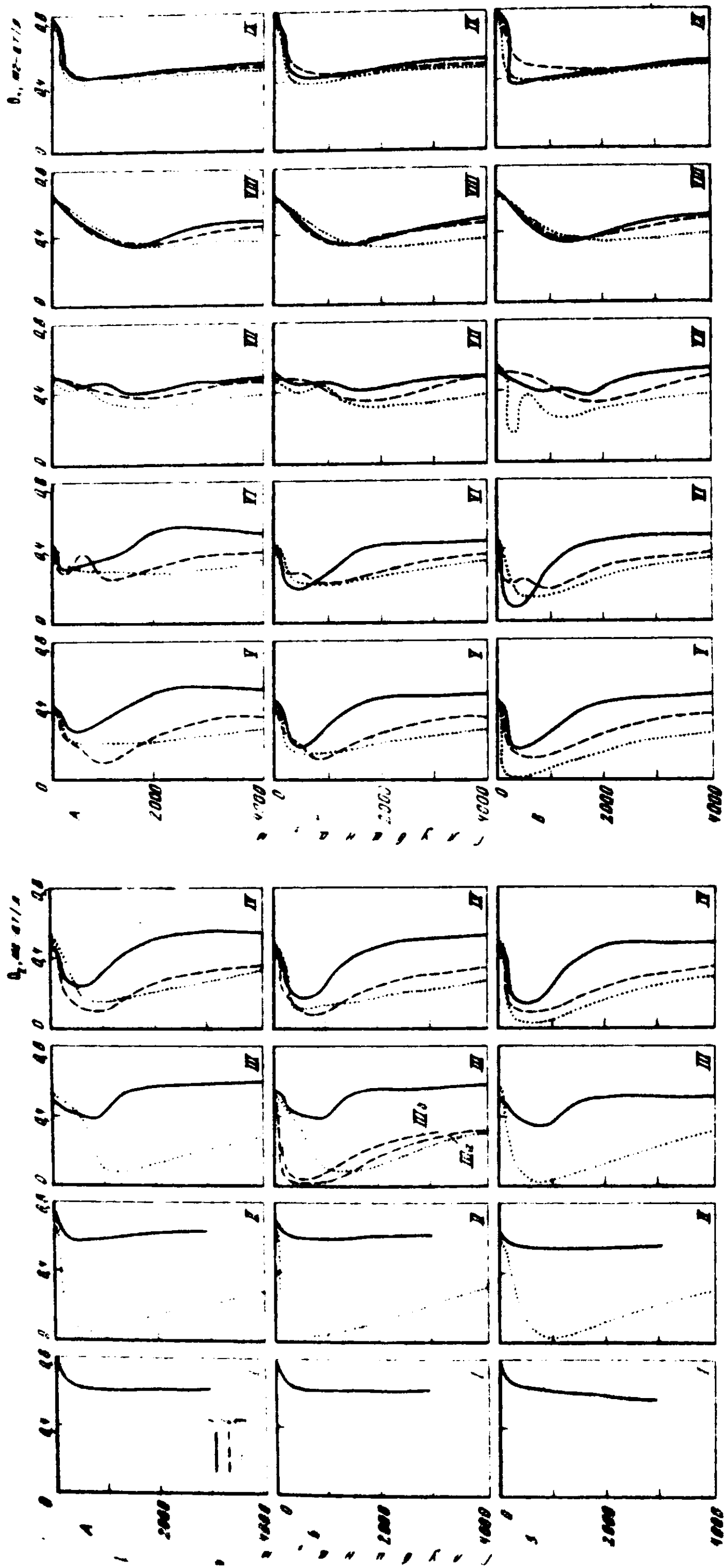


Рис. 3.7. Типовые кривые вертикального распределения кислорода (в мг/л) —  
 А, В — соответственно западная, центральная и восточная части Атлантического, Индийского и Тихого океанов; 1, 2, 3 — соответственно Атлантический, Индийский и Тихий океаны

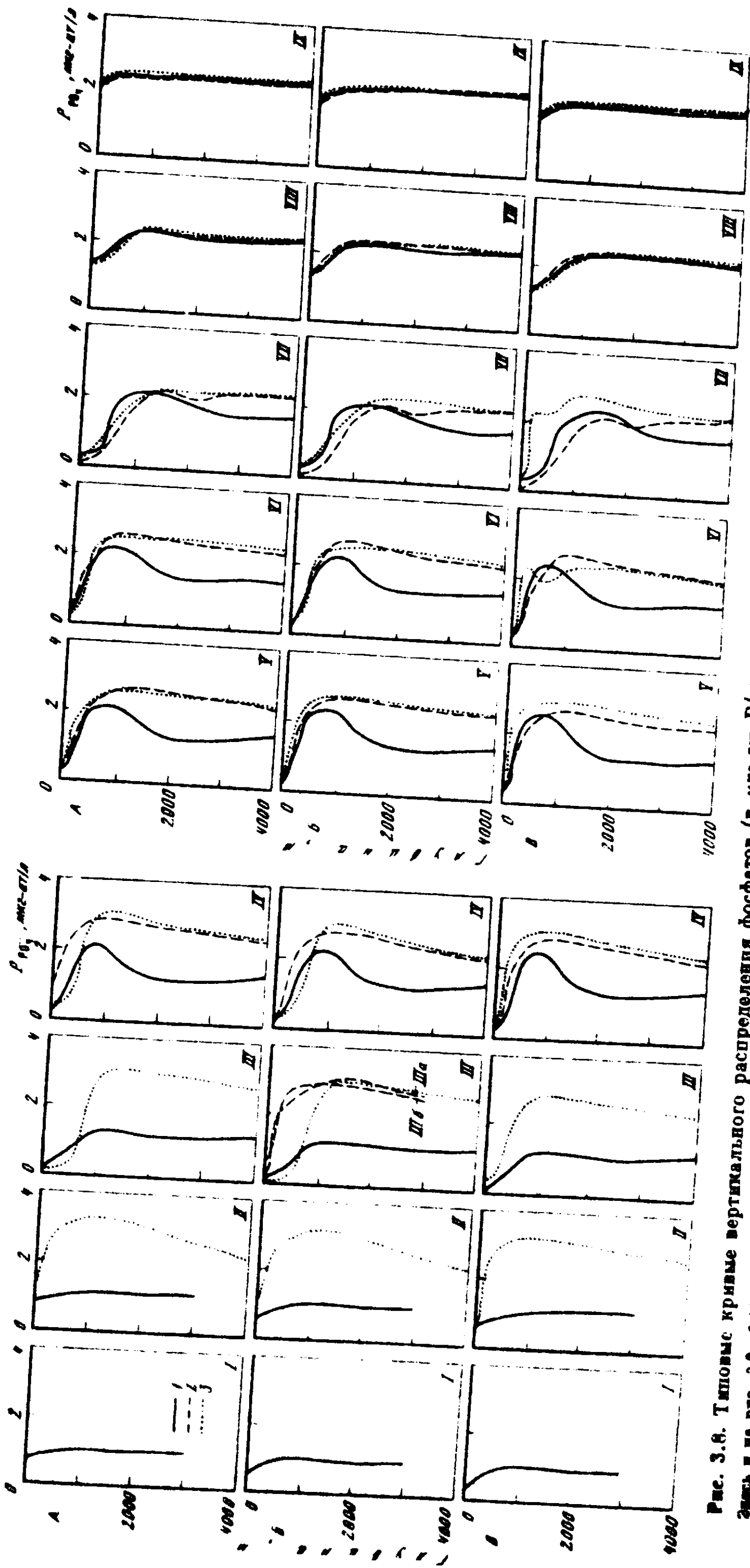


Рис. 3.8. Типовые кривые вертикального распределения фосфатов (в  $\text{мг-кг}$   $P/\text{кг}$ ) донца и на рис. 3.9—3.11 обозначены те же, что и на рис. 3.7

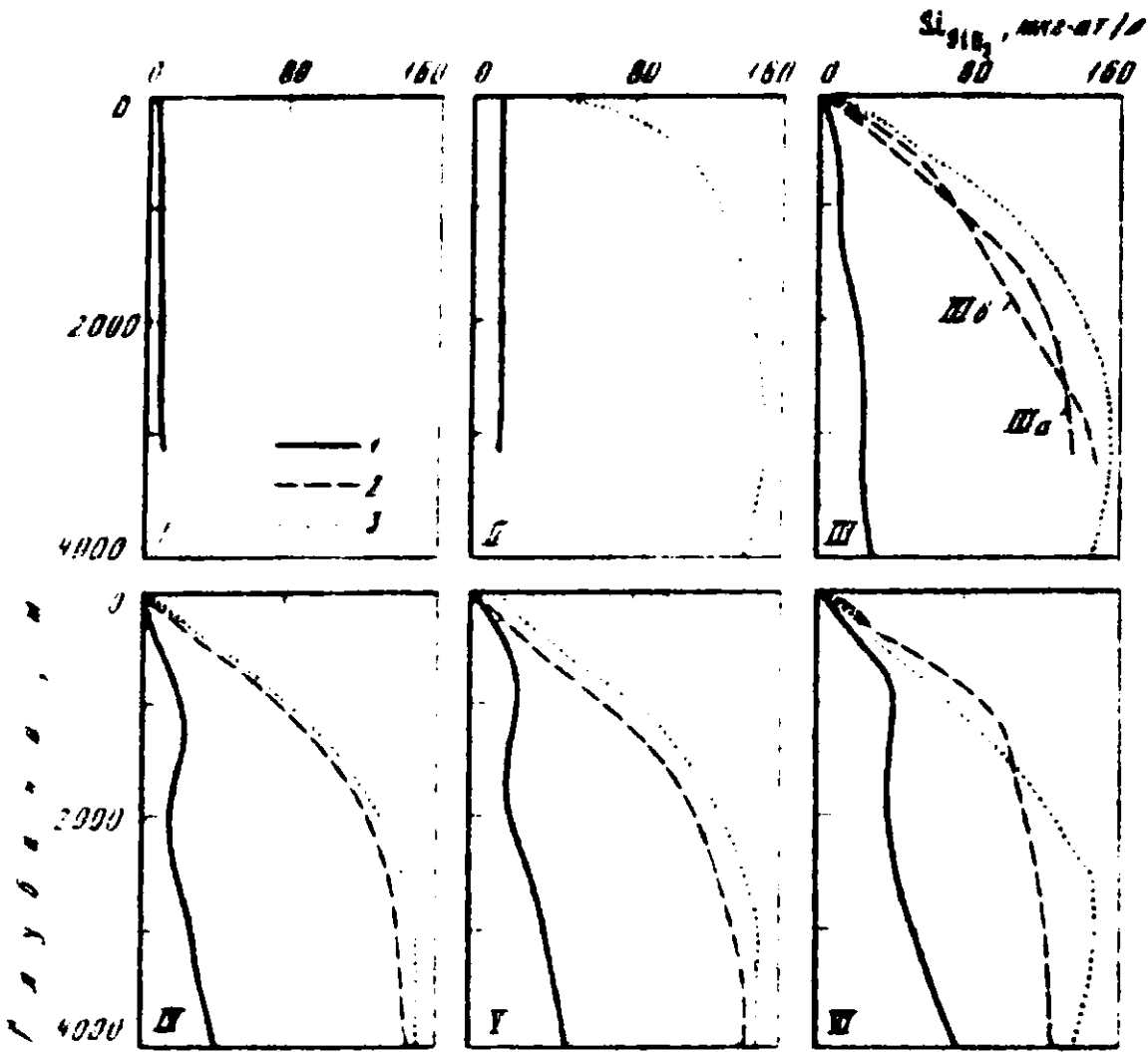


Рис. 3.9. Типовые кривые вертикального распределения кремниевой кислоты (в мкз-ат Si/л)

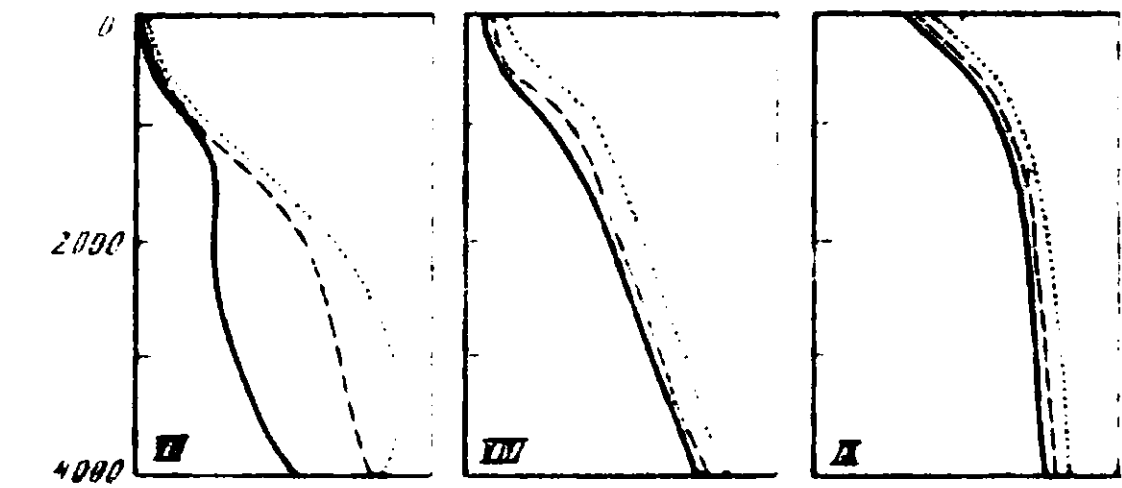
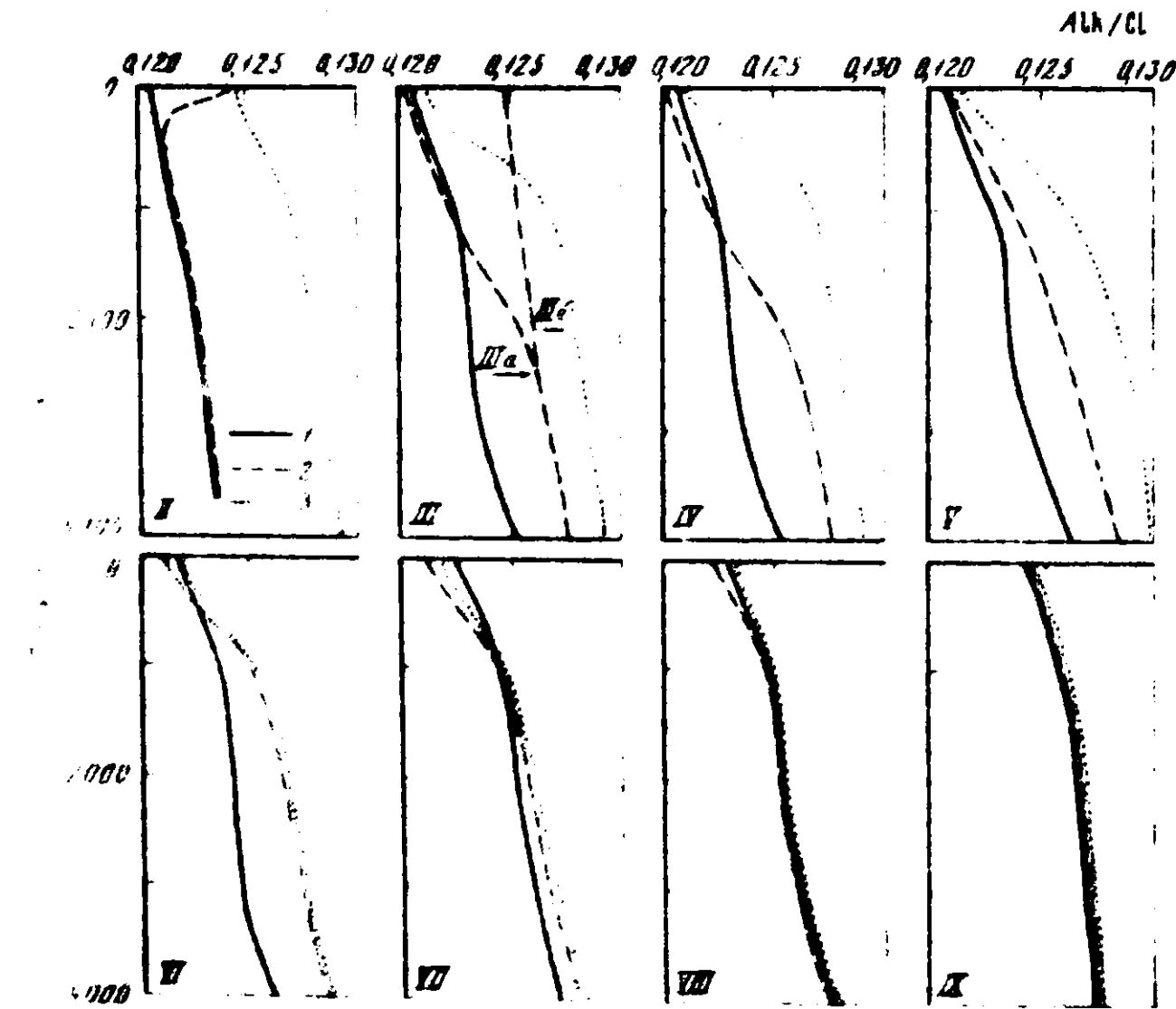


Рис. 3.10. Типовые кривые вертикального распределения Alk/Cl



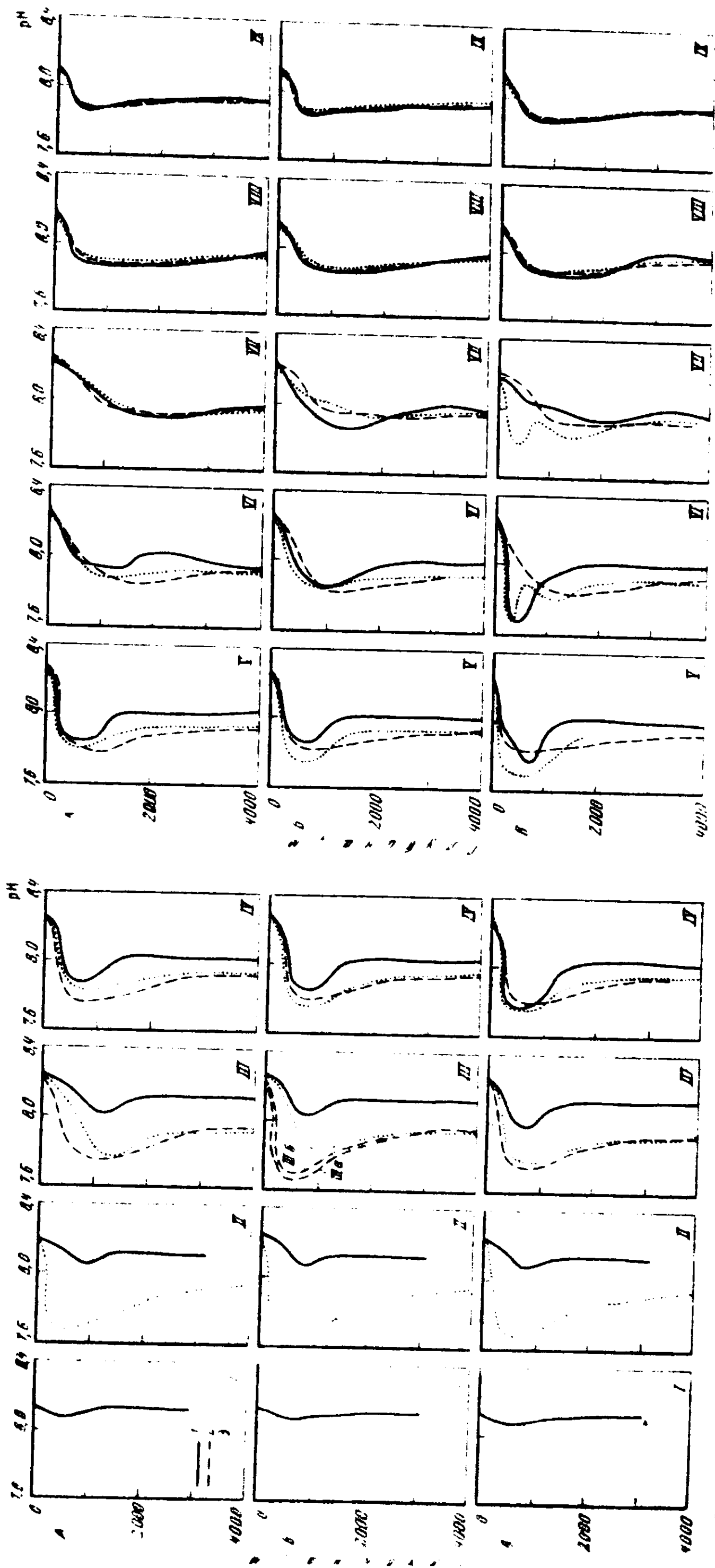


Рис. 3.11. Типовые кривые вертикального распределения pH



ностью и с описанными выше особенностями формирования водных масс целесообразно выделять следующие физико-океанографические районы (рис. 3.6): арктический (*I*), субарктический (*II*), северный субтропический (*III*), северный тропический (*IV*), экваториальный (*V*), южный тропический (*VI*), южный субтропический (*VII*), субарктический (*VIII*) и антарктический (*IX*). Эти обозначения приведены на рис. 3.7—3.11, на которых показаны типовые кривые вертикального распределения химических характеристик в соответствующих районах Мирового океана.

Арктический район занимает почти весь Северный Ледовитый океан, самую северную мелководную часть Берингова моря в Тихом океане и только узкую прибрежную зону вокруг Гренландии в Атлантическом океане шириной примерно 30—60 миль. В Индийском океане он, естественно, отсутствует. Субарктический район занимает северо-западную часть Атлантического океана, северную часть Тихого океана и также отсутствует в Индийском океане. Остальные районы выделяются во всех трех океанах — Тихом, Атлантическом и Индийском.

Ввиду большой протяженности выделенных районов с запада на восток в субтропиках, тропиках и экваториальной области, а также из-за разных направлений поверхностных и подповерхностных течений на противоположных сторонах океанских антициклонических и циклонических макрокруговоротов целесообразно подразделять акватории указанных выше районов на восточную, западную и центральную части (или подрайоны). Этим подрайонам в некоторых случаях можно давать собственные наименования. Так, п-ов Индостан разделяет северный субтропический район Индийского океана на два подрайона — аравийский (*IIIa*) и бенгальский (*IIIб*).

Экваториальный район Тихого океана целесообразно подразделить на восточноэкваториальный, центральноэкваториальный и западноэкваториальный подрайоны. То же самое относится и к субарктическому, тропическому и субтропическому районам Тихого океана.

В заключение отметим главные очаги формирования экстремальных значений растворенного кислорода, двуокиси углерода, фосфатов, нитратов и кремневой кислоты.

Полярные районы всех океанов — это очаги образования и постоянного существования максимальных концентраций растворенного кислорода и относительно низких концентраций двуокиси углерода на всех глубинах от поверхности до дна. Арктический район является очагом формирования минимальных концентраций всех биогенных элементов по сравнению с другими районами океана. Антарктический район в этом отношении для Индийского и Тихого океанов — очаг образования и постоянного существования относительно пониженных концентраций биогенных элементов по сравнению с северными частями этих океанов, в то время как для Атлантического океана антарктический район — это очаг повышенных концентраций биогенных элементов.

Районы циклонических круговоротов, зоны дивергенций океанского масштаба и места поворота от берегов крупных «постоянных» течений (где образуются апвеллинги с мощными восходящими движениями вод) являются в подповерхностном и промежуточном слоях очагами минимальных концентраций кислорода и максимальных концентраций двуокиси углерода, фосфатов, нитратов, кремневой кислоты и других биогенных элементов в неорганической форме. Эти очаги отчетливо видны на рис. 4.9, б, в; 5.1, б — г, ж, з; 7.7, б — г; 7.9, в — д, ж, з; 7.11, б — г.

Более подробно основные черты распределения компонентов карбонатной системы, растворенного кислорода и биогенных элементов в выделенных районах рассматриваются в главах 4, 5 и 7.

## КАРБОНАТНАЯ СИСТЕМА

Одной из наиболее важных и сложных равновесных систем в океане является карбонатная система, включающая двуокись углерода, угольную кислоту и продукты ее диссоциации — ионы  $\text{H}^+$ ,  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{CO}_3^{2-}$ . Сумма  $\text{HCO}_3^- + 2\text{CO}_3^{2-}$  образует карбонатную щелочность морской воды.

Концентрация, точнее активность, водородных ионов (рН) характеризует кислотные условия среды и непосредственно влияет на многие химические процессы в океане, являясь одним из факторов, ответственных за создание обстановки в океане, благоприятной для возникновения и сохранения жизни.

Содержание растворенной  $\text{CO}_2$  в воде океана находится в пределах 0,2—2,5 мг/л, а в среднем близко к 1,5 мг/л (0,75 мл/л) и примерно в 3,6 раза меньше, чем содержание растворенного кислорода. Содержание продуктов диссоциации угольной кислоты при средней величине карбонатной щелочности 2,4 мг-экв/л равно округленно 88 мг/л, а в пересчете на углерод — 17 мгС/л, т. е. примерно в 10 раз больше, чем среднее содержание растворенного органического углерода в водах Атлантического океана.

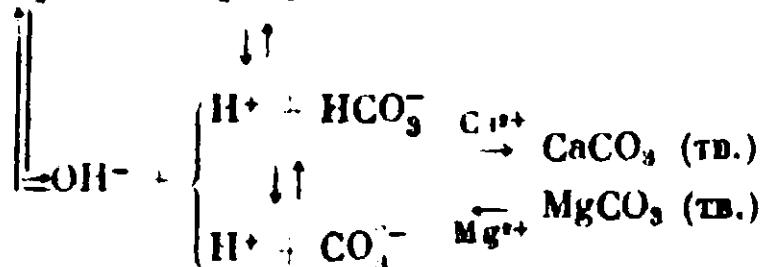
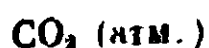
Концентрация водородных ионов (рН) функционально связана с концентрацией  $\text{CO}_2$  в воде и продуктов ее диссоциации. Повышение парциального давления  $\text{CO}_2$  в воде ( $p_{\text{CO}_2}$ ) ведет к понижению рН. Процессом, определяющим увеличение  $p_{\text{CO}_2}$ , является разложение органического вещества, которое приводит к понижению рН и уменьшению содержания кислорода в воде. Фотосинтез вызывает обратную картину — уменьшение парциального давления  $\text{CO}_2$ , увеличение рН, продуцирование и увеличение содержания кислорода.

Карбонатная щелочность океанской воды составляет в среднем 96% от общей щелочности. Остальные 4% приходятся в основном на боратную щелочность. Щелочность океанской воды (Alk) в первом приближении пропорциональна ее солёности и хлорности. По нашим расчетам, отношение средней величины щелочности в Мировом океане к средней величине солёности равно 0,0695 и к среднеокеанской хлорности — 0,125. Оно нарушается следующими процессами: распреснением при атмосферных осадках, речном стоке и таянии льдов; осолопением при испарении воды и образовании льдов; извлечением  $\text{CO}_2$  из воды фитопланктоном и растворением карбонатной взвеси терригенного и органического происхождения.

## 4.1. ТЕОРИЯ КАРБОНАТНОЙ СИСТЕМЫ

Карбонатная система морской воды стабилизируется, с одной стороны, атмосферной двуокисью углерода, а с другой — малорастворимыми карбонатами кальция и магния во взвешях или в донных отложениях. Схематически она может быть представлена рядом взаимосвязанных последовательных

обратимых стадий:



Каждая ступень системы характеризуется определенной константой равновесия.

Путем использования табулированных величин констант можно получить исчерпывающую информацию о концентрации отдельных компонентов карбонатной системы исходя из небольшого числа параметров состояния: температуры, солености, pH и щелочности.

Теория карбонатной системы в ее современном виде обязана главным образом ранним работам К. Буха и сотр. (Buch et al., 1932), который применил принципы химического равновесия и закон действующих масс для описания процессов, протекающих в природных растворах.

К. Бух основывал свои теоретические посылки на следующих определениях термодинамических констант диссоциации  $\text{H}_2\text{CO}_3$ :

$$K_1 = a_{\text{H}^+} a_{\text{HCO}_3^-} / a_{\text{CO}_2} a_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (4.1)$$

$$K_2 = a_{\text{H}^+} a_{\text{CO}_3^{2-}} / a_{\text{HCO}_3^-}, \quad (4.2)$$

где  $a$  — активность молекулярных или ионных соединений. Затем вводятся две следующие константы:

$$K'_1 = a_{\text{H}^+} [\text{HCO}_3^-] / a_{\text{CO}_2} a_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (4.3)$$

$$K'_2 = a_{\text{H}^+} [\text{CO}_3^{2-}] / [\text{HCO}_3^-], \quad (4.4)$$

где квадратными скобками обозначены грамм-ионные концентрации. Отсюда следует, что

$$K_1 = K'_1 \gamma_{\text{HCO}_3^-}$$

и

$$K_2 = K'_2 \gamma_{\text{HCO}_3^-} / \gamma_{\text{CO}_3^{2-}}.$$

Здесь  $\gamma$  — коэффициент активности.

Функции  $K_1$  и  $K_2$ , определяемые уравнениями (4.3) и (4.4), часто называют кажущимися, или концентрационными, константами диссоциации угольной кислоты. По свойствам и определению этих констант их следовало бы считать квазитермодинамическими (Strickland, Parsons, 1960).

Термодинамические константы диссоциации угольной кислоты при 1 атм. по Хорнеду и Дэвису (Хорн, 1972), приведены в табл. 4.1.

Кажущиеся константы  $K_1$  и  $K_2$  зависят от температуры и солености, или хлорности, раствора. Поскольку эти смешанные константы состоят из величин, которые можно непосредственно измерить, они оказываются более удобными для практического применения.

Первое определение  $K'_1$  и  $K'_2$  было выполнено К. Бухом с сотр. в 1932 г. методом последовательных измерений щелочности, pH, парциального давле

Таблица 4.1. Термодинамические константы диссоциации  $\text{H}_2\text{CO}_3$  при 1 атм

$t, ^\circ\text{C}$	$K_1 \cdot 10^9$	$K_2 \cdot 10^{11}$	$t, ^\circ\text{C}$	$K_1 \cdot 10^9$	$K_2 \cdot 10^{11}$
0	2,64	2,36	20	4,16	4,20
5	3,04	2,77	25	4,44	4,69
10	3,44	3,27	30	4,71	5,13
15	3,81	3,71			

ния  $\text{CO}_2$  и суммы всех неорганических соединений углерода в растворах с ионной силой морской воды. В дальнейшем К. Бух неоднократно повторял определения этих констант. Последние результаты его измерений (Buch, 1951) приведены в табл. 4.2.

Д. Лимен (Luman, 1956) выполнил определение кажущихся констант диссоциации угольной кислоты методом последовательного потенциометрического титрования отдельных проб синтетической морской воды с использованием стеклянного электрода (табл. 4.3). Он утверждал, что эта методика дает более точные результаты по сравнению с методом Буха, который требует выполнения трех отдельных анализов, каждого в отдельной порции пробы. Интерпретируя результаты своих экспериментальных исследований, Д. Лимен ввел выражение для первой кажущейся константы диссоциации угольной кислоты:

$$K'_{L1} = K'_1 (p/p_0) (\alpha_0/\alpha_s),$$

где  $p$  и  $p_0$  — давления паров морской и чистой воды, отношение которых дает активность воды в растворе, а  $\alpha_s$  и  $\alpha_0$  — коэффициенты растворимости  $\text{CO}_2$ , или константы закона Генри для морской и чистой воды (отношение этих величин дает коэффициент активности  $\text{CO}_2$  в морской воде);  $K'_1$  — первая кон-

Таблица 4.2. Концентрационные константы диссоциации угольной кислоты в морской воде по Буху (Buch, 1951)

Cl, ‰	Температура, °C								
	0	4	8	12	16	20	24	28	30

$$K'_1 = n \cdot 10^9$$

16	0,59	0,66	0,72	0,78	0,84	0,91	0,96	1,01	1,03
17	0,60	0,67	0,73	0,79	0,86	0,92	0,98	1,02	1,05
18	0,61	0,68	0,74	0,81	0,87	0,93	0,99	1,04	1,06
19	0,62	0,69	0,76	0,82	0,88	0,95	1,01	1,06	1,08
20	0,63	0,70	0,77	0,83	0,90	0,97	1,03	1,07	1,10
21	0,64	0,71	0,78	0,84	0,91	0,98	1,04	1,09	1,12

$$K'_2 = n \cdot 10^9$$

16	0,46	0,53	0,60	0,67	0,74	0,81	0,88	0,96	0,99
17	0,48	0,55	0,63	0,71	0,78	0,86	0,93	1,01	1,05
18	0,51	0,59	0,67	0,75	0,83	0,91	0,99	1,07	1,11
19	0,54	0,62	0,71	0,79	0,88	0,96	1,05	1,14	1,18
20	0,57	0,66	0,75	0,84	0,93	1,02	1,12	1,21	1,26
21	0,60	0,69	0,79	0,89	0,98	1,08	1,18	1,28	1,33

Таблица 4.3. Концентрационные константы диссоциации угольной кислоты в морской воде по Лимену (Lyman, 1956)

Cl, ‰	Температура, °C						
	0	5	10	15	20	25	30
$K'_1 = n \cdot 10^3$							
16	0,661	0,725	0,776	0,851	0,891	0,933	0,977
17	0,676	0,741	0,794	0,871	0,912	0,955	1,000
18	0,692	0,759	0,813	0,871	0,933	0,977	1,020
19	0,709	0,776	0,832	0,891	0,955	1,000	1,050
20	0,725	0,794	0,851	0,912	0,977	1,020	1,070
21	0,741	0,813	0,871	0,933	1,000	1,050	1,100
$K'_2 = n \cdot 10^3$							
16	0,347	0,398	0,447	0,513	0,589	0,676	0,794
17	0,363	0,417	0,479	0,537	0,617	0,709	0,832
18	0,380	0,437	0,501	0,562	0,646	0,759	0,871
19	0,393	0,457	0,52	0,599	0,676	0,734	0,955
20	0,417	0,479	0,549	0,617	0,709	0,832	0,977
21	0,437	0,501	0,562	0,646	0,741	0,871	1,050

станта по Буху [см. уравнение (4.1)]. Уравнение основано на предположении, что

$c_{H_2CO_3} = c_{CO_2} \cdot \gamma_{CO_2} = a_{CO_2}$

Выражения для второй константы,  $K'_2$ , по Буху и Лимену идентичны. Выражение для  $K'_1$ , по Лимену, имеет вид

$K'_{L1} = a_{H^+} \cdot c_{HCO_3^-} / c_{H_2CO_3}$

где  $c$  — концентрации.

В последние годы были опубликованы еще две системы констант диссоциации угольной кислоты в морской воде, экспериментально определенных методами, близкими к методике Лимена: Ханссона (Hansson, 1973) и Меербаха и др. (Mehrbach et al., 1973).

Величины констант И. Ханссона в общем согласуются с данными Буха и Лимена. Значения  $K'_{H_2}$  меньше, чем  $K'_{L2}$ , разница для солености 35‰ составляет 1% при 20° С и 12% при 5° С.

Значения  $K'_1$  по Меербаху и др. в среднем на 6,7% ниже, чем у Буха, меньше величин Лимена при низкой температуре и больше — при высокой (в среднем на 4,6%) и превышают величины Ханссона на 3,0—3,5%. Величины  $K'_1$  по Меербаху и др. во всех случаях меньше, чем у других авторов: значения  $K'_1$  у Буха выше на 26%, у Ханссона — на 3,4%, у Лимена — на 3,2% при 25° С и на 13,4% при 35° С.

По мнению К. Меербаха и сотр. (Mehrbach et al., 1973), значительная доля расхождений в величинах констант может быть вызвана различием используемых шкал рН. Например, если не откорректировать эти данные на приведение к шкале, используемой Лименом, то разница составит 4,5% для  $K'_1$  и 18% для  $K'_2$ . Использование «идентичных» каломельных электродов может дать разницу намеренных величин рН 0,011 ед., а это эквивалентно погрешности 2,6% для  $K'_1$  и  $K'_2$ .

И. Ханссон (Hansson, 1973) показал, что константа ионизации воды в морской воде в 4 раза больше, чем в растворах NaCl. На этом основании К. Меербах и сотр. считают, что величины К. Буха для  $K_2$  при 35‰ и 20° С завышены на 4,5%, поскольку К. Бух рассчитывал вклад  $\text{OH}^-$ -ионов в общую щелочность из констант ионизации воды в растворах хлористого натрия. Химический состав растворов, используемых для экспериментов, вероятно, играет заметную роль, если учесть большее содержание фторидов и сульфатов в натуральной воде океана по сравнению с синтетической.

Таким образом, многие несоответствия между результатами исследований разных авторов связаны с причинами методического характера. В настоящее время не ясно, которой из четырех систем констант диссоциации  $\text{H}_2\text{CO}_3$  следует отдать предпочтение. Уточнение величин констант и создание надежной общепринятой системы является, по-видимому, делом ближайшего будущего.

Следует учесть, что с использованием констант Буха и Лимена уже накоплен большой фактический материал, характеризующий элементы карбонатной системы в океане.

Наложение гидростатического давления благоприятствует смещению равновесия химической системы в сторону образования веществ, имеющих меньший объем; при этом изменение константы равновесия описывается уравнением (Хорн, 1972)

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial P}\right)_{c, T} = -\frac{\Delta V^0}{RT},$$

где  $\Delta V^0$  — изменение парциального молярного объема. Для равновесий, в которых участвуют гидрокарбонатные и карбонатные ионы,  $\Delta V^0$  составляет соответственно  $-24,5$  и  $-25,6$  см<sup>3</sup>/моль. Сдвиг химических равновесий под действием давления происходит в направлении образования форм с более высоким зарядом, поэтому при повышении давления равновесие карбонатной системы смещается вправо. Следовательно, диссоциация угольной кислоты будет усиливаться, а константы диссоциации — увеличиваться. Сдвиг карбонатных, боратного и ряда других равновесий с увеличением давления имеет следствием возрастание концентрации водородных ионов (или уменьшение величин pH раствора).

Первоначально поправки pH и констант диссоциации угольной кислоты на давление в морской воде были рассчитаны К. Бухом и С. Гриппенбергом (Buch, Grippenbergh, 1932a) на основании термодинамических представлений. Эти данные для pH вошли в «Океанологические таблицы» Н. Зубова, а для  $K_1$  и  $K_2$  Х. Свердрупом и сотр. (Sverdrup et al., 1942) были предложены следующие математические выражения:

$$pK_1 = -0,48 \cdot 10^{-4} \Delta z, \quad pK_2 = -0,18 \cdot 10^{-4} \Delta z,$$

где  $\Delta z$  — глубина горизонта наблюдений (м).

В дальнейшем экспериментальными методами неоднократно определялись коэффициенты давления для констант диссоциации угольной кислоты при 22° С и ниже 10° С (Disteche, Disteche, 1967; Culberson et al., 1967; Culberson, Rytkowski, 1968). По данным последних авторов, первая константа подвержена влиянию давления в большей степени, чем вторая.

Результаты измерений pH морской воды при высоких давлениях, выполненных К. Кальберсоном и Р. Питковичем (Culberson, Rytkowski, 1968), свидетельствуют о том, что в условиях океана поправка pH на гидростатическое давление может достигать значительных величин (табл. 4.4).

Подробный обзор всех аспектов карбонатной системы при высоких давлениях в океане был сделан Р. Питковичем (Rytkowski, 1968).



Таблица 4.4. Изменение величин pH морской воды с увеличением давления при 5 и 0° С (Culbergson, Rytkowicz, 1966)

P, атм	pH при 1 атм и 5° С					pH при 1 атм и 0° С				
	7,6	7,8	8,0	8,2	8,4	7,6	7,8	8,0	8,2	8,4
250	−0,107	−0,102	−0,098	−0,096	−0,094	−0,112	−0,107	−0,103	−0,100	−0,098
500	−0,212	−0,203	−0,197	−0,192	−0,189	−0,222	−0,213	−0,205	−0,200	−0,196
750	−0,316	−0,304	−0,294	−0,288	−0,283	−0,330	−0,318	−0,308	−0,300	−0,294
1000	−0,417	−0,402	−0,391	−0,383	−0,376	−0,437	−0,422	−0,409	−0,399	−0,391

Выше было показано, что в карбонатную систему входят четыре компонента, которые при данной температуре, солености и давлении находятся в равновесии. Одновременное аналитическое определение их без нарушения равновесия практически невозможно. Для определения концентраций этих компонентов прибегают к совместному решению уравнений, характеризующих карбонатную систему (Алекин, 1966).

Из уравнения (4.4) и уравнения для карбонатной щелочности

$$Alk_K = [HCO_3^-] - 2[CO_3^{2-}]$$

можно получить выражение для концентраций гидрокарбонатных и карбонатных ионов через аналитически определяемые величины  $Alk_K$ ,  $a_{H^+}$  и  $K_2'$ :

$$[HCO_3^-] = \frac{Alk_K \cdot 10^{-3}}{1 - 2K_2'/a_{H^+}}, \tag{4.5}$$

$$[CO_3^{2-}] = \frac{Alk_K \cdot 10^{-3}}{2 - a_{H^+} \cdot K_2'}. \tag{4.6}$$

Следует отметить, что концентрации  $[HCO_3^-]$  и  $[CO_3^{2-}]$  в этих уравнениях являются суммарными, включающими в себя и концентрации ионных пар этих ионов с катионами, поскольку экспериментально определенные значения  $K_1'$  и  $K_2'$  выражены через концентрационные члены.

Для океанской воды, многокомпонентного раствора электролитов средней концентрации, характерна высокая ионная сила, которая как функция хлорности может быть выражена следующим уравнением (Алекин, 1970):

$$\mu = 0,0147 + 0,03592 \cdot Cl^{\text{‰}}_{\infty} + 0,000068 \cdot (Cl^{\text{‰}}_{\infty})^2,$$

поэтому коэффициенты активности гидрокарбонатных и карбонатных ионов с увеличением хлорности быстро уменьшаются (табл. 4.5).

Таблица 4.5. Коэффициенты активности  $\gamma$  ионов  $HCO_3^-$  и  $CO_3^{2-}$  в морской воде (Алекин, 1970), вычисленные по константам диссоциации угольной кислоты при различных значениях хлорности (Buch, 1951)

Ион	Хлорность, ‰					
	2	6	10	14	18	20
$HCO_3^-$	0,833	0,647	0,519	0,460	0,428	0,412
$CO_3^{2-}$	0,292	0,085	0,042	0,027	0,020	0,017

Подстановка  $[\text{HCO}_3^-]$  из уравнения (4.5) в уравнение (4.3) с учетом  $\gamma_{\text{CO}_2}$  дает

$$[\text{CO}_2] = \frac{\text{Alk}_K a_{\text{H}^+}}{K'_1 (a_0/a_S) (1 + 2K'_2/a_{\text{H}^+}) a_{\text{H}_2\text{O}}},$$

(4.7)

а относительно первой константы Лимена уравнение для расчета концентрации  $\text{CO}_2$  примет вид

$$[\text{CO}_2] = \frac{\text{Alk}_K a_{\text{H}^+}}{K'_{L1} (1 + 2K'_2/a_{\text{H}^+})}.$$

Активность воды зависит от солености и связана с хлорностью следующим уравнением (Harvey, 1955):

$$a_{\text{H}_2\text{O}} = 1 - 9,69 \cdot 10^{-4} \cdot \text{Cl}^{\text{‰}}.$$

Парциальное давление  $\text{CO}_2$  в воде связано с концентрацией уравнением  $[\text{CO}_2] = p_{\text{CO}_2} a_S$ .

(4.8)

Из уравнений (4.7) и (4.8) получается выражение для расчета  $p_{\text{CO}_2}$  (атм):

$$p_{\text{CO}_2} = \frac{\text{Alk}_K \cdot 10^{-3} a_{\text{H}^+}}{K'_1 a_0 (1 + 2K'_2/a_{\text{H}^+}) a_{\text{H}_2\text{O}}},$$

(4.9)

которое относительно первой константы Лимена приобретает вид

$$p_{\text{CO}_2} = \frac{\text{Alk}_K \cdot 10^{-3} a_{\text{H}^+}}{K'_{L1} a_S (1 + 2K'_2/a_{\text{H}^+})}.$$

(4.10)

Измерения растворимости  $\text{CO}_2$  в натуральной морской воде при различных температурах и соленостях были недавно выполнены Д. Мюрреем и Д. Райли (Murray, Riley, 1971) (табл. 4.6.).

Таблица 4.6. Растворимость  $\text{CO}_2$  в чистой и в морской воде при различных температурах и давлении  $\text{CO}_2$  1 атм (Murray, Riley, 1971)

t, °C	Растворимость ( $\mu \cdot 10^{-4}$ моль/л) при хлорности, ‰						
	0	15	16	17	18	19	20
−1		697,7	691,4	685,2	678,4	671,6	664,8
0	770,9	670,4	664,2	658,1	651,5	644,9	638,3
2	713,1	620,1	614,9	608,8	603,3	596,5	590,7
4	661,1	575,8	570,5	565,3	559,4	553,7	547,9
6	614,4	535,8	530,8	526,0	520,6	515,2	509,7
8	571,9	500,4	495,8	491,3	486,2	481,2	476,1
10	534,7	468,0	463,7	459,5	458,4	449,6	444,7
12	499,1	437,1	433,2	429,4	424,9	420,5	416,1
14	467,4	409,1	405,5	401,9	397,8	393,7	389,6
16	440,0	384,9	381,5	378,3	374,4	370,6	366,7
18	412,7	363,7	359,5	356,5	353,8	350,3	346,7
20	388,7	344,1	341,2	338,4	335,0	331,7	328,1
22	366,8	325,0	322,3	319,5	316,5	313,4	310,3
24	347,1	307,5	305,0	302,6	299,7	296,8	293,8
26	328,4	291,1	288,8	286,6	283,8	281,1	278,4
28	312,8	277,1	275,0	271,3	270,5	267,9	265,8
30	297,9	263,9	261,7	259,8	257,4	255,1	252,7
32	284,4	251,4	249,7	248,0	245,8	243,6	241,5

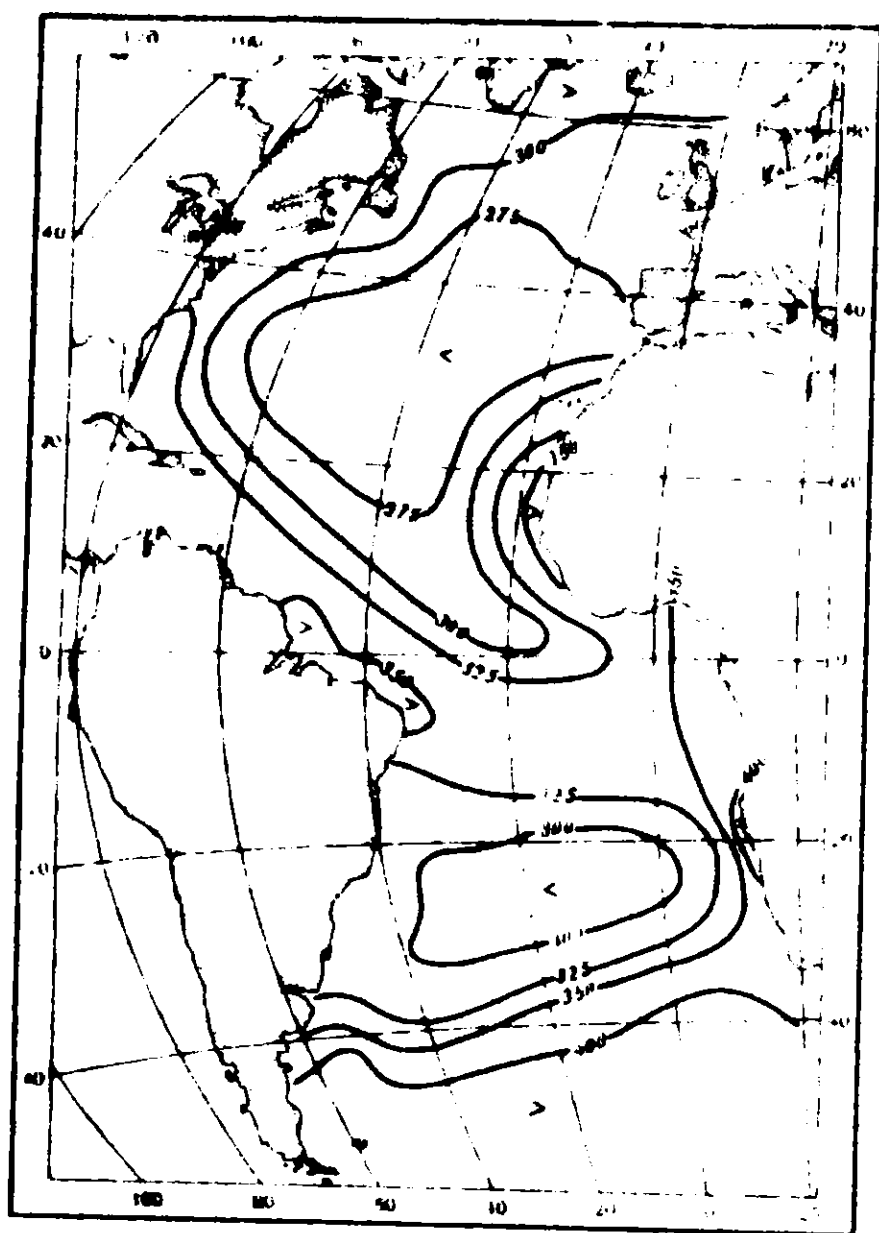


Рис. 4.1. Распределение парциального давления двуоксида углерода (в  $10^{-6}$  атм) на поверхности Атлантического океана

существенные различия. По мнению К. Спенсера (Spencer, 1965), причинами этого являются: малая скорость реакции гидратации  $\text{CO}_2$ , обуславливающая неравновесное состояние системы в водной массе, затем — присутствие в морской воде органических, например карбаминных, комплексов с  $\text{CO}_2$  и, наконец, неточности в термодинамическом обосновании карбонатной системы.

Тем не менее подстановка констант Д. Лимена непосредственно в уравнение (4.9) дает результаты, вполне удовлетворительно согласующиеся с инструментальными измерениями (Ляхин, 1971а).

Полученное с помощью такого расчета распределение величин  $p_{\text{CO}_2}$  на поверхности Атлантического океана (рис. 4.1) вполне удовлетворительно согласуется с результатами инструментальных измерений Ч. Килинга (Keeling, 1968). Различия касаются главным образом субантарктического района. По данным Ч. Килинга, поверхностная вода в этом районе слегка недо-насыщена  $\text{CO}_2$  или близка к равновесию с атмосферой. На самом же деле субантарктические и антарктические воды на поверхности в течение года характеризуются низкими величинами  $p\text{H}$  (Богоявленский, 1969), как правило, не превышающими 8,10 и нередко достигающими 8,05 и 8,00. Это является показателем высокого парциального давления  $\text{CO}_2$  в воде, заметно превышающего  $p_{\text{CO}_2}$  в приводном слое атмосферы. Распределение  $p_{\text{CO}_2}$  в поверхностной воде Тихого океана было подробно рассмотрено В. Н. Иваненковым (1966).

Парциальное давление  $\text{CO}_2$  на поверхности океана меняется в широких пределах: от 250 до 400 и более м.д. (ppm). Величина  $p_{\text{CO}_2}$  зависит от температуры воды, интенсивности фотосинтеза, скорости обмена с атмосферой и от особенностей циркуляции вод в поверхностном слое. В районах интенсив-

По сравнению с величинами, приведенными в табл. 4.6, данные К. Буха (Алекин, 1966), основанные на выполненных Бором измерениях растворимости  $\text{CO}_2$  в растворах  $\text{NaCl}$ , завышены на 2,0—2,7% в интервале температур 16—30°С; при температурах ниже 16°С разница уменьшается, и при 0°С она не превышает 0,5%.

Поскольку  $p_{\text{CO}_2}$  морской воды зависит от  $p\text{H}$  и карбонатной щелочности, его расчет по уравнениям (4.9) и (4.10) требует высокой точности в измерении этих величин. Погрешность определения  $\text{Alk}$  методом объемного титрования составляет 0,2—0,3%. Ошибка 0,03 ед.  $p\text{H}$  при визуальном колориметрировании обуславливает погрешность расчетной величины  $p_{\text{CO}_2}$  до 10—15% (Богоявленский, 1973). При определении  $p\text{H}$  электрометрическим методом можно уменьшить погрешность до 0,01 ед.  $p\text{H}$ , в этом случае ошибка в расчете  $p_{\text{CO}_2}$  уменьшится до 3%.

Между вычисленными и наблюдаемыми (с помощью ИК-газоанализатора) значениями  $p_{\text{CO}_2}$  в морской воде, как правило, наблюдаются су-

ного перемешивания в тропических и умеренных широтах  $p_{CO_2}$  повышается не только в результате выноса промежуточных вод, но также быстрого прогрева вод, когда они достигают более теплого пограничного слоя. Несмотря на интенсивный фотосинтез в апвеллингах, значительные количества двуокиси углерода переходят в атмосферу. В поверхностных водах субтропических круговоротов  $p_{CO_2}$  обычно ниже равновесного с атмосферой.

Оценка  $p_{CO_2}$  в глубинных водах океана по уравнению (4.9) или (4.10) требует введения поправок на давление для  $pH$ ,  $K_1'$ ,  $K_2'$  и общей щелочности. Последняя, выраженная в единицах объемной концентрации, меняется пропорционально увеличению плотности воды с давлением. Отношение плотности морской воды на глубинах к плотности при атмосферном давлении (Buch, Gripenberg, 1932) приведено ниже:

Глубина, м	2200	4700	7300	9800
$\sigma_t/\sigma_1$	1,010	1,020	1,030	1,040

Вертикальное распределение  $p_{CO_2}$  по глубинам в океане, как правило, противоположно распределению величин  $pH$ . Максимальные значения  $p_{CO_2}$  по вертикали наблюдаются в слое кислородного минимума, где интенсивное разложение и окисление органического вещества сопровождаются выделением в раствор эквивалентного количества  $CO_2$ , что, естественно, сопровождается понижением  $pH$  воды. Так, парциальное давление  $CO_2$  в крайней восточной части Тихого океана, в зоне североэкваториальной дивергенции, на глубинах 200—1000 м превышает 1200 млн. долей ( $pH < 7,7$ ). Особенности изменчивости  $p_{CO_2}$  (без учета давления) в различных водных массах Тихого океана подробно рассматриваются В. Н. Иваненковым (1966).

Основным фактором, от которого зависит состояние карбонатного равновесия, служит двуокись углерода, концентрация которой в океане подвержена заметным колебаниям. С удалением  $CO_2$  из воды, например при фотосинтезе, растет величина  $pH$ , увеличивается концентрация карбонатных и уменьшается концентрация гидрокарбонатных ионов. Добавление  $CO_2$  в морскую воду, например при окислении органического вещества, ведет к падению  $pH$ , уменьшению концентрации карбонатных и увеличению концентрации гидрокарбонатных ионов. Нагревание морской воды способствует сдвигу карбонатного равновесия в правую сторону, отчего доля карбонатных ионов возрастает за счет гидрокарбонатных. Тем не менее при всех характерных для океана условиях большая часть неорганического углерода приходится на долю  $HCO_3^-$ -ионов (табл. 4.7).

Таблица 4.7. Соотношение молярных концентраций компонентов карбонатной системы в океанской воде (в % от общей суммы) при температуре 0 и 20 °C и разных pH (Алексин, 1970)

t, °C	Компоненты	pH					
		7,4	7,6	7,8	8,0	8,2	8,4
0	$CO_2 + H_2CO_3$	5,1	3,3	1,9	1,3	0,8	0,5
	$HCO_3^-$	93,5	94,6	94,8	93,5	91,2	87,5
	$CO_3^{2-}$	1,4	2,1	3,3	5,2	8,0	12,0
20	$CO_2 + H_2CO_3$	3,6	2,2	1,3	0,9	0,5	0,3
	$HCO_3^-$	94,1	94,3	93,0	90,3	86,1	80,0
	$CO_3^{2-}$	2,3	3,5	5,7	8,8	13,4	19,7

Примечание.  $S = 15‰$ ;  $Alk = 2,4$  мэкв/л;  $K_1'$  и  $K_2'$  — по Буху (Buch, 1931).

Общее содержание компонентов карбонатной системы ( $\Sigma\text{CO}_2$ ) выражается в виде их суммы в молях:

$$\Sigma\text{CO}_2 = [\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}].$$

Для океанской воды при  $p_{\text{CO}_2} = (270 \div 320) \cdot 10^{-6}$  атм и температурах 8—12° С зависимость между  $\Sigma\text{CO}_2$  и хлорностью воды может быть приближенно выражена соотношением

$$\Sigma\text{CO}_2 = 0,108 \cdot \text{Cl}^\circ/\text{‰} (\pm 1,5\%) \text{ ммоль}.$$

Парциальное давление  $\text{CO}_2$  в морской воде является очень чувствительной функцией pH, поэтому ошибка в измерении или интерпретации последнего может внести существенные искажения в вычисленную величину  $p_{\text{CO}_2}$ . По мнению К. Спенсера (Spenser, 1965),  $\Sigma\text{CO}_2$  системы в меньшей степени зависит от pH и может оказаться более предпочтительным исходным параметром. Если измерить  $\Sigma\text{CO}_2$  и  $p_{\text{CO}_2}$  (ИК-газоанализатором) в пробе морской воды, то все остальные компоненты карбонатного равновесия можно рассчитать, используя следующую систему уравнений (Алекин, 1970; Li et al., 1969):

$$a_{\text{H}^+} = a_{\text{S}p_{\text{CO}_2}} K_1' (1 + a_{\text{H}^+}/K_1' + K_2'/a_{\text{H}^+}) / \Sigma\text{CO}_2,$$

$$\text{Alk}_K = \Sigma\text{CO}_2 (1 + 2K_2'/a_{\text{H}^+}) - (1 + a_{\text{H}^+}/K_1' + K_2'/a_{\text{H}^+}),$$

$$[\text{HCO}_3^-] = \Sigma\text{CO}_2 / (1 + a_{\text{H}^+}/K_1' + K_2'/a_{\text{H}^+}),$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = K_2' \Sigma\text{CO}_2 / a_{\text{H}^+} (1 + a_{\text{H}^+}/K_1' + K_2'/a_{\text{H}^+}).$$

## 4.2. ЩЕЛОЧНОСТЬ МОРСКОЙ ВОДЫ

К морской воде мало применимо классическое определение щелочного резерва как избытка сильных оснований над сильными кислотами. В свете протонной теории сопряженных кислот и оснований Лаури—Бренстеда основанием считается любое вещество, способное присоединять протон. Таким образом, щелочность является результатом преобладания «основной эффективности» над «кислотной» и представляет собой свойство воды, зависящее от присутствия в ней анионов слабых кислот, которые при титровании сильной кислотой выступают акцепторами протонов.

Данное определение является в настоящее время общепринятым (Skirrow, 1965; Алекин, 1966; Бруевич, 1973). Под общей щелочностью морской воды понимается количество миллиграмм-эквивалентов сильной кислоты, необходимое для нейтрализации 1 л воды до pH 5,5—5,7, причем добавляемая кислота расходуется главным образом на перевод карбонатов, бикарбонатов, боратных, силикатных, фосфатных и других подобных ионов в форму недиссоциированных слабых кислот.

Схематически общая щелочность морской воды (Alk) может быть выражена в следующем виде:

$$\text{Alk (мг-экв/л)} = c_{\text{HCO}_3^-} + 2c_{\text{CO}_3^{2-}} + c_{\text{H}_2\text{BO}_3^-} + c_{\text{H}_2\text{SiO}_4^-} + c_{\text{X}} + (c_{\text{OH}^-} - c_{\text{H}^+}),$$

где  $c$  — концентрация ионов в г-ион/л;  $c_{\text{X}}$  — концентрация анионов других слабых кислот (фосфорной, кремниевой и др.), присутствующих в малых количествах;  $c_{\text{H}_2\text{SiO}_4^-}$  необходимо учитывать в некоторых морях с затрудненным водообменом при наличии анаэробных условий. Разность  $c_{\text{OH}^-} - c_{\text{H}^+}$  при pH 5,5—8,5 не превышает  $\pm 0,003$  мг-экв/л; такой ошибкой можно в большинстве случаев пренебречь. Обобщенная формула для аэробных условий приобретает вид

$$\text{Alk} = \text{Alk}_K + \text{Alk}_B + \text{Alk}_T.$$

где члены обозначают соответственно щелочность карбонатную, боратную и других слабых кислот.

Боратная щелочность вычисляется по Х. Харвею (Harvey, 1955):

$$\text{Alk}_b = \frac{2,2 \cdot 10^{-6} \cdot \text{Cl}^{\text{‰}}}{a_{\text{H}^+} (K'_b + 1)},$$

где в числителе — суммарная концентрация неорганического бора в морской воде (Buch, 1951);  $K'_b$  — первая концентрационная константа диссоциации борной кислоты в морской воде, определена К. Бухом в 1951 г. (Алекин, 1966);  $\text{H}^+$  — активность водородных ионов.

В условиях океана боратная щелочность по величине меняется в сравнительно узких пределах. Так, в поверхностной воде океана ( $25^\circ \text{C}$ ;  $\text{pH}$  8,2;  $\text{Cl} = 19,0\text{‰}$ ;  $\text{Alk} = 2,347$  мг-экв/л) боратная щелочность составляет 0,10 мг-экв/л, а в холодной придонной воде ( $2^\circ \text{C}$ ;  $\text{pH}$  7,70;  $\text{Cl} = 19,4\text{‰}$ ;  $\text{Alk} = 2,490$  мг-экв/л) близка к 0,03 мг-экв/л.

Заметное влияние на величину боратной щелочности оказывает также увеличение гидростатического давления. Так, при возрастании давления до 654 атм константа диссоциации борной кислоты в морской воде увеличивается в 1,88 раза (Culbertson, Pytkowicz, 1968).

Фосфатная щелочность при обычных  $\text{pH}$  морской воды (7,7—8,4) представлена преимущественно анионами  $\text{HPO}_4^{2-}$  и в меньшей степени —  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  (Алекин, 1966; Бруевич, 1973). При максимальном содержании фосфатного фосфора в воде Тихого океана 3,5 мкг-ат/л ( $\text{pH} \sim 8$ ) фосфатная щелочность не превышает 0,003 мг-экв/л, т. е. при определении щелочности в океанских водах ее фосфатной составляющей можно пренебречь. При более низких величинах  $\text{pH}$  она становится еще меньше.

О силикатной щелочности морской воды судят по абсолютному содержанию истинно-растворенной кремнекислоты и по величине первой константы ее диссоциации. Ориентировочные расчеты С. В. Бруевича (1973) дают силикатную щелочность около 0,01 мг-экв/л для вод при всех встречающихся в океане значениях  $\text{pH}$  и концентрации кремния.

Часть щелочности морской воды, приходящаяся на нейтрализацию органических кислот, не превышает 0,002 мг-экв/л, т. е. практически не отражается на величине общей щелочности (Бруевич, 1973).

В некоторых случаях следует учитывать гидросульфидную щелочность. Например, в Черном море на глубине порядка 2000 м сульфидная щелочность очень мала (около  $10^{-6}$  моль/л), а гидросульфидная достигает 0,28 мг-экв/л при общей щелочности 4,53 мг-экв/л (Скопинцев, Максимова, 1970). Величины общей, боратной, силикатной и фосфатной щелочности (в мг-экв/л) по осредненным показателям для поверхностной и глубинной вод Тихого океана видны из оценки С. В. Бруевича (1973):

Вода	$t, ^\circ \text{C}$	$\text{Alk}$	$\text{Alk}_b$	$\text{Alk}_{\text{Si}}$	$\text{Alk}_p$
Поверхностная	25	2,4	0,15	0,01	0,001
Глубинная	2	2,5	0,03	0,01	0,003

Величина общей щелочности морской воды связана с процессами, меняющими химический состав воды: биологическим удалением или растворением карбоната кальция, поступлением материковых вод с иным, чем в океане, соотношением главных ионов, образованием и таянием льдов. Изменение парциального давления  $\text{CO}_2$ , без растворения или осаждения  $\text{CaCO}_3$ , не влияет на величину общей щелочности. Так, при продувании воды воздухом, лишенным  $\text{CO}_2$ , величина  $\text{pH}$  растет, гидрокарбонатные и карбонатные ионы частично замещаются эквивалентным количеством боратных и гидро-

кислых ионов, а общая щелочность остается прежней. Наоборот, при добавлении  $\text{CO}_2$  в воду pH падает, а карбонатная щелочность растет за счет боратной составляющей при неизменной общей щелочности.

Для сравнительных химико-океанографических целей часто используется отношение щелочности к хлорности воды, называемое удельной щелочностью или щелочно-хлорным отношением.

Изменения удельной щелочности в океанах зависят от следующих факторов (Бруевич, 1973): 1) поступления карбонатов с речным стоком; 2) потребления известковым планктоном карбонатов в трофогенном слое, особенно в низких и средних широтах, с частичным переходом карбонатного детрита в донные отложения; 3) растворения карбонатного детрита в промежуточных слоях и карбонатных донных отложений в области недонасыщенных карбонатами придонных вод; 4) химического осаждения карбонатов в области прогретых мелководий; 5) подъема глубинных вод в областях дивергенций и опускания в областях конвергенций; 6) процессов образования и таяния льдов; 7) действия вулканогенных эксгаляций и сейсмических нарушений, связанных с прорывом кислых «летучих».

На величину удельной щелочности поверхностных вод высоких широт существенное влияние оказывают процессы образования и таяния льдов. По мере старения морского льда хлориды в значительной степени из него вымываются, а карбонаты накапливаются (Бруевич, 1973). Нарастание льда понижает величину отношения  $\text{Alk}/\text{Cl}$  подледной воды, а таяние льда, наоборот, повышает это отношение. По некоторым данным, полученным в Охотском море (Ляхин, 1970), процесс таяния льдов может сопровождаться понижением отношения  $\text{Alk}/\text{Cl}$  воды, если она близка к насыщению карбонатом кальция. Уменьшение  $\text{Alk}/\text{Cl}$ -отношения талой воды разных возрастных форм льда и рассола по сравнению с подледной водой свидетельствует о выпадении  $\text{CaCO}_3$  из рассола в ячейках льда.

### 4.3. НАСЫЩЕННОСТЬ ВОД ОКЕАНА КАРБОНАТОМ КАЛЬЦИЯ

Карбонат кальция в осадках океана представлен главным образом двумя кристаллическими формами. Кальцит, который относится к ромбоэдриальной форме гексагональной сингонии, обычно более распространен в холодной среде, тогда как арагонит, орторомбическая форма, наиболее характерен для теплых тропических морей. Третья минералогическая разновидность  $\text{CaCO}_3$ , метастабильный ватерит, встречается только в раковинах молодых гастропод, но при соответствующих условиях может быть предшественником арагонита или кальцита.

Минеральная форма чистого или гидратированного  $\text{MgCO}_3$  в морских условиях не встречается, но доломит, или магниевый кальцит  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  с разным содержанием Mg, нередко образуется благодаря замещению кальция магнием в решетке кальцита при наличии особых химических и термодинамических условий. Минерал арагонит, так же как и ватерит, метастабилен, обнаруживает при некоторых условиях тенденцию к рекристаллизации, превращаясь в кальцит. Арагонит обычно содержит небольшие количества  $\text{SrCO}_3$  в виде твердого раствора (Revelle, Fairbridge, 1957).

Возможность осаждения или растворения твердых карбонатов зависит от концентрации карбонатных ионов в морской воде и от факторов, влияющих на ее величину, главным образом от режима  $\text{CO}_2$ , показателем которого является pH среды. Выпадение или растворение карбонатов частично зависит от концентрации катионов в жидкой фазе и от факторов, определяющих их активность. Последние включают ионную силу раствора, коэффициенты активности различных ионов при данной ионной силе, эффекты комплексообразования и каталитического действия посторонних ионов, наконец — физи-



ческие свойства ионов, такие, как ионный радиус и заряд, определяющие характер кристаллизации данных минералов.

Состояние насыщенности раствора тем или иным соединением ( $r$ ) может быть оценено по величине отношения произведения активностей ионов в растворе к термодинамическому произведению растворимости исследуемого вещества при определенной температуре. Для  $\text{CaCO}_3$ ,

$$r = a_{\text{Ca}^{2+}} a_{\text{CO}_3^{2-}} / L_{\text{CaCO}_3}, \quad (4.11)$$

но при этом нужно иметь в виду, что каждая полиморфная форма карбоната кальция (кальцит, арагонит, ватерит) характеризуется своей величиной произведения растворимости.

Величина  $L_{\text{CaCO}_3}$  для кальцита, по разным исследованиям, неодинакова (Алекин, 1970): при  $25^\circ \text{C}$  по Х. Ваттенбергу, —  $5,0 \cdot 10^{-9}$ , по Н. Харнеду и С. Шоулоу, —  $5,0 \cdot 10^{-9}$ , по С. Заводнову, —  $3,84 \cdot 10^{-9}$ , по Д. Лэнгмюру, —  $3,98 \cdot 10^{-9}$ . С. Заводнов для произведения растворимости кальцита в интервале температур  $0-70^\circ \text{C}$  получил следующую зависимость:

$$pL_{\text{CaCO}_3} = 8,260 + 5 \cdot 10^{-3}t + 5 \cdot 10^{-5}t^2,$$

где  $t$  — температура ( $^\circ \text{C}$ ).

Переход арагонита в кальцит сопровождается изменением свободной энергии  $\Delta F^\circ \cong 300 \text{ кал/моль}$  (MacIntyre, Platford, 1964). Подстановка этой величины в известное термодинамическое соотношение

$$\Delta F^\circ = -RT \ln K = -RT \ln (L_{\text{кальцит}} / L_{\text{арагонит}})$$

позволяет установить, что произведение растворимости арагонита в 1,6 раза превышает таковое для кальцита.

В случае пересыщения раствора карбонатом кальция правомочно эмпирическое правило Оствальда, по которому в первую очередь выпадает метастабильный компонент, т. е. арагонит, а после достижения величины произведения растворимости арагонита начинается выпадение кальцита. Осажденный арагонит переходит в кальцит под действием внешних факторов — понижения температуры и повышения давления. Более высокая плотность арагонита (2,9) по сравнению с кальцитом (2,7) свидетельствует об устойчивости арагонита при больших давлениях (Хорн, 1972); преобладание кальцита в глубоководных отложениях океана пока не находит удовлетворительного объяснения.

Применение уравнения (4.11) для оценки состояния насыщенности морской воды карбонатом кальция неудобно в том отношении, что определение коэффициентов активности индивидуальных ионов представляет особую сложность. Поэтому Х. Ваттенберг (Wattenberg, 1933) использовал концентрационное произведение растворимости  $L'_{\text{CaCO}_3}$ , которое можно легко определить экспериментально при различных значениях температуры и солености воды:

$$L'_{\text{CaCO}_3} = [\text{Ca}^{2+}]_p [\text{CO}_3^{2-}]_p = L_{\text{CaCO}_3} / \gamma_{\text{Ca}^{2+}} \gamma_{\text{CO}_3^{2-}},$$

где индекс «р» обозначает концентрации ионов при равновесии. Тогда уравнение (4.11) принимает вид

$$r = [\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] / L'_{\text{CaCO}_3}. \quad (4.12)$$

Здесь квадратными скобками обозначены фактические стехиометрические концентрации (в  $\text{г-ион/л}$ ). Концентрация кальция определяется по соотношению Х. Ваттенберга (Wattenberg, 1933):

$$[\text{Ca}^{2+}] = (\text{Alk} \cdot 2 + 0,477 \cdot \text{Cl}^\circ / \infty) \cdot 10^{-3}.$$

подтвержденному специальными исследованиями в западной части тропической Атлантики (Ляхин, 1971б), а концентрация карбонатных ионов рассчитывается на основании теории карбонатной системы с применением кажущихся констант диссоциации угольной кислоты в морской воде.

Значения  $L_{CaCO_3}$  для кальцита при различной температуре впервые были определены Х. Ваттенбергом и Е. Тиммерманом (Wattenberg, Timmermann, 1936) при хлорности 19‰:

$t, ^\circ C$	0	5	10	15	20	25	30	35
$L_{CaCO_3} \cdot 10^7$	8,30	7,94	7,40	6,88	6,17	5,30	4,40	3,80

В дальнейшем эти величины были уточнены путем пересчета (Алекин, 1970) с использованием констант диссоциации угольной кислоты по К. Буху (Buch, 1951) и коэффициента активности кальция по Р. Гаррелсу и М. Томпсон (Garrels, Thompson, 1962). Следующий пересчет принятых за основу данных Х. Ваттенберга и Е. Тиммермана был осуществлен (Алекин, Ляхин, 1972) с применением констант диссоциации угольной кислоты по Лимену (Liman, 1956) и коэффициента активности кальция по Р. Бернеру (Berger, 1965) (табл. 4.8).

Таблица 4.8. Концентрационное произведение растворимости  $CaCO_3$  (кальцита), рассчитанное на основании экспериментальных данных Х. Ваттенберга и Е. Тиммермана (Wattenberg, Timmermann, 1936) с применением констант диссоциации  $H_2CO_3$  в морской воде по Лимену (Liman, 1956)

t, °C	L <sub>CaCO<sub>3</sub></sub> (n·10 <sup>-7</sup> ) при хлорности, ‰						t, °C	L <sub>CaCO<sub>3</sub></sub> (n·10 <sup>-7</sup> ) при хлорности, ‰					
	16	17	18	19	20	21		16	17	18	19	20	21
0	5,18	5,65	6,17	6,72	7,49	8,24	20	3,56	3,89	4,25	4,62	5,15	5,66
5	4,75	5,18	5,67	6,15	6,87	7,55	25	3,07	3,36	3,75	4,18	4,54	5,02
10	4,35	4,86	5,31	5,78	6,44	6,98	30	2,80	3,06	3,34	3,82	4,15	4,70
15	3,97	4,33	4,62	5,03	5,61	6,17							

Еще одна система величин  $L_{CaCO_3}$  представлена В. Мак-Интайром (MacIntyre, 1965) на основании собственных экспериментальных исследований.

Выполненный многими авторами (Wattenberg, 1933; Pytkowicz, 1965; Ляхин, 1968а, 1972; Алекин, Ляхин, 1973; Алекин, Катунин, 1974) расчет по уравнению (4.12) степени насыщения воды океана карбонатом кальция на основании фактических данных о распределении температуры, солености, рН и щелочности показывает, что вода поверхностного слоя океана повсеместно пересыщена кальцитом и арагонитом, лишь в полярных районах Мирового океана наблюдается слабое недонасыщение арагонитом. В тропических районах океана произведение растворимости кальцита превышено более чем в 8 раз (рис. 4.2).

Высокие пересыщения карбонатом кальция морской воды характеризуются исключительной устойчивостью. Экспериментально было показано (Ляхин, Кондратьева, 1968), что для быстрого выделения  $CaCO_3$  из морской воды необходимо 50-кратное пересыщение раствора. Многочисленные экспериментальные данные свидетельствуют о первоначальном выпадении арагонита (Ляхин, Кондратьева, 1968; Cloud, 1962), если процесс протекает чисто неорганическим путем. Преимущественное выделение арагонита связывают с влиянием растворенного магния, поскольку уменьшение концентрации  $MgCl_2$  в растворе сопровождается появлением кальцита в осадке (Kitano, Hood, 1962).

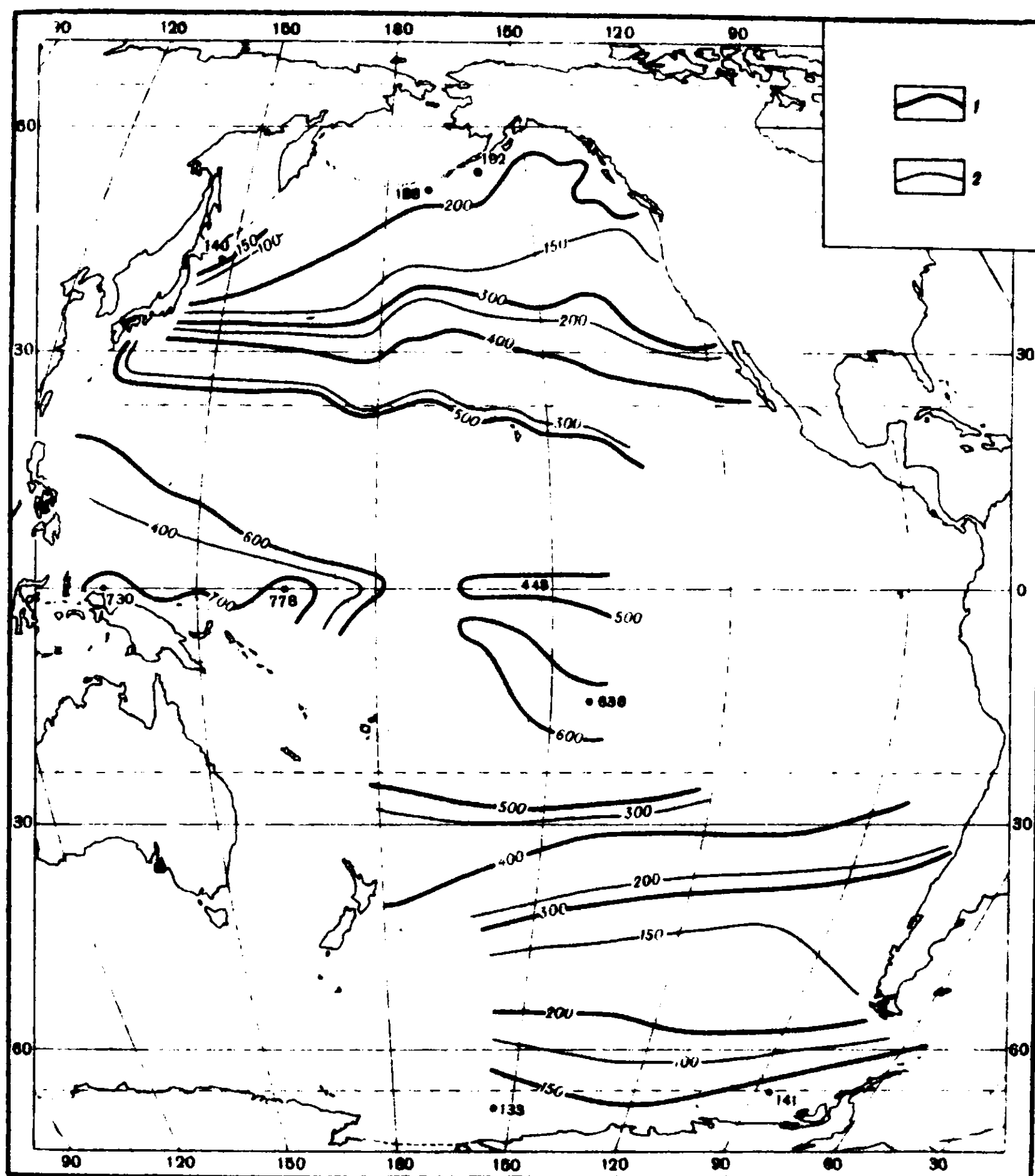


Рис. 4.2. Насыщенность поверхностных вод (в %) Тихого океана кальцитом (1) и арагопитом (2)

Высокая устойчивость пересыщения карбонатом кальция морской воды может быть объяснена многими причинами. Во-первых, сложность, многоступенчатость и подвижность карбонатной системы вместе с присутствием в растворе многочисленных посторонних ионов затрудняют сближение и ориентирование ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{CO}_3^{2-}$ , необходимые для образования зародышей твердой фазы. Во-вторых, процессы комплексообразования, обуславливающие существование более 90%  $\text{CO}_3^{2-}$  в виде ионных пар с магнием и натрием и около 9%  $\text{Ca}^{2+}$  в виде ионных пар с сульфатными и гидрокарбонатными ионами, в результате чего активные концентрации  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{CO}_3^{2-}$  очень существенно понижаются (Garrels, Thompson, 1962). Наконец, растворенное в морской воде органическое вещество, адсорбируясь на поверхности мельчайших зародышей кристаллов  $\text{CaCO}_3$ , изолирует их от водной среды и препятствует дальнейшему росту кристаллов (Алекин, Моричева, 1957; Chave,

1965). При смешении речных вод с морскими большую роль в стабилизации карбонатной системы играет гумусовое вещество (Алекин, Моричева, 1961).

Оценка состояния насыщенности карбонатом кальция глубинных вод океана тесно связана с учетом влияния гидростатического давления, поскольку повышение давления обуславливает сдвиг карбонатного равновесия, увеличение констант диссоциации угольной кислоты и понижение величины  $pH$  раствора. Рассматривая вопрос о насыщенности карбонатом кальция глубинных вод, Х. Ваттенберг (Wattenberg, 1933) справедливо полагал, что растворимость  $CaCO_3$  с глубиной возрастает, но влияние давления на  $L_{CaCO_3}$  незначительно по сравнению с увеличением первой константы диссоциации  $H_2CO_3$ .

Дальнейшие усилия были направлены на экспериментальные исследования растворимости различных форм карбоната кальция при высоких давлениях в морской воде при средних и низких температурах: арагонита оолитов (Pytkowicz et al., 1967) и кальцита фораминифер (Pytkowicz, Fowler, 1967) при 22—25° С, наконец, кальцита при 2° С (Hawley, Pytkowicz, 1969).

Растворимость кальцита в морской воде существенно возрастает с уменьшением размеров частиц и с внедрением магния в кристаллическую решетку кальцита, когда образуется магнезиальный кальцит (Pytkowicz, 1969). Так, активность твердой фазы  $CaCO_3$  увеличивается в 9 раз при раздроблении 1 см<sup>3</sup> кристалла до частиц диаметром  $10^{-6}$  см, а произведение растворимости магнезиального кальцита, содержащего 25% Mg, в 8 раз превышает произведение растворимости чистого кальцита. Поэтому состояние насыщенности морской воды рассматривается по отношению к чистому кальциту или арагониту в грубозернистой форме.

Состояние насыщенности карбонатом кальция вод океана на промежуточных и больших глубинах зависит от парциального давления  $CO_2$ , температуры, солености и гидростатического давления. Воздействие указанных факторов на карбонатное равновесие сложно и различно по направленности (Алекин, 1967). В океане  $p_{CO_2}$ , как правило, растет с глубиной до максимума в слое минимума растворенного кислорода, уменьшая тем самым  $pH$ , концентрацию карбонатных ионов и, следовательно, величину ионного произведения  $[Ca^{2+}][CO_3^{2-}]$  в данной водной массе. На величину ионного произведения  $[Ca^{2+}][CO_3^{2-}]$  понижение температуры оказывает два противоположных воздействия: увеличивающее вследствие уменьшения ионного произведения воды  $K_w$  и соответственно  $[H^+]$  и уменьшающее вследствие понижения второй константы диссоциации угольной кислоты. Кроме того, при понижении температуры растет  $L_{CaCO_3}$ , в результате чего степень насыщенности карбонатом кальция уменьшается. Повышение гидростатического давления увеличивает  $K_w$  и  $[H^+]$ , уменьшая соответственно  $[CO_3^{2-}]$ . С другой стороны, увеличение  $K_2'$  повышает  $[CO_3^{2-}]$ . Особенно сильно влияет давление на увеличение  $L_{CaCO_3}$ , за счет чего уменьшается степень насыщенности карбонатом кальция.

Многообразие условий создает весьма неоднородное распределение величин насыщенности  $CaCO_3$  на глубинах океана. Это распределение может быть охарактеризовано общей схемой, выделяющей по вертикали четыре зоны, глубины расположения которых могут меняться в разных районах океана (Алекин, 1967). К первой зоне относится поверхностный слой глубиной до 300—600 м, вода в котором значительно пересыщена карбонатом кальция. Способствуют этому сравнительно высокие температуры и низкие  $p_{CO_2}$ . Во второй зоне, охватывающей слой до 1500—2000 м, решающее значение имеет накопление  $CO_2$  в слое кислородного минимума. В зависимости

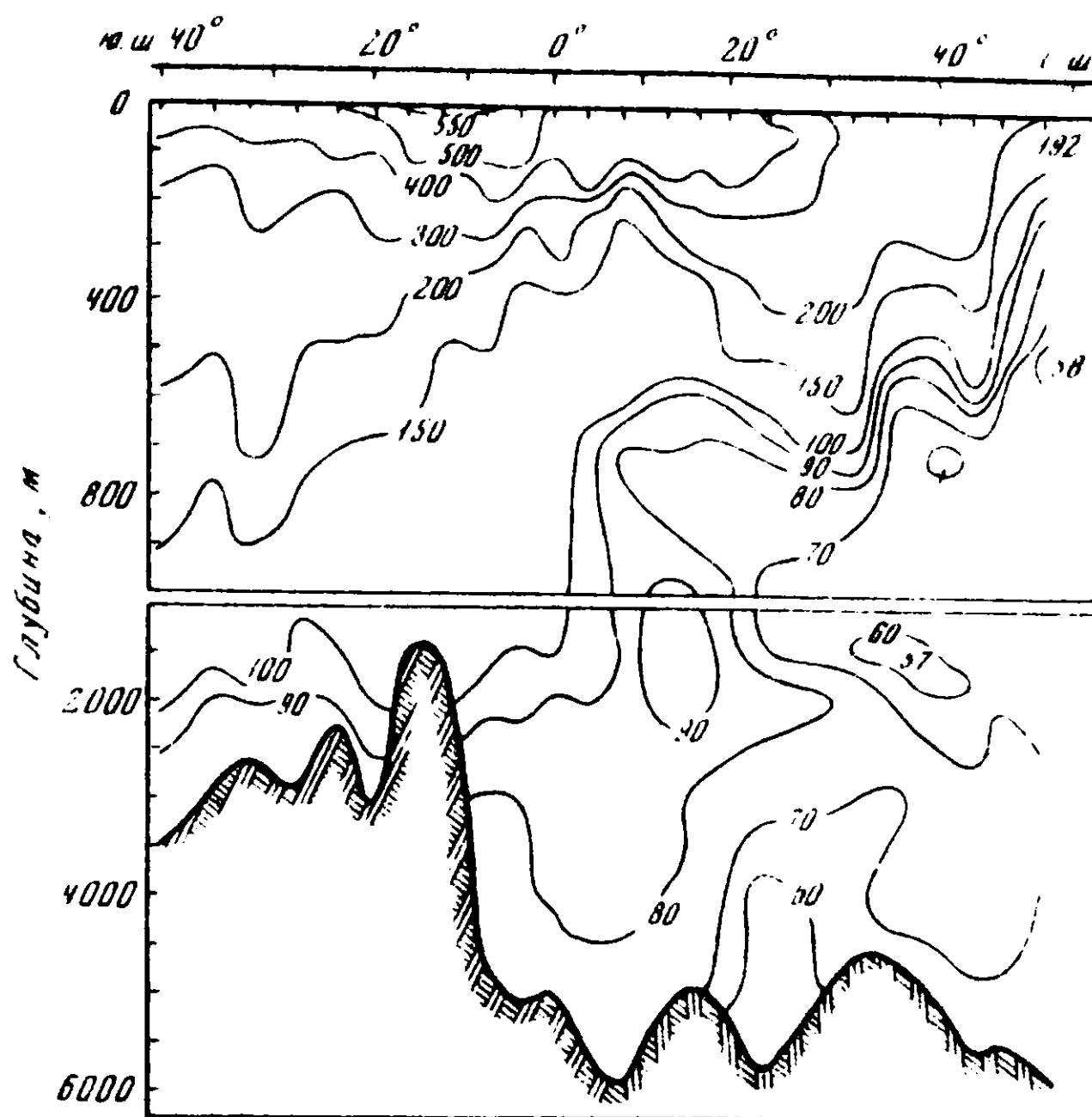


Рис. 4.3. Насыщенность вод (в %) Тихого океана кальцитом на разрезе по 180°

от интенсивности процессов окисления органического вещества и соответствующего повышения  $p_{CO_2}$ , здесь может возникнуть существенное недонасыщение воды карбонатом кальция. Третья зона, до 4000—4500 м, характеризуется состоянием насыщенности  $CaCO_3$ , близким к равновесному, поскольку верхняя глубинная вода в океане обновляется довольно быстро и значительным накоплением  $CO_2$  не отличается. Наконец, в четвертой зоне, от 4000—4500 м до дна, главная роль принадлежит гидростатическому давлению, создающему хорошо выраженное недонасыщение воды карбонатом кальция.

Указанная схема состояния насыщенности  $CaCO_3$ , как правило, соблюдается в Мировом океане, хотя условия циркуляции и возраст разнородных водных масс вносят в нее свои коррективы. Так, наименьшей степенью насыщенности кальцитом и соответственно наибольшей агрессивностью по отношению к карбонатному материалу характеризуются промежуточные и глубинные воды северо-восточной части Тихого океана. Благодаря длительной изоляции промежуточных вод этого района и отсутствию обмена с арктическим бассейном слой кислородного минимума здесь выражен очень резко: в слое минимума  $O_2$  южной половины Тихого океана величина pH не выходит за пределы 7,85—7,90, тогда как в Аляскинском заливе и восточно-экваториальном районе она нередко приближается к 7,60. Величина pH тихоокеанских придонных вод, формирующихся в антарктическом районе, меняется от 7,98 в Южном океане до 7,86 в субарктическом районе. Соответственно степень насыщенности карбонатом кальция в слое минимума  $O_2$  меняется вдоль 180°-го меридиана от 60% на 50° с.ш. до 100% на 40° ю.ш.; толщина верхнего, перенасыщенного кальцитом слоя увеличивается от 200 м на 50° с.ш. до 2000 м на 40° ю.ш. (рис. 4.3).

Насыщенность карбонатом кальция придонных вод Тихого океана глубже 3000 м меняется от 90% в антарктическом районе до 60% в субарктическом. Степенью карбонатной агрессивности глубинных вод определяется возможность сохранения и накопления  $\text{CaCO}_3$  в донных отложениях. В тех районах океана, где в осадках накапливается карбонат кальция, насыщенность карбонатом кальция придонных вод превышает 90%, а промежуточные воды в этих районах либо перенасыщены  $\text{CaCO}_3$ , либо близки к состоянию насыщения (Ляхил, 1968а). В северной половине Тихого океана вся водная толща от 200—600 м до дна находится в состоянии резкого недонасыщения карбонатом кальция, поэтому в красных глинах содержание  $\text{CaCO}_3$  минимально ( $<0,1\%$ ).

Распределение величин насыщенности по районам Атлантического океана (рис. 4.4) показывает, что поверхностные воды Атлантики повсеместно перенасыщены кальцитом: до 7-кратного в тропических районах и до 1,5-кратного в антарктической зоне. В соответствии с общей системой циркуляции вод глубина насыщения (100%-ное насыщение) поднимается от 3500 м в северном субтропическом районе до 150—200 м в антарктическом, достигая на экваторе 3000 м. Недонасыщение карбонатом кальция вод на глубинах, превышающих 4000 м, также усиливается с севера на юг от 0,8-кратного

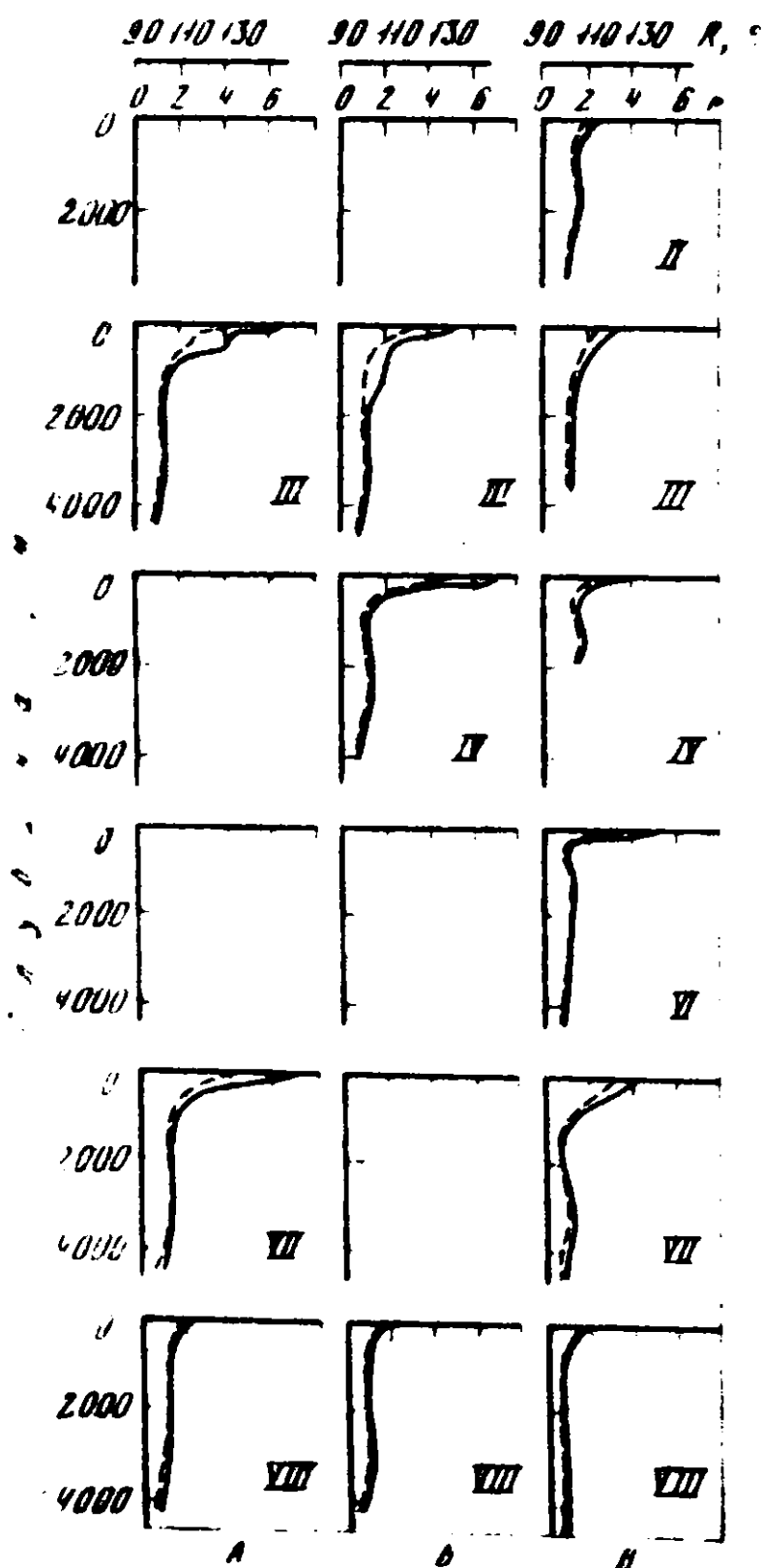
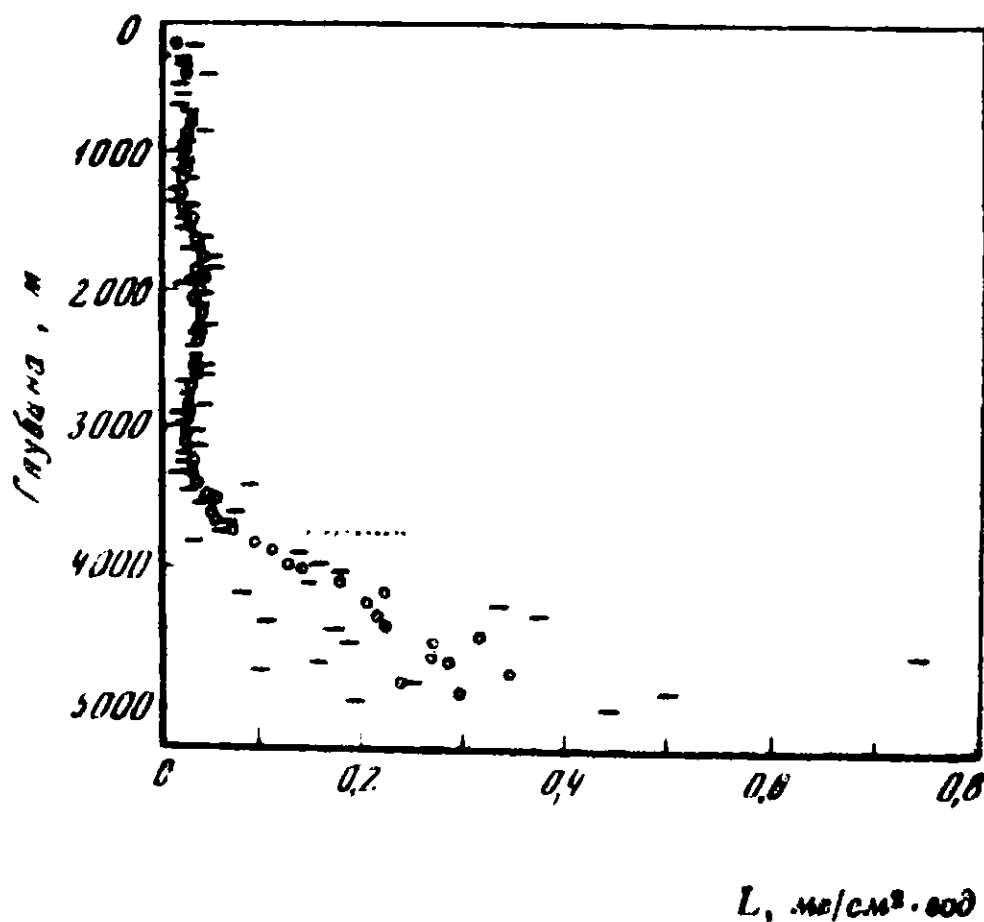


Рис. 4.4. Вертикальное распределение величин насыщенности вод  $\text{CaCO}_3$  (сплошные линии) и суммой  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  (пунктирные линии) в различных районах Атлантического океана

II — субарктический;  
III — северный субтропический;  
IV — северный тропический;  
VI — южный тропический;  
VII — южный субтропический;  
VIII — субантарктический; А, Б, В — соответственно западная, центральная и восточная части районов

Рис. 4.5. Потеря в весе образцов кальцита ( $L$ ) на разных глубинах (Peterson, 1966)



в северном субтропическом районе, где ощущается влияние относительно свежей арктической воды, до 0,6-кратного в Южном океане, глубины которого заполнены более «старой» водой циркулярного течения (Ляхин, 1972).

Степень насыщенности карбонатом кальция промежуточных и глубинных вод Индийского океана, по-видимому, занимает среднее положение между Тихим и Атлантическим океанами.

Выводы теоретических расчетов подтверждаются данными непосредственных измерений растворимости оптического кальцита (Peterson, 1966) и кальцита фораминиферных ялов (Berger, 1967) на различных глубинах от поверхности до дна в центральной части Тихого океана. М. Петерсон нашел, что потеря веса образцов кальцита близка к нулю в поверхностном слое толщиной несколько сот метров и невелика до глубины 3300 м. Резкое увеличение скорости растворения наблюдалось на глубинах, превышающих 3500 м (рис. 4.5), именно в том слое, где степень насыщенности глубинной воды карбонатом кальция становится меньше 80% (см. рис. 4.3).

Содержание  $\text{CaCO}_3$  в донных отложениях как функция глубины изучалось многими исследователями. Все их результаты согласуются между собой: в Тихом океане резкое уменьшение карбонатности ялов наблюдается между 3000 и 4000 м, а в Атлантике — между 4000 и 5000 м. Глубина насыщения, т. е. расположение изолинии 100%-ного насыщения кальцитом в водной толще, оказывается всегда меньше критической глубины карбонатакопления в донных отложениях. На этих переходных глубинах содержание  $\text{CaCO}_3$  в осадках постепенно меняется от максимального до минимального. Так, в Атлантическом океане на глубинах, где с осадками контактирует вода 100%-ной насыщенности, содержание  $\text{CaCO}_3$  всегда превышает 70%, а на глубине 4500 м в Бразильской котловине недонасыщение воды карбонатом кальция почти в 5 раз сильнее, чем в Ангольской, соответственно полоса пониженной карбонатности ялов (от 30 до 10%  $\text{CaCO}_3$ ) в Бразильской котловине располагается на глубине 4500—4800 м, в Ангольской же — на глубине 5000—5200 м (Ляхин, 1972). В котловине Зеленого мыса, по данным Е. Емельянова и др. (1971), карбонатность донных осадков на глубинах между 4000 и 4800 м уменьшается от 70 до 30%, а насыщенность воды карбонатом кальция в этом слое меняется от 100 до 86% (Алекин, Ляхин, 1973).

Содержание  $\text{CaCO}_3$  во взвешях на разных глубинах в северной половине Атлантики, по данным П. Вангерски (Wangersky, 1969), в основном согласуется с характером насыщения вод карбонатом кальция, поскольку до глубины 4000 м содержание  $\text{CaCO}_3$  во взвешях постоянно, а на глубинах, превышающих 4000 м, заметно уменьшается.

Поведение взвешенного в морской воде карбонатного материала во многом зависит от времени его погружения до дна и от скорости разложения защитного органического покрытия. Устойчивость этого покрытия настолько велика, что частицы кальцита, защищенные природным органическим веществом, способны длительное время сохраняться при pH 6,15. Быстрое их растворение начинается лишь при pH 3,0 (Chave, Suess, 1967). Наличие защитного покрытия и сложная кинетика растворения карбонатного материала в воде разной степени агрессивности приводят к выводу о том, что растворение известковых раковин определяется не простым переходом из области пересыщения в область недонасыщения, а в значительной степени факторами, ограничивающими скорость растворения. Вероятно, этими же факторами следует объяснить возможность сохранения раковин фораминифер в донных отложениях, когда с ними соприкасается недонасыщенная карбонатом кальция вода, например в Охотском море (Ляхин, 1970), в центральной части Атлантики (Алекин, Ляхин, 1973) и на шельфе юго-западной Африки (Емельянов, Ляхин, 1973).



Насыщенность атлантической воды арагонитом в северной половине Атлантического океана уже на глубине 1000 м составляет 100%, а в слое 1000—2000 м вода находится в состоянии недонасыщения арагонитом. Вероятно, арагонит растворяется более интенсивно, чем кальцит, так как, по данным Д. Мюррея и Д. Чамли (Murray, Chumley, 1924), арагонитовые раковины птеропод в донных осадках Атлантического океана на глубинах, превышающих 2000 м, не встречаются.

Для выполнения балансовых расчетов нередко полезно иметь представление о количестве  $\text{CaCO}_3$ , которое растворено в морской воде в избытке или недостатке против нормы. В таком случае представляется целесообразным выражать насыщенность воды карбонатом кальция через сумму концентраций средней и кислой солей  $[\text{CaCO}_3 + \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2]$ , т. е. через карбонатную щелочность ( $\text{Alk}_K$ ). Тогда насыщенность ( $R$ ) будет характеризоваться отношением величины карбонатной щелочности в данной воде  $\text{Alk}_K$  (изм.) к карбонатной щелочности этой воды, находящейся в равновесии с твердым  $\text{CaCO}_3$  при солености, температуре, давлении и  $p_{\text{CO}_2}$  *in situ*:

$$R = \text{Alk}_K (\text{изм.}) \cdot 100\% / \text{Alk}_K (t, S, P, p_{\text{CO}_2}). \quad (4.13)$$

Применение этой формы выражения насыщенности осложняется зависимостью растворимости карбоната кальция от содержания растворенной  $\text{CO}_2$ . Возникает вопрос: что принять за норму величины щелочности при данных температуре и солености? Х. Ваттенберг (Wattenberg, 1933) считал целесообразным для поверхностных вод океана принять величину щелочности при условии равновесия карбонатной системы воды с атмосферной двуокисью углерода. Данный прием обладает некоторой условностью, так как равенство  $p_{\text{CO}_2}$  в воде и атмосфере соблюдается очень редко и только для поверхностных вод. Согласно другому варианту предлагается за норму щелочности принимать величину растворимости  $\text{CaCO}_3$  при данных солености, температуре и pH. Этот прием выражения насыщенности, казалось бы, наиболее естествен, но он неприменим в условиях почти замкнутой системы, имеющей место в глубинах океана. Если карбонат кальция выделяется в осадок согласно уравнению



то в растворе происходит изменение концентрации  $\text{CO}_2$  и pH по сравнению с условиями *in situ*, что меняет растворимость  $\text{CaCO}_3$ . Поэтому Х. Ваттенбергом был предложен третий вариант, согласно которому за норму принимается величина карбонатной щелочности при установившемся конечном равновесии соответственно начальным солености, температуре и  $p_{\text{CO}_2}$ . Х. Ваттенберг опубликовал таблицы щелочности воды, находящейся в равновесии с твердым кальцитом при разных температурах и pH. Однако эти таблицы были составлены только для солености 35‰, и, кроме того, они не позволяют учесть гидростатическое давление.

Разработанная П. Уэйлом (Weyl, 1961) и развитая С. Бен-Яковом и Д. Капланом (Ben-Jaakov, Kaplan, 1969) теория «карбонатного сатурометра» позволяет определить избыток или недостаток растворенного  $\text{CaCO}_3$  в пробе воды с известными характеристиками, но для этого нужно знать величину pH исследуемого раствора в момент достижения равновесия с твердой фазой.

Д. Ли и др. (Li et al., 1969) определяли степень насыщенности воды карбонатом кальция на основании измерений  $\Sigma\text{CO}_2$  и  $p_{\text{CO}_2}$  в исследуемой воде. Этот метод, по-видимому, обеспечивает необходимую точность, однако имеет недостаток в том отношении, что выполнить такие точные анализы не всегда представляется возможным в экспедиционных условиях.

Предложенный О. А. Алекиным и Ю. И. Ляхиным (1972) метод количественной оценки насыщенности не требует дополнительных данных и позволяет произвести необходимые расчеты только на основании стандартных определений температуры, хлорности, рН и общей щелочности в исходной воде, используя уравнение

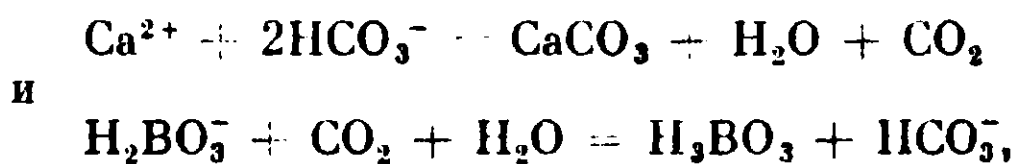
$$\text{Alk}_K(t, S, P, p_{\text{CO}_2}) = \frac{[2(\sum \text{CO}_2)_0 - \text{Alk}_K(\text{изм.})](K'_2/a_{\text{H}_K^+} + 0,5)}{0,5 + a_{\text{H}_K^+}/K_1},$$

где  $(\sum \text{CO}_2)_0$  — сумма концентраций неорганического углерода в исходном состоянии (моль/л);  $a_{\text{H}_K^+}$  — активность водородных ионов в момент равновесия с твердой фазой  $\text{CaCO}_3$ . С помощью этого уравнения можно рассчитать равновесную карбонатную щелочность, входящую в уравнение (4.13). Равновесная величина  $a_{\text{H}_K^+}$  связана с исходной величиной активности водородных ионов соотношением

$$a_{\text{H}_K^+}/a_{\text{H}_0^+} = 0,914r + 0,08,$$

где  $r$  — исходная величина относительной насыщенности (уравнение 4.12). Графическая зависимость  $r$  —  $R$  показана на рис. 4.6. Эта связь может быть использована для определения величины  $R$ , если известна более легко вычисляемая величина  $r$ . Для облегчения расчетов используется система номограмм (Ляхин, 19686; Алекин, Ляхин, 1972).

Избыток или недостаток растворенного карбоната кальция ( $\Delta \text{CaCO}_3$ , мг-экв/л) равен разности величин общей щелочности  $\text{Alk}$  в исходном и конечном, равновесном с твердой фазой  $\text{CaCO}_3$ , состоянии (Ляхин, 1972). Если принять во внимание процессы, происходящие, например, при выделении  $\text{CaCO}_3$  из перенасыщенного раствора



то можно видеть, что с достижением равновесия общее количество связанного бора остается неизменным, а уменьшение концентрации боратных ионов компенсируется эквивалентным количеством гидрокарбонатных ионов, которые, в свою очередь, принимают участие в установлении карбонатного равновесия с твердым  $\text{CaCO}_3$ . Боратная щелочность в конечном состоянии может быть определена по равновесной концентрации водородных ионов с использованием общепринятого уравнения из теории боратного равновесия.

Вертикальное распределение величин, характеризующих различные формы выражения насыщенности вод карбонатом кальция,  $R$  и  $\Delta \text{CaCO}_3$ , показано на рис. 4.3 и 4.7.

Если разрушение органического покрытия карбонатных раковин происходит по мере погружения их из поверхностного слоя, а более или менее интенсивное растворение  $\text{CaCO}_3$  начинается после полного разложения защитного вещества, когда карбонатный материал попадает в недонасыщенную карбонатом кальция воду, то можно полагать, что содержание  $\text{CaCO}_3$  в доонных отложениях зависит как от степени карбонатной агрессивности придонных вод, так и от толщины недонасыщенного карбонатом кальция глубинного слоя. Совместное влияние этих двух факторов можно учесть «индексом карбонатной агрессивности» водной толщи

$$i = (\Delta \text{CaCO}_3)(z_2 - z_1) \cdot 0,5,$$

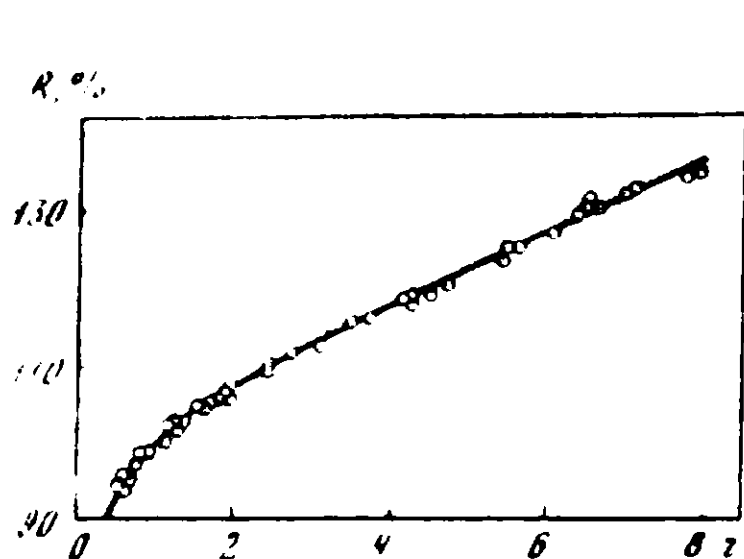


Рис. 4.6. Связь между насыщенностью вод  $\text{CaCO}_3$  ( $r$ ) и насыщенностью вод суммой  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{Ca(HCO}_3)_2$  ( $H$ )

Рис. 4.7. Количественная форма выражения насыщенности воды карбонатом кальция ( $\Delta\text{CaCO}_3$ ) в различных районах Атлантического океана

Избыток обозначен (+), недостаток (—); кривые относятся к районам, обозначенным на рис. 4.4

Рис. 4.8. Индекс карбонатной агрессивности и содержание  $\text{CaCO}_3$  в донных осадках котловин Атлантического океана

- 1 — Бразильская;
- 2 — Аргентинская;
- 3 — Африкано-Антарктическая;
- 4 — Ангольская;
- 5 — Капская;
- 6 — котловина Агульяс

где  $\Delta\text{CaCO}_3$  — насыщенность кальцием придонной воды (по данным рис. 4.8);  $z_1$  — глубина изолинии 100%-ного насыщения воды карбонатом кальция;  $z_2$  — глубина изолиний 10, 30, 50, 70 и 90%-ного содержания  $\text{CaCO}_3$  в донных отложениях (по карте карбонатности осадков).

Величина «индекса карбонатной агрессивности», представляющая собой площадь треугольника недонасыщения, была рассчитана для нескольких глубоководных котловин Атлантического океана. Связь между индексом агрессивности и карбонатностью донных отложений имеет линейный характер (рис. 4.8). Отсюда можно принять, что величина индекса  $i < 100$  (по абсолютному значению) характеризует состояние слабого недонасыщения, которое практически не оказывает влияния на карбонатность донных отложений. Критическая глубина карбонатакопления (содержание  $\text{CaCO}_3$  в осадках  $< 10\%$ ) сопряжена с величиной индекса, превышающей 200.

Если принять, что в океане содержится  $2,05 \cdot 10^{16}$  т  $\text{HCO}_3^-$ , а ежегодный вынос реками этих ионов составляет  $1,692 \cdot 10^9$  т, то «время пребывания»  $\text{HCO}_3^-$  в океане составит около 120 тыс. лет. Принято считать, что в балансе гидрокарбонатов океана установилось равновесие, согласно которому

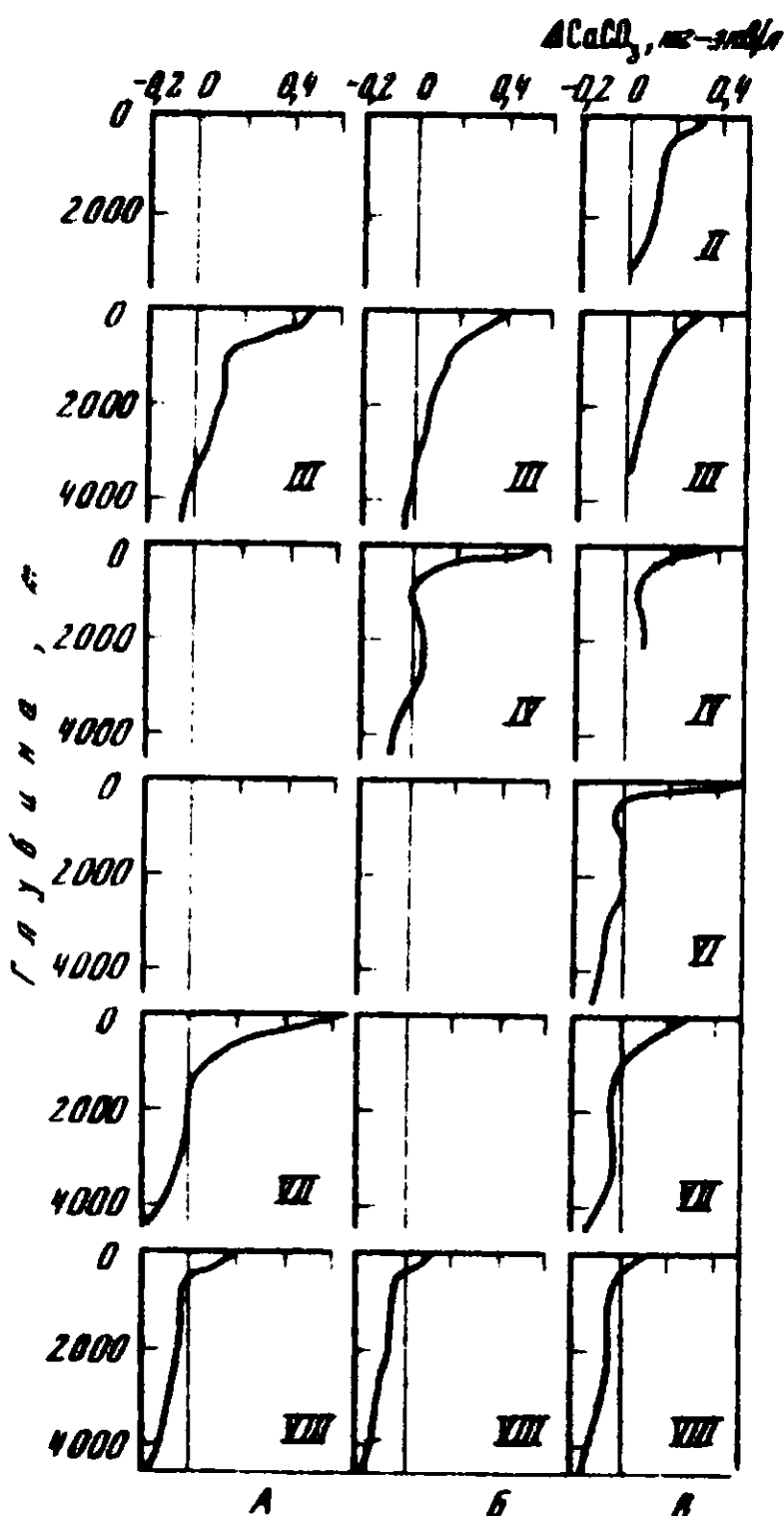


Рис. 4.7.

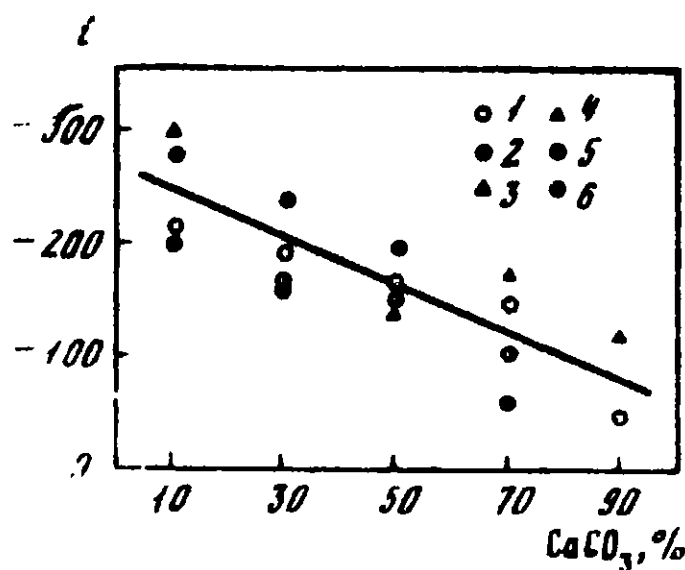


Рис. 4.8.

вынос реками равен их отложению на дно. Общее количество выпадающего в осадок  $\text{CaCO}_3$ , по-видимому, больше, чем его выносятся реками, так как часть  $\text{CaCO}_3$  растворяется на больших глубинах (Алекин, 1967).

По подсчетам Д. Ли и др. (Li et al., 1969), из всего ежегодно выделяющегося в поверхностном слое океана  $\text{CaCO}_3$  только 20% аккумулируется в донных отложениях, а остальная часть вновь переходит в раствор.

#### 4.4. МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ И РАСЧЕТА КОМПОНЕНТОВ КАРБОНАТНОЙ СИСТЕМЫ В ОКЕАНСКОЙ ВОДЕ

Первые определения щелочности морской воды были проведены в начале XVIII в., в то время как определения pH начались лишь столетие спустя. В систематических исследованиях щелочности океанских вод длительное время использовался метод обратного титрования, модифицированный Г. Ваттенбергом (Wattenberg, 1933) в экспедиции на «Метеоре» (1925—1927 гг.).

С помощью метода обратного титрования получена большая часть материалов по щелочности вод океанов до начала 1940-х годов. С. В. Бруевич и С. К. Деменченков (1944) предложили метод прямого титрования проб морской воды соляной кислотой на холоду с универсальным индикатором при непрерывной продувке титруемого раствора током воздуха, очищенного от следов  $\text{CO}_2$  и  $\text{NH}_3$ . Метод очень прост и удобен в экспедиционных условиях. Его погрешность равна  $\pm 0,005$  мг-экв. л. т. е.  $\pm 0,2\%$  от определяемой величины. Методы обратного и прямого титрования дают сопоставимые результаты. Метод Бруевича применялся в советских экспедициях, и с его помощью получено наибольшее количество материалов по щелочности вод океанов.

Определение величин pH в океанах с 1920-х по 1950-е годы проводилось колориметрическим методом с борно-боратными буферными растворами Палича (Palitzsch, 1915) и борно-боратными буферными растворами Мак-Клендона (McClendon, 1917). Последние имели большую опен-трацию борной кислоты, бору и хлористого натрия по сравнению с буферными растворами Палича. Каждая система имела свои температурные и солевые поправки. Сравнение величин pH проб воды, полученных с помощью шкал буферных растворов Палича и Мак-Клендона с соответствующими (каждая со своими) температурными и солевыми поправками, проведенное Н. И. Чигириным (1931) и С. В. Бруевичем и Б. А. Скопинцевым (1933), показало, что для вод океанской солености величины pH по Мак-Клендону больше, чем по Паличу, на 0,09.

Величины pH при определении колориметрическим методом выражались в единицах Сёренсена, которые на 0,03 меньше, чем по Бьерруму, в единицах активности (Бруевич, 1933, 1961а).

Метод колориметрического определения подробно изложен во многих руководствах и инструкциях (Бруевич, 1933, 1938, 1948а, б; Buch, 1929, 1937; Воронков, 1950; Блинов, 1959), и поэтому на его особенностях останавливаться целесообразно. Погрешности этого метода и ошибки, возникающие при его практическом применении, рассмотрены А. И. Богоявленским (1973) и В. Н. Иващенко (1964а, 1966). Точность колориметрического метода при правильном его применении находится в пределах  $\pm 0,03 - 0,05$ .

В послевоенное время с освоением промышленностью выпуска потенциометров и стеклянных электродов для определения pH в практику гидрохимических исследований вошел потенциометрический метод определения pH в океанских водах. Современные pH-метры позволяют определять pH с погрешностью  $\pm 0,01 - 0,02$ .

Методика вычисления форм уголекислоты — карбонатной щелочности ( $\text{Alk}_\kappa$ ), суммарной уголекислоты ( $\Sigma\text{CO}_2$ ), концент. ац и бикарбонатного иона ( $\text{HCO}_3^-$ ) и карбонатного иона ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), а также парциального давления дву-

оксида углерода ( $p_{CO_2}$ ) была разработана специальной комиссией Международного совета по исследованию морей в составе К. Буха, Х. Харвея, Г. Ваттенберга и С. Гриппенберга (Buch, Harvey, Wattenberg, Grippenber, 1932), а также С. В. Бруевичем (1933). Г. Ваттенберг (Wattenberg, 1933) предложил метод определения и расчета степени насыщенности вод суммой карбонатов и бикарбонатов кальция ( $R$ ). С тех пор величины констант диссоциации угольной и борной кислот для различных температуры и солености неоднократно уточнялись (Buch, 1938, 1951; Lyman, 1959). Для ускорения расчетов форм угольной кислоты рядом авторов были предложены формулы, системы таблиц и номограмм (Buch, 1951; Богоявленский, 1973; Алекин, 1966, 1970; Ляхин, 1968; Алекин, Ляхин, 1972).

В настоящей книге были использованы номограммы А. Н. Богоявленского (1973) для расчета  $Alk$ ,  $Alk$ ,  $\Sigma CO_2$ , а для расчета  $p_{CO_2}$  и степени насыщенности вод карбонатом кальция ( $r$ ) и суммой солей  $CaCO_3 + Ca(HCO_3)_2$  ( $R$ ) — номограммы Ю. И. Ляхина (1968) и уравнения О. А. Алекина и Ю. И. Ляхина (1972). В номограммах А. Н. Богоявленского и Ю. И. Ляхина первая и вторая константы диссоциации угольной кислоты приняты по Лимену (Lyman, 1959).

Погрешность рассчитанных величин форм угольной кислоты зависит от погрешности в измерении  $pH$ , щелочности, температуры и солености. Наибольший вклад в эту погрешность вносит неточность в определении  $pH$ . По оценкам А. Н. Богоявленского (1973), ошибка определения  $pH$  в 0,01 приводит к ошибке  $\Sigma CO_2$  на 0,3—0,5% и  $p_{CO_2}$  — на 3—5% (в зависимости от наблюдаемых величин  $pH$  и температуры воды).

#### 4.5. ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ КАРБОНАТНОЙ СИСТЕМЫ В ОКЕАНЕ

Достоверность выявленных закономерностей распределения любых параметров и полнота их описания зависят от качества и количества исходных данных. Поэтому целесообразно вначале остановиться на изученности элементов карбонатной системы.

Из элементов карбонатной системы в океанографических экспедициях обычно определяют  $pH$  и реже — щелочность. При специальных исследованиях, помимо  $pH$  и щелочности, определяют содержание растворенной двуокиси углерода, кальция и карбоната кальция. Определение щелочности началось в 1880-х годах, а  $pH$  — в 1920-х. С тех пор по 1978 г. включительно число станций с определениями  $pH$  и  $Alk$  в океанах составляет в (в тысячах):

Океан	$pH$	$Alk$	Океан	$pH$	$Alk$
Мировой	27	11,5	Индийский	4	2
Тихий	10	4	Северный Ледовитый	2	1,5
Атлантический	11	4			

Большинство станций с определениями  $pH$  и  $Alk$  в океанах выполнено на сравнительно небольших глубинах. Станции с определениями  $pH$  и  $Alk$  глубже 2000 м составляют около 15% от их общего числа. Около 70% всех измерений щелочности и почти 30% всех измерений  $pH$  выполнено в советских экспедициях.

Распределение числа станций по акватории океанов и по сезонам года крайне неравномерно. Лучше изучены северные части океанов, чем южные, а в них — районы, прилегающие к берегам, по сравнению с открытыми частями океанов. В умеренных широтах на теплое время года приходится в несколько раз больше станций, чем на холодное. В Арктике и Антарктике наблюдения производились главным образом в теплое время года, в зимний

сезон количество станций исчисляется только десятками. В тропической и субтропической зонах океанов распределение станций по сезонам практически равномерно.

Количество имеющихся материалов по рН и Alk таково, что заставляет исследователей отказываться от обобщений за многолетний период из-за недостаточной сопоставимости данных. Например, в Океанографическом атласе Международной индоокеанской экспедиции (Wyrtki et al., 1971), в котором содержатся обобщения по многим гидрохимическим параметрам за последние сорок лет, элементы карбонатной системы не упоминаются, хотя по ним имелись наблюдения почти на 4 тыс. станций.

Известны статьи и сводки по элементам карбонатной системы, основанные на результатах отдельных крупных экспедиций, таких, как «Meteor» — 1925—1927 гг. (Wattenberg, 1933), «Albatros» — 1947—1948 гг. (Koszy, 1956), «Обь» — 1957—1959 гг. (Богоявленский, 1969; Иваненков, Губин, 1960), «Витязь» — 1960—1961 гг. (Иваненков, 1964в).

Обобщений многолетних исследований элементов карбонатной системы по отдельным океанам выполнено немного: по Тихому океану — Ф. Кочи (Koszy, 1956), В. Н. Иваненковым (1966), Ю. И. Ляхиным (1968а); по Атлантическому океану — Ю. И. Ляхиным (1972), Ю. И. Ляхиным и В. Н. Иваненковым (1975); по Индийскому океану — В. Н. Иваненковым (1964б). Созданию этих сводок предшествовал длительный и кропотливый труд по оценке достоверности материалов каждой экспедиции, выявлению и исключению сомнительных данных, по учету систематических ошибок и приведению данных в сопоставимый вид. Подробности этого труда изложены как в упомянутых работах, так и в специальных статьях (Богоявленский, 1973; Иваненков, 1964а, 1966, 1967, 1978). Ниже остановимся только на главных выводах из этих работ.

При сравнительном анализе материалов по рН и приведения их в сопоставимый вид учитывалось следующее.

1. Случайные погрешности визуального колориметрического метода измерения рН, по оценкам А. Н. Богоявленского (1973) и В. Н. Иваненкова (1964а, 1966), обычно не превышают  $\pm 0,03$ .

2. Систематические ошибки колориметрического метода за счет неправильного изготовления шкал, неправильной смены индикаторов в отдельных экспедициях доходили до  $\pm 0,02—0,10$ . В большинстве случаев их удавалось обнаружить, исключить или исправить. Некоторые конкретные примеры этих ошибок описаны В. Н. Иваненковым (1964а, 1966, 1967).

3. Систематические различия между величинами рН, полученными с буферными растворами Палича и Мак-Клендона (рН<sub>МК</sub>) (исправленными соответствующими температурными и солевыми поправками), равны для океанской солености 0,09:

$$pH_A = pH_{MK} + \Delta pH_{MK}.$$

Для воды соленостью 33—35‰  $\Delta pH_{MK} = -0,09$ .

4. Случайная погрешность потенциометрического метода измерения рН обычно не превышает  $\pm 0,02$ . Однако в отдельных случаях при больших колебаниях напряжения и частоты электрического тока в корабельной сети, плохого заземления рН-метра, нестабильности электродов эта погрешность может достигать величин в два раза больших.

5. Систематические погрешности потенциометрического метода измерения рН возникают в результате использования неверных буферных растворов при настройке рН-метра или из-за плохого качества электродов. Во всяком случае систематические ошибки могут иметь любые значения от 0,02 до 0,8, и их довольно легко обнаружить.



6. В единицах рН по Сёренсену (в них выражались значения рН, измеренные колориметрическим методом) и по Бьерруму (потенциометрические определения рН в единицах активности) имеется различие, равное 0,03.

7. При обычной гидрохимической обстановке в океанах (окислительные условия) между распределением рН и растворенного кислорода существует прямая зависимость — с увеличением степени насыщения воды кислородом увеличивается и значение рН воды.

8. Многолетний опыт по определению рН различными методами во многих экспедициях от Арктики до Антарктики во всех океанах приводит к выводу об относительно небольшом разбросе данных (на 0,05—0,10) за счет природных процессов от вероятных <sup>1</sup> средних величин рН, характерных для большинства стандартных горизонтов в основных районах океанов. Для расчета этих средних величин к настоящему времени накоплено достаточно надежных данных. Отсюда появилась возможность для оценки правильности наблюдений по отклонению от вероятных средних величин.

9. Большое влияние на значения рН проб воды оказывает коррозия металлических батометров, которая ведет к искусственному завышению рН на 0,03—0,15, а в исключительных случаях (в присутствии сероводорода) и на 0,2—0,3. Это незакономерное увеличение рН сопровождается одновременным повышением щелочности на 0,01—0,04 мг-экв/л, а в исключительных случаях — на 0,04—0,08 мг-экв/л и одновременным уменьшением содержания кислорода на 0,1—0,3 мл/л, а иногда и на 0,3—0,5 мл/л. Кроме того, одновременно происходит занижение действительной концентрации фосфатов на 0,1—0,3 мкг-ат Р/л и нитратов на 0,5—2,0 мкг-ат N/л. Подобного рода искажения результатов относительно легко заметить для глубин 300—500 м и более, когда пробы воды находятся в батометрах более 10—15 мин, при условии, что в серии батометров имеются слабо- и сильнокорродированные металлические батометры или реперные батометры, не подверженные коррозии. Для большинства экспедиций имеются сведения о применявшихся батометрах. Выявление и исключение испорченных батометрами данных, а в некоторых случаях их исправление (если в экспедициях проводились специальные исследования) представляло наиболее трудоемкую работу при обобщении накопленных материалов.

На достоверности материалов по щелочности сказываются главным образом систематические ошибки, так как случайные ошибки находятся обычно в пределах  $\pm 0,05$ — $0,010$  мг-экв/л. Систематические ошибки вызываются, как правило, недостаточно высокой чистотой соды и буры, идущих на определение титра соляной кислоты. По этой причине ошибки могут достигать величин порядка 0,01—0,02 мг-экв/л. Но наибольшую систематическую погрешность в величины Alk и Alk/Cl вносит коррозия металлических батометров, на что указывалось выше.

После тщательного анализа и критического отбора материала, а для глубинных и придонных вод и частичного исправления данных <sup>2</sup> для обобщения осталось около 60% от всего собранного материала, а для глубин более 3000 м — примерно 50%. Оставшиеся данные можно сопоставить со следующей погрешностью: рН  $\pm 0,05$ , щелочность  $\pm 0,02$  мг-экв/л, щелочно-хлорное отношение от  $\pm 0,001$  до  $\pm 0,002$ ,  $p_{CO_2}$   $\pm 0,3 \cdot 10^{-4}$  атм. Материалы по элементам карбонатной системы в каждой отдельно взятой экспедиции имеют в среднем в два раза меньшую погрешность.

Для поверхности и всего слоя фотосинтеза в субарктических, арктических, субантарктических и антарктических районах при систематизации ма-

<sup>1</sup> Более правильно употреблять термин «преобладающих».

<sup>2</sup> Материалы экспедиций Института океанологии им. П. П. Ширшова АН СССР на ИИС «Витязь», «Академик Курчатов» и «Дмитрий Менделеев».



териалов по pH и  $\text{CO}_2$  необходимо их подразделение по сезонам. В субтропиках, тропиках и в экваториальной зоне из-за малых сезонных изменений pH и  $\text{CO}_2$  такое подразделение нецелесообразно<sup>3</sup>. Для этих зон можно пользоваться средними величинами pH и  $p_{\text{CO}_2}$  (за весь период наблюдений). Для всей толщи вод Мирового океана (без морей) от 200 м до дна также целесообразно пользоваться средними величинами pH и  $p_{\text{CO}_2}$ . При анализе материалов по Alk, Alk/Cl и другим элементам карбонатной системы, полученным путем расчета, целесообразно пользоваться средними значениями за весь период наблюдений независимо от сезонов.

#### 4.5.1. Общие закономерности распределения

Общие закономерности вертикального распределения компонентов карбонатной системы излагаются в соответствии с трехслойной химической структурой и четырехслойным расположением гидрологических структурных зон.

Поверхностная зона состоит из поверхностного однородного по физическим характеристикам слоя толщиной 20—30 м в полярных и умеренных областях и 50—80 м в тропиках и субтропиках и подповерхностного слоя до глубин 300—400 м. Эти слои разделены слоем скачка плотности и других физических и химических характеристик с большими вертикальными градиентами. Поверхностная структурная зона отделена от промежуточной слоем раздела толщиной 100—200 м, для которого также характерны большие градиенты плотности и других физических и химических параметров.

Только в поверхностном слое происходит химический обмен океана с атмосферой и идет фотосинтез. Это два главнейших процесса, определяющих круговорот химических элементов в океане.

Направление обмена двуокисью углерода между океаном и атмосферой зависит от величины парциального давления  $\text{CO}_2$  в воде и в атмосфере. В конце 1970-х годов среднее значение  $p_{\text{CO}_2}$  в приводном слое атмосферы над океаном равно  $3,3 \cdot 10^{-4}$  атм, уменьшается в полярных областях до  $3,2 \cdot 10^{-4}$  атм и увеличивается в тропиках до  $3,4 \cdot 10^{-4}$  атм. Процесс фотосинтеза приводит к тому, что в высоко- и среднепродуктивных районах океана  $p_{\text{CO}_2}$  на поверхности становится меньше  $p_{\text{CO}_2}$  в приводном слое атмосферы, и в этих районах идет процесс инвазии — поглощение  $\text{CO}_2$  океаном из атмосферы. Повышение температуры воды ведет к повышению pH, т. е. к уменьшению  $p_{\text{CO}_2}$  в воде. Поэтому тропики и субтропики, где температура воды на поверхности достигает высоких величин, — это области поглощения водой  $\text{CO}_2$  из атмосферы.

Области дивергенций в океане и прибрежных апвеллингов с максимальным динамическим подъемом вод, выносящих к поверхности большие количества  $\text{CO}_2$  из подстилающих слоев, являются зонами выделения  $\text{CO}_2$  из воды в атмосферу. Они есть в любой широтной зоне океана. Области с интенсивным вертикальным обменом до больших глубин — полярные и умеренные зоны с осенне-зимним конвективным перемешиванием, зоны распространения мощных «постоянных» течений, таких, как Гольфстрим, Кurocno, пассатные, экваториальные и им подобные, могут быть как зонами повышенных величин  $p_{\text{CO}_2}$  в поверхностном слое, так и областями с пониженными их значениями, если создаются оптимальные условия для фотосинтеза.

Как видно на рис. 4.9—4.11<sup>4</sup> и табл. 4.9, на поверхности максимальные

<sup>3</sup> В районах действия зимнего и летнего муссонов материалы по pH и  $\text{CO}_2$  можно подразделить для зимнего и летнего периодов.

<sup>4</sup> Карты распределения pH и Alk/Cl построены автором с использованием следующих карт: для Тихого океана использовались данные В. Н. Иваненкова (1966, 1974б); для Атлантического океана — Ю. И. Ляхина и В. Н. Иваненкова (1975, 1977); для Индийского океана — В. Н. Иваненкова и Ф. А. Губина (1960), В. Н. Иваненкова (1964а) Ю. И. Ляхина и В. Н. Иваненкова (1975, 1977); все эти карты были заново переработаны и дополнены новыми материалами.

величины  $p_{CO_2}$  ( $> (3,2 \div 3,6) \cdot 10^{-4}$  атм) и щелочно-хлорного отношения ( $> 0,124$ ), а значит, и минимальные значения pH ( $< 8,1$ ) и степени насыщения воды карбонатом кальция ( $\sim 250$ ,  $R < 110$ ) находятся в высоких широтах — в антарктическом, субантарктическом, арктическом и субарктическом районах. Минимальные величины  $p_{CO_2}$  ( $< (2,8 \div 3,0) \cdot 10^{-4}$  атм) и Alk/Cl ( $< 0,121$ ) и максимальные значения pH ( $> 8,25$ ),  $r$  ( $> 400$ ) и  $R$  ( $> 120$ ) на поверхности присущи субтропикам, тропикам и экваториальной зоне.

От поверхности к нижней границе поверхностной структурной зоны из-за разложения органического вещества происходит увеличение содержания  $CO_2$  и уменьшение величин pH, а из-за растворения карбонатсодержащего материала органического и терригенного происхождения под действием увеличивающегося количества  $CO_2$  уменьшается степень насыщения воды карбонатом кальция и несколько увеличиваются щелочность и щелочно-хлорное отношение. Наибольшего развития эта тенденция достигает в высокопродуктивных районах с высокой температурой, т. е. в восточном экваториально-тропическом районе, в экваториальной зоне, а также в субарктической зоне. Например, в восточном экваториально-тропическом районе на глубинах 250—300 м  $p_{CO_2}$  уже достигает  $(8 \div 9) \cdot 10^{-4}$  атм, а pH 7,7—7,8, степень насыщения воды карбонатом кальция снижается в четыре раза и становится равной 90—110%.

Промежуточная структурная зона характерна тем, что процесс разложения органического вещества продолжается, хотя и со значительно меньшей интенсивностью по сравнению с поверхностной зоной. Содержание двуокиси углерода продолжает увеличиваться, pH,  $r$  и  $R$  — уменьшаться, а Alk и Alk/Cl — увеличиваться. В наибольшей степени этот процесс идет в зонах с максимальной годовой биологической продуктивностью — в восточном экваториально-тропическом районе, в субарктической и экваториальной зонах. Парциальное давление  $CO_2$  здесь достигает максимума —  $(10—11) \cdot 10^{-4}$  атм, pH — минимума — 7,6—7,7, насыщенность вод карбонатом кальция 70—90%, щелочно-хлорное отношение — 0,125—0,126. В южных высоких и умеренных широтах, в субтропиках и тропиках в промежуточной структурной зоне  $p_{CO_2}$  находится в пределах  $(4 \div 6) \cdot 10^{-4}$  атм, pH — 8,0 — 7,8,  $r$  — 200—100%, Alk/Cl — 0,122—0,126.

В глубинной и придонной структурных зонах на компоненты карбонатной системы большое влияние начинает оказывать высокое и все увеличивающееся с глубиной гидростатическое давление. Разложение органического вещества с выделением двуокиси углерода на этих глубинах играет меньшую роль по сравнению с увеличением гидростатического давления. На больших глубинах органическое вещество состоит в основном из стойких к разложению фракций. Из табл. 4.9 видно, что в глубинной и придонной структурных зонах с увеличением глубины растет  $p_{CO_2}$ , уменьшается pH, растет Alk и Alk/Cl, уменьшается насыщенность вод карбонатом кальция. Это означает соответственно увеличение карбонатной агрессивности вод, приводящее к увеличению растворения карбонатсодержащего материала как во взвешях, так и в верхнем слое донных осадков.

К. Калберсон и Р. Питкович (Culbertson, Rykiewicz, 1968) показали, что влияние гидростатического давления на pH в два раза больше, чем это следует из данных К. Буха и С. Гриппенберг (Buch, Grippenberg, 1932). Недоучет этого фактора существенно искажает закономерности вертикального распределения pH и  $p_{CO_2}$ , особенно на больших глубинах. Если не учитывать влияние гидростатического давления, то pH глубже 2000 м должен увеличиваться ко дну ( $p_{CO_2}$  уменьшаться). На самом же деле значение pH с глубиной уменьшается, а  $p_{CO_2}$  растет.

Таблица 4.9. Значения величин компонентов карбонатной системы в Мировом океане (без морей)

Структурная зона	Глубина, м	pH <sub>т</sub>	PCO <sub>2</sub> (n·10 <sup>-4</sup> атм.)	Alk, мв-экв/л	Alk/Ci	r, %	R, %
Антарктическая зона (южнее 55° ю.ш.)							
Поверхностная	0	8,05±0,05	3,6±0,5	2,32±0,04	0,124±0,002	250±20	110±2
Промежуточная	300	7,95±0,05	4,8±0,5	2,33±0,04	0,124±0,002	170±20	105±2
	500	7,90±0,05	5,7±0,7	2,40±0,04	0,125±0,002	170±20	105±2
	1000	7,90±0,05	5,6±0,7	2,41±0,04	0,126±0,002	130±20	103±2
	1500	7,90±0,05	5,5±0,7	2,42±0,04	0,125±0,002	100±10	100±1
Глубинная	2000	7,85±0,05	6,2±0,7	2,42±0,04	0,126±0,002	95±5	99±1
	3000	7,85±0,05	6,3±0,7	2,44±0,04	0,127±0,002	95±5	99±1
Придонная	4000	7,80±0,05	7,0±0,8	2,46±0,04	0,125±0,002	90±5	93±1
	5000	7,75±0,05	7,8±1,0	2,49±0,04	0,125±0,002	85±5	93±1
Субантарктическая зона (55—43° ю.ш.)							
Поверхностная	0	8,10±0,05	3,6±0,5	2,37±0,04	0,124±0,002	230±20	108±2
Промежуточная	300	8,00±0,05	4,6±0,5	2,39±0,04	0,125±0,002	170±20	105±2
	500	8,00±0,05	4,4±0,5	2,38±0,04	0,125±0,002	15±20	103±2
	1000	7,95±0,05	4,9±0,5	2,40±0,04	0,128±0,002	120±10	102±1
	1500	7,90±0,05	5,7±0,7	2,41±0,04	0,126±0,002	95±5	99±1
Глубинная	2000	7,85±0,05	6,2±0,7	2,42±0,04	0,126±0,002	95±5	99±1
	3000	7,85±0,05	6,4±0,7	2,45±0,04	0,127±0,002	95±5	99±1
Придонная	4000	7,80±0,05	7,0±0,8	2,45±0,04	0,127±0,002	90±5	93±1
	5000	7,75±0,05	7,8±1,0	2,46±0,04	0,128±0,002	85±5	98±1
Южная субтропическая зона (43—20° ю.ш.)							
Поверхностная	0	8,20±0,07	3,5±0,5	2,41±0,04	0,122±0,002	450±100	120±5
Промежуточная	300	8,05±0,05	4,2±0,5	2,40±0,04	0,123±0,002	280±30	111±2
	500	8,00±0,05	4,8±0,5	2,40±0,04	0,124±0,002	190±20	107±2
	1000	7,95±0,05	5,2±0,5	2,40±0,04	0,124±0,002	150±20	103±2
	1500	7,90±0,05	5,7±0,7	2,40±0,04	0,125±0,002	100±10	100±1

Таблица 4.9 (продолжение)

Структурная зона	Глубина, м	pH <sup>25</sup>	Р <sub>CO<sub>2</sub></sub> (в 10 <sup>-4</sup> атм)	Alk. экв-экв/л	Alk/Cl	r, %	R, %
Южная тропическая зона (20—5° ю.ш.)							
Глубинная	2000	7,84±0,05	5,6±0,7	2,41±0,04	0,125±0,002	95±5	99±1
	3000	7,85±0,05	6,4±0,7	2,43±0,04	0,126±0,002	95±5	99±1
Придонная	4000	7,80±0,05	7,1±0,8	2,45±0,04	0,127±0,002	90±5	99±1
	5000	7,75±0,05	7,0±1,0	2,46±0,04	0,128±0,002	85±5	98±1
Южная тропическая зона (20—5° ю.ш.)							
Поверхностная	0	8,25±0,05	3,0±0,3	2,37±0,04	0,122±0,002	550±100	125±5
	300	8,05±0,05	4,4±0,5	2,37±0,04	0,122±0,002	300±20	112±2
Промежуточная	500	7,95±0,05	5,4±0,5	2,39±0,04	0,124±0,002	150±10	104±1
	1000	7,90±0,05	5,8±0,7	2,41±0,04	0,125±0,002	130±10	102±1
	1500	7,90±0,05	5,7±0,7	2,43±0,04	0,126±0,002	100±10	100±1
	2000	7,90±0,05	5,7±0,7	2,45±0,04	0,127±0,002	100±5	100±1
Придонная	3000	7,90±0,05	5,7±0,7	2,45±0,04	0,127±0,002	95±5	99±1
	4000	7,85±0,05	6,3±0,7	2,46±0,04	0,128±0,002	90±5	99±1
	5000	7,80±0,05	7,1±0,8	2,48±0,02	0,129±0,001	85±5	97±1
Экваториальная зона (5° ю.ш.—5° с.ш.) <sup>22</sup>							
Поверхностная	0	8,25±0,05	3,0±0,3	2,32±0,04	0,121±0,002	600±100	128±5
	300	7,90±0,05	6,3±0,5	2,37±0,04	0,122±0,002	250±50	110±3
Промежуточная	500	7,85±0,05	6,8±0,7	2,40±0,04	0,124±0,002	150±20	104±2
	1000	7,85±0,05	6,5±0,7	2,41±0,04	0,125±0,002	110±10	101±1
	1500	7,90±0,05	5,7±0,7	2,43±0,04	0,126±0,002	100±5	100±1
	2000	7,90±0,05	5,7±0,7	2,45±0,04	0,127±0,002	100±5	100±1
Придонная	3000	7,85±0,05	6,4±0,7	2,45±0,04	0,127±0,002	95±5	99±1
	4000	7,85±0,05	6,3±0,7	2,46±0,04	0,128±0,002	90±5	99±1
	5000	7,80±0,05	7,1±0,8	2,48±0,02	0,129±0,001	85±5	97±1

Таблица 4.9 (продолжение)

Структурная зона	Глубина, м	рН <sub>с</sub>	PCO <sub>2</sub> (м.10 <sup>-4</sup> атм.)	Alk, мм-экв/л	Alk/Cl	r, %	R, %
Восточный экваториально-тропический район (20° с.ш.—20° ю.ш.) <sup>а</sup>							
Поверхностная	0	8,20±0,10	3,0±0,6	2,37±0,04	0,122±0,002	450±100	120±5
Промежуточная	300	7,80±0,10	7,9±1,5	2,30±0,04	0,123±0,002	100±10	100±2
	500	7,70±0,05	9,8±1,0	2,40±0,04	0,124±0,002	90±10	98±2
	1000	7,75±0,05	8,1±1,0	2,44±0,04	0,125±0,002	75±10	96±2
	1500	7,85±0,05	6,4±0,7	2,42±0,04	0,128±0,002	75±10	96±2
	2000	7,90±0,05	5,6±0,7	2,43±0,04	0,126±0,002	80±15	97±2
Глубинная	3000	7,85±0,05	6,4±0,7	2,44±0,04	0,127±0,002	75±5	96±1
	4000	7,85±0,05	6,3±0,7	2,46±0,04	0,128±0,002	75±5	96±1
	5000	7,80±0,05	7,2±0,8	2,48±0,02	0,129±0,001	75±5	96±1
Северная тропическая зона (5—20° с.ш.)							
Поверхностная	0	8,25±0,05	3,0±0,3	2,35±0,04	0,121±0,002	550±50	125±3
Промежуточная	300	7,95±0,05	5,0±0,5	2,37±0,04	0,122±0,002	200±50	108±2
	500	7,85±0,05	7,1±0,7	2,40±0,04	0,124±0,002	110±20	104±2
	1000	7,80±0,05	7,0±0,8	2,40±0,04	0,124±0,002	100±10	100±1
	1500	7,80±0,05	7,4±0,8	2,41±0,04	0,125±0,002	85±5	98±1
	2000	7,85±0,05	6,5±0,7	2,43±0,04	0,126±0,002	85±5	98±1
Глубинная	3000	7,85±0,05	6,4±0,7	2,45±0,04	0,127±0,002	85±5	98±1
	4000	7,85±0,05	6,4±0,7	2,46±0,04	0,128±0,002	85±5	98±1
	5000	7,80±0,05	7,2±0,8	2,48±0,02	0,129±0,001	80±5	97±1
Северная субтропическая зона (20—45° с.ш.)							
Поверхностная	0	8,25±0,05	2,9±0,3	2,37±0,04	0,121±0,002	400±100	118±5
Промежуточная	300	8,05±0,10	4,4±1,0	2,38±0,04	0,122±0,002	200±50	106±3
	500	7,95±0,10	5,4±1,0	2,40±0,04	0,124±0,002	110±20	104±2
	1000	7,85±0,15	6,5±2,0	2,40±0,04	0,125±0,002	85±20	100±2
	1500	7,90±0,10	5,7±1,0	2,41±0,04	0,125±0,002	85±15	98±2

Таблица 4.9 (окончание)

Структурная зона	Глубина, м	pH <sup>а</sup>	PCO <sub>2</sub> (n·10 <sup>-6</sup> атм)	Alk, мэкв/л	Alk/Cl	r, %	R, %
Глубинная	2000	7,90±0,10	5,7±1,0	2,43±0,04	0,125±0,002	85±15	93±2
	3000	7,90±0,10	5,7±1,0	2,45±0,04	0,127±0,002	85±15	93±2
	4000	7,85±0,05	6,4±0,7	2,44±0,04	0,124±0,002	80±11	97±2
	5000	7,85±0,05	6,4±0,7	2,44±0,02	0,129±0,001	83±10	97±2
Субарктическая зона (45—63° с.ш.)							
Поверхностная	0	8,15±0,10	3,2±0,7	2,33±0,04	0,123±0,002	200±50	103±3
	300	7,85±0,25	6,3±3,6	2,34±0,04	0,123±0,002	130±30	102±2
	500	7,85±0,20	6,3±3,2	2,37±0,04	0,124±0,002	91±20	99±2
	1000	7,80±0,20	5,6±2,5	2,33±0,04	0,124±0,002	85±15	93±2
Промежуточная	1500	7,90±0,15	5,6±2,0	2,39±0,04	0,125±0,002	80±20	93±2
	2000	7,90±0,20	5,6±3,0	2,40±0,04	0,125±0,002	80±20	93±2
	3000	7,90±0,15	5,6±2,0	2,43±0,04	0,124±0,002	80±20	98±2
	4000	7,85±0,10	6,3±1,3	2,45±0,04	0,127±0,002	70±10	97±1
Придонная	5000	7,80±0,05	7,1±0,7	2,45±0,04	0,123±0,002	70±10	97±1
Арктическая зона (севернее 63° с.ш.)							
Поверхностная	0	8,10±0,05	3,2±0,5	2,19±0,06	0,120±0,004	160±40	105±3
	300	8,10±0,05	3,2±0,5	2,33±0,02	0,121±0,001	130±20	102±2
	500	8,10±0,05	3,2±0,5	2,35±0,02	0,121±0,001	120±20	102±2
	1000	8,00±0,05	4,1±0,5	2,37±0,02	0,122±0,001	100±10	100±1
Промежуточная	1500	7,95±0,05	4,8±0,5	2,38±0,02	0,123±0,001	95±5	99±1
	2000	7,90±0,05	5,1±0,5	2,38±0,02	0,123±0,001	95±5	99±1
	3000	7,90±0,05	5,1±0,5	2,39±0,02	0,124±0,001	95±5	99±1
	4000	7,85±0,05	5,9±0,5	2,40±0,02	0,124±0,001	90±5	98±1

<sup>а</sup> С учетом гидростатического давления. <sup>б</sup> За исключением восточной части зоны в Атлантическом и Тихом океанах. <sup>в</sup> В Атлантическом океане до 60° широты от западных берегов и в Тихом океане до 600 миль от берегов Центральной и Южной Америки.

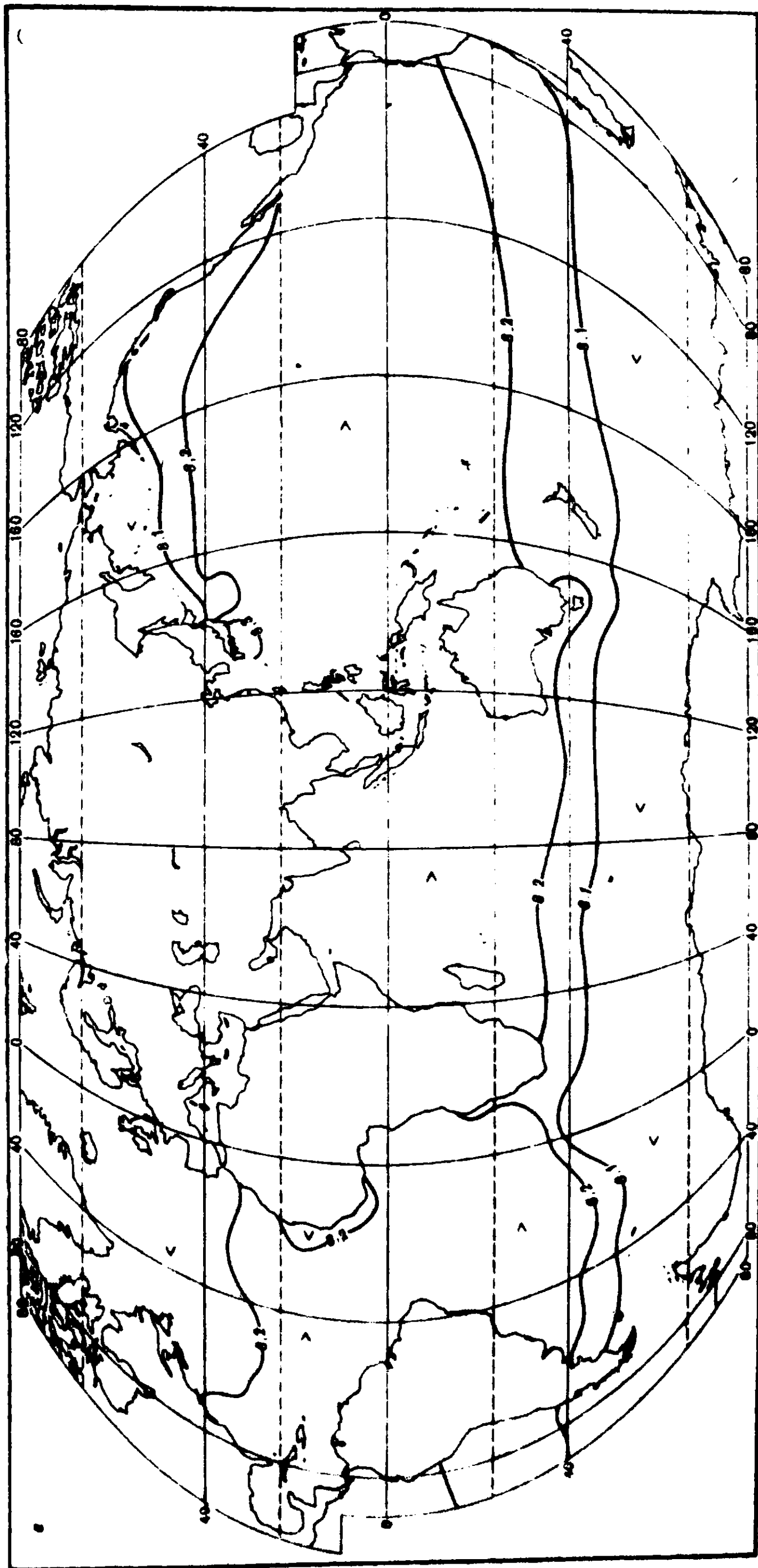


Рис. 4.9. Распределение pH (без учета поправки на давление) в океане  
 • — на поверхности океана зимой северного полушария



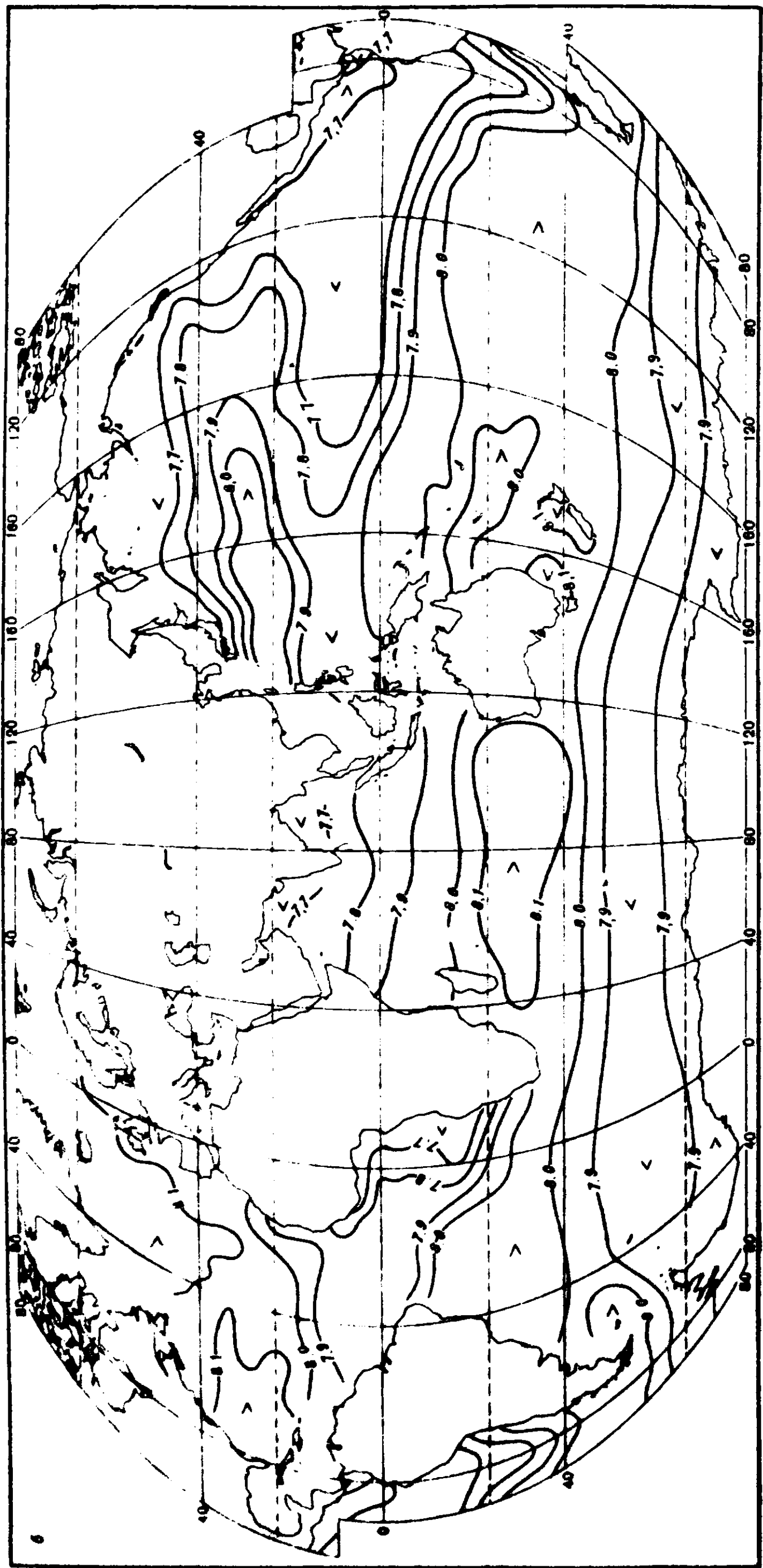


Рис. 4.9. Продолжение

6 — распределение pH на глубине 500 м

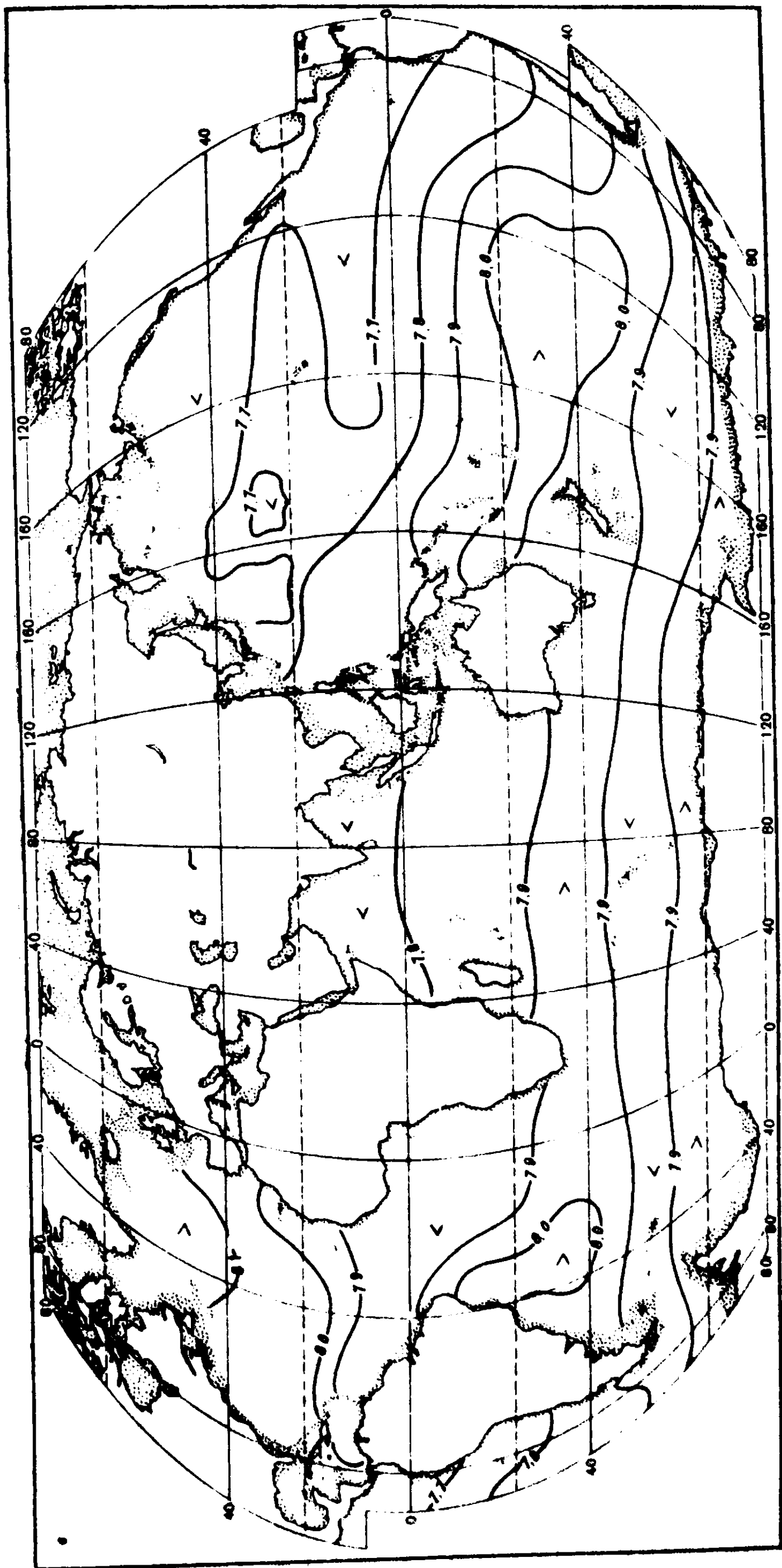


Рис. 4.9. Продолжение  
 — распределение  $t_H$  на глубине 1000 м

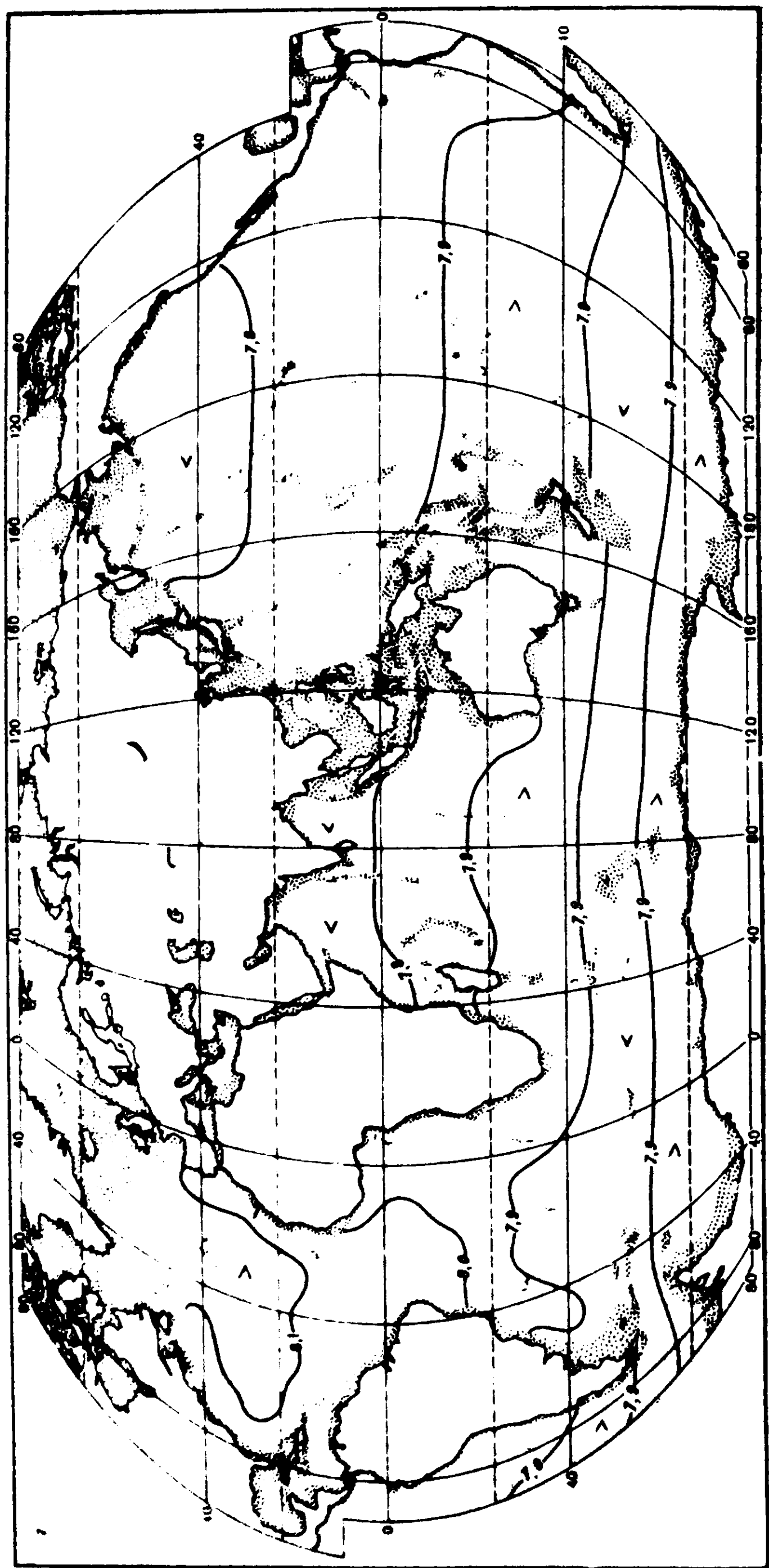


Рис. 4.9. Продолжение

— распределение pH на глубине 2000 м

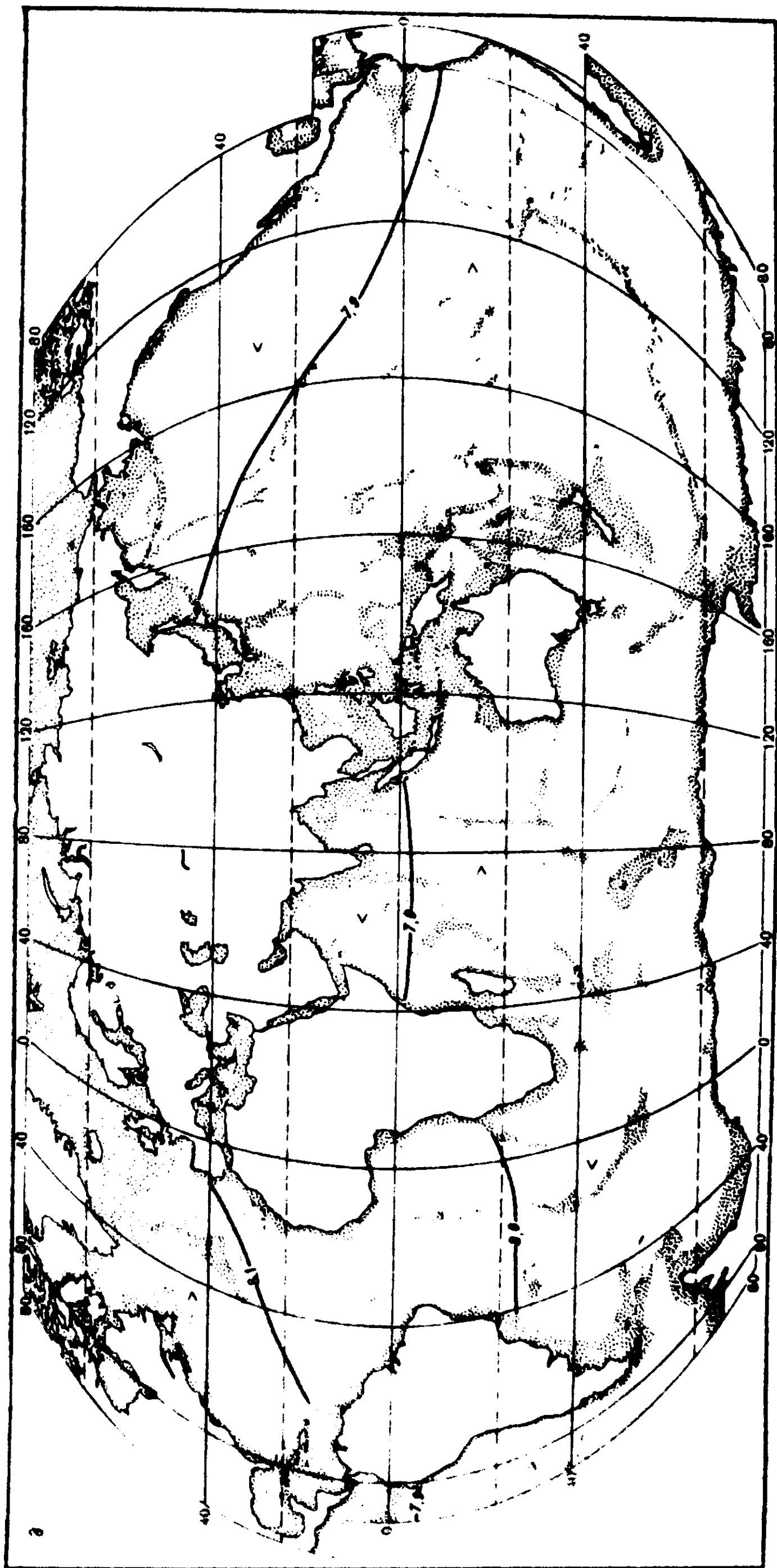


Рис. 4.9. Продолжение

0 — распределение ДН на глубине 3000 м

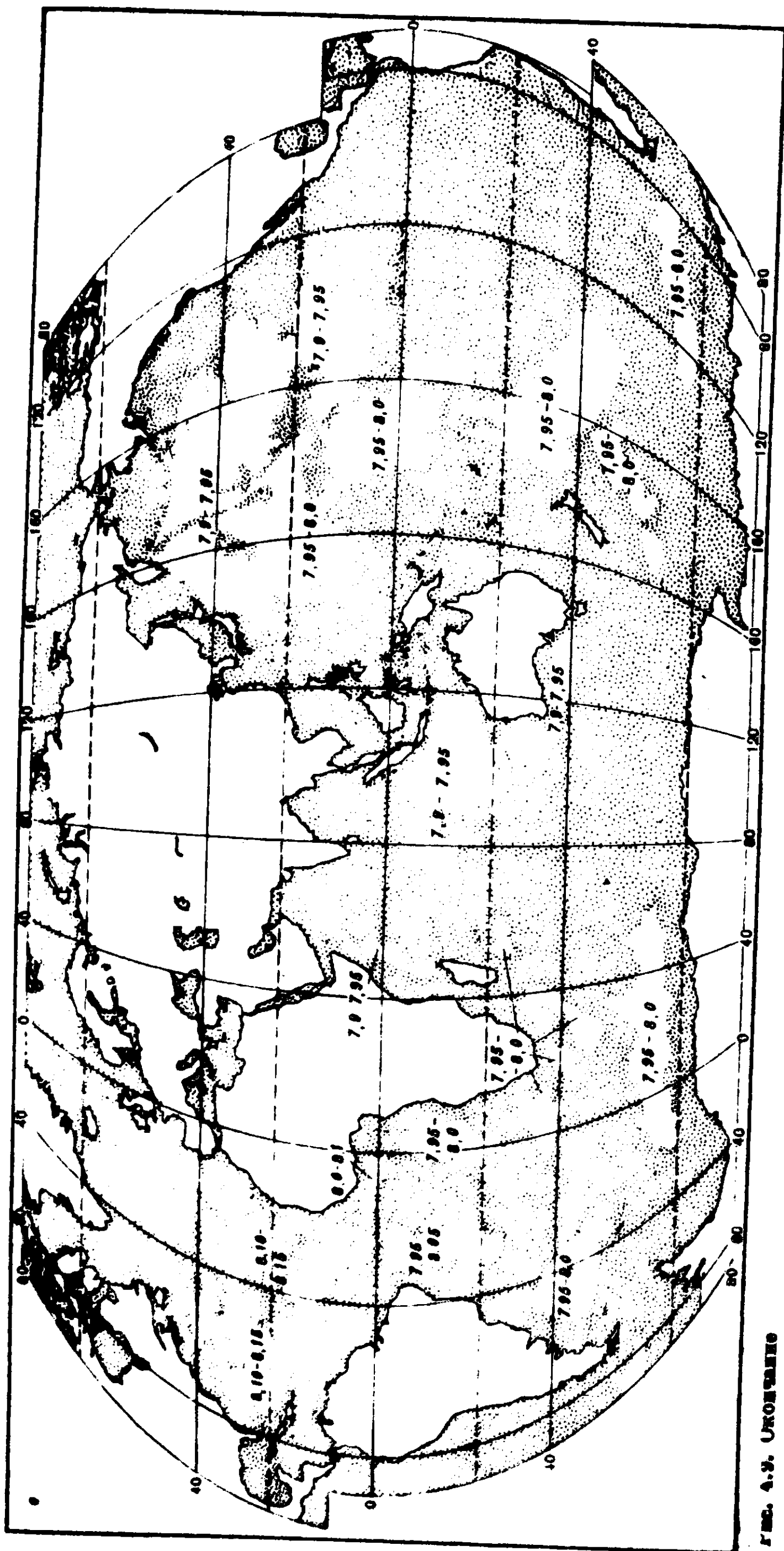


Рис. 4.3. Распределение pH на глубине 5000 м

— распределение pH на глубине 5000 м

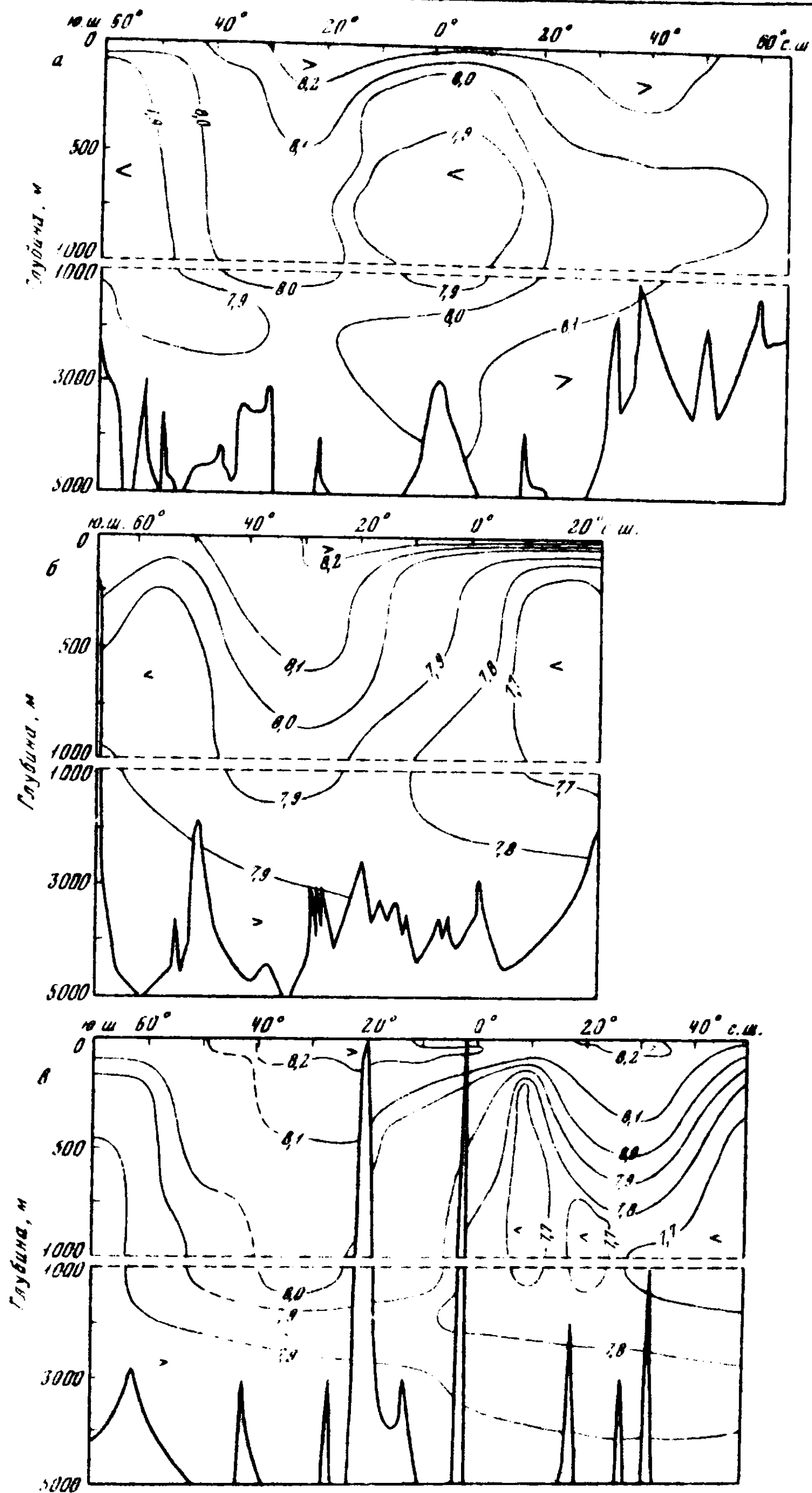


Рис. 4.10. Распределение pH (без поправки на давление) на разрезах по 30° з.д. (а), 65° в.д. (б) и 170° з.д. (в)

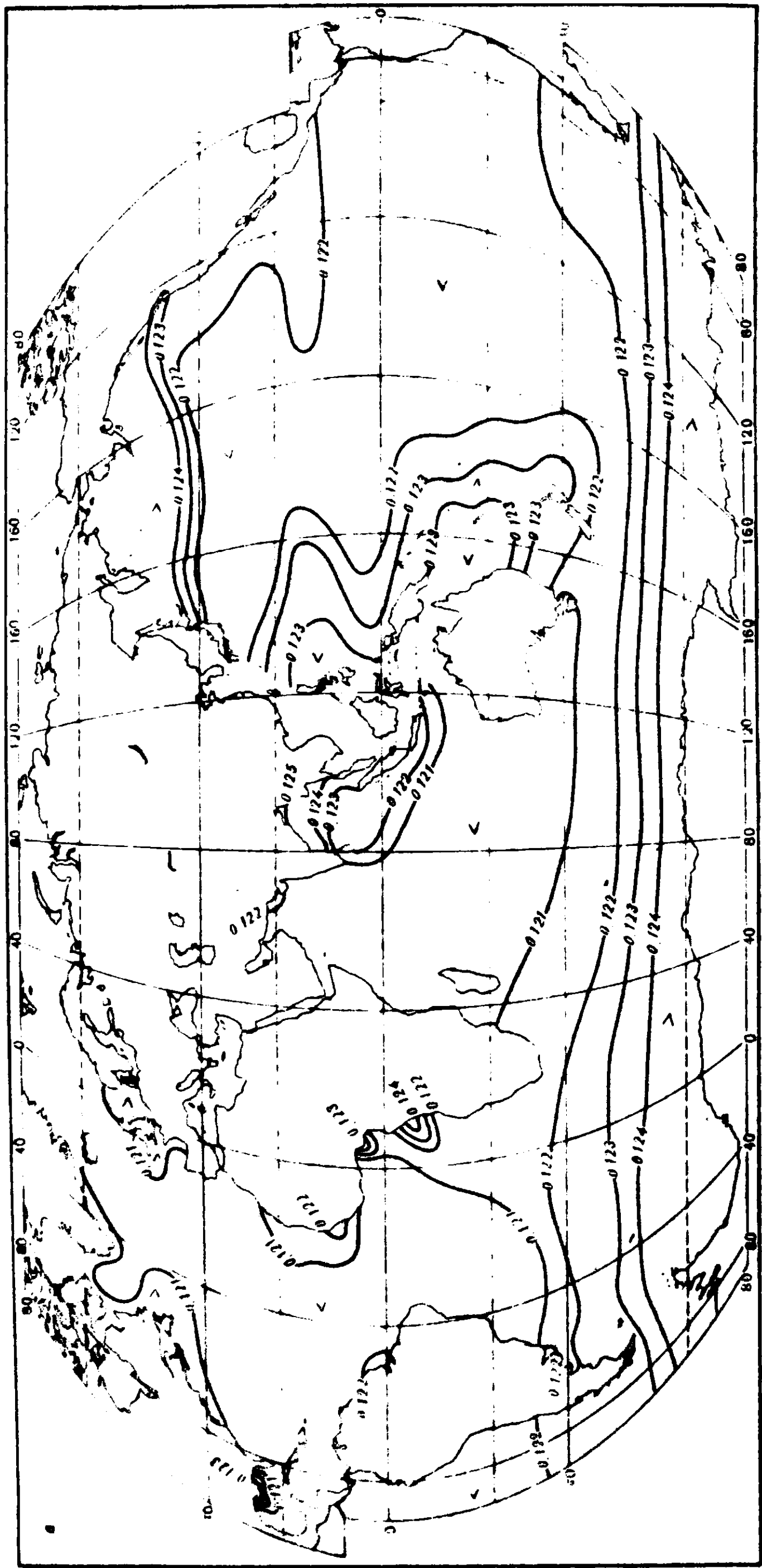


Рис. 4.11. Распределение  $\text{Alk/Cl}$  в океане

а — из поверхности океана



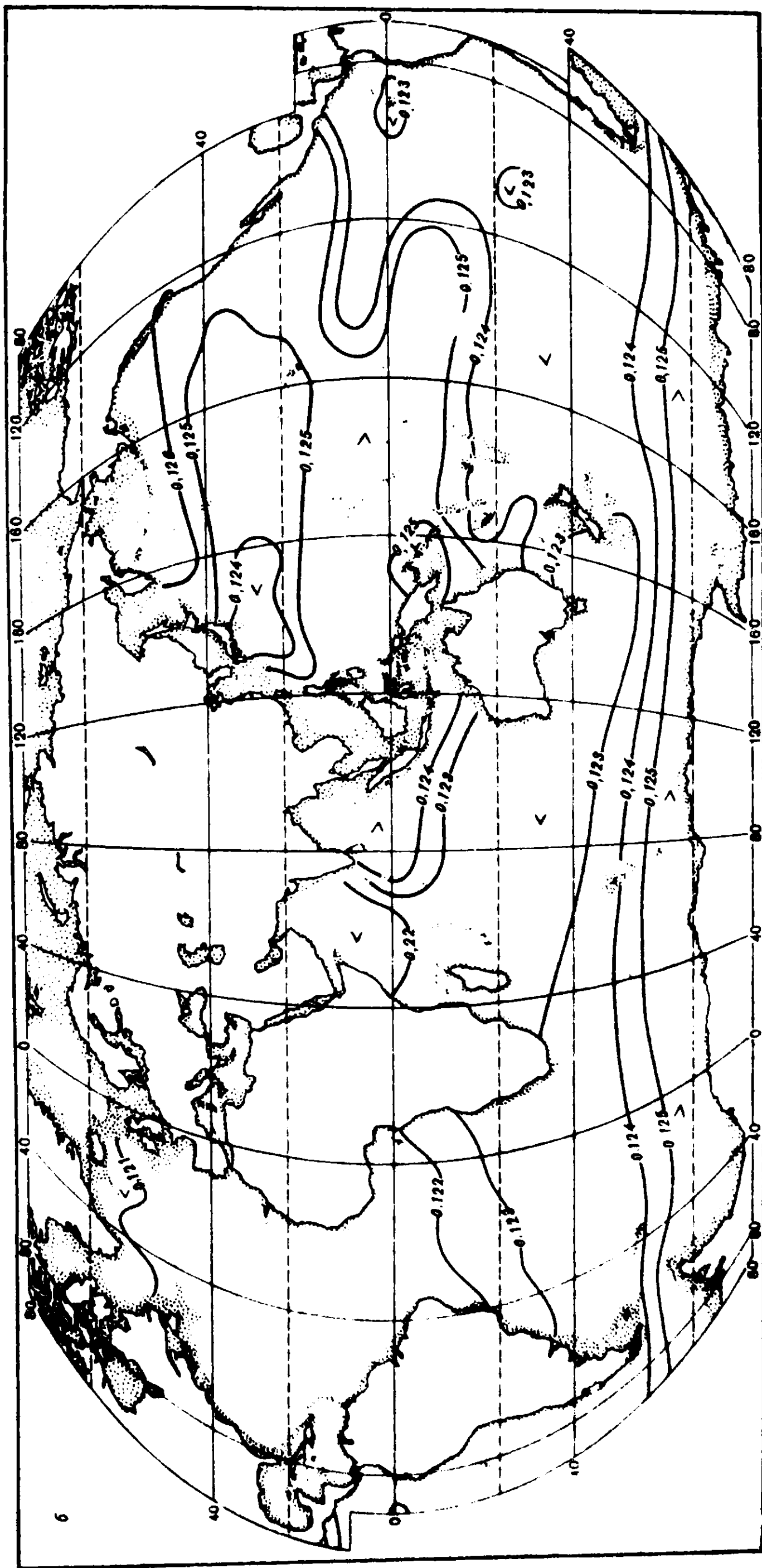


Рис. 4.11.1. Продолжение

6 — АИКУТ на глубине 500 м

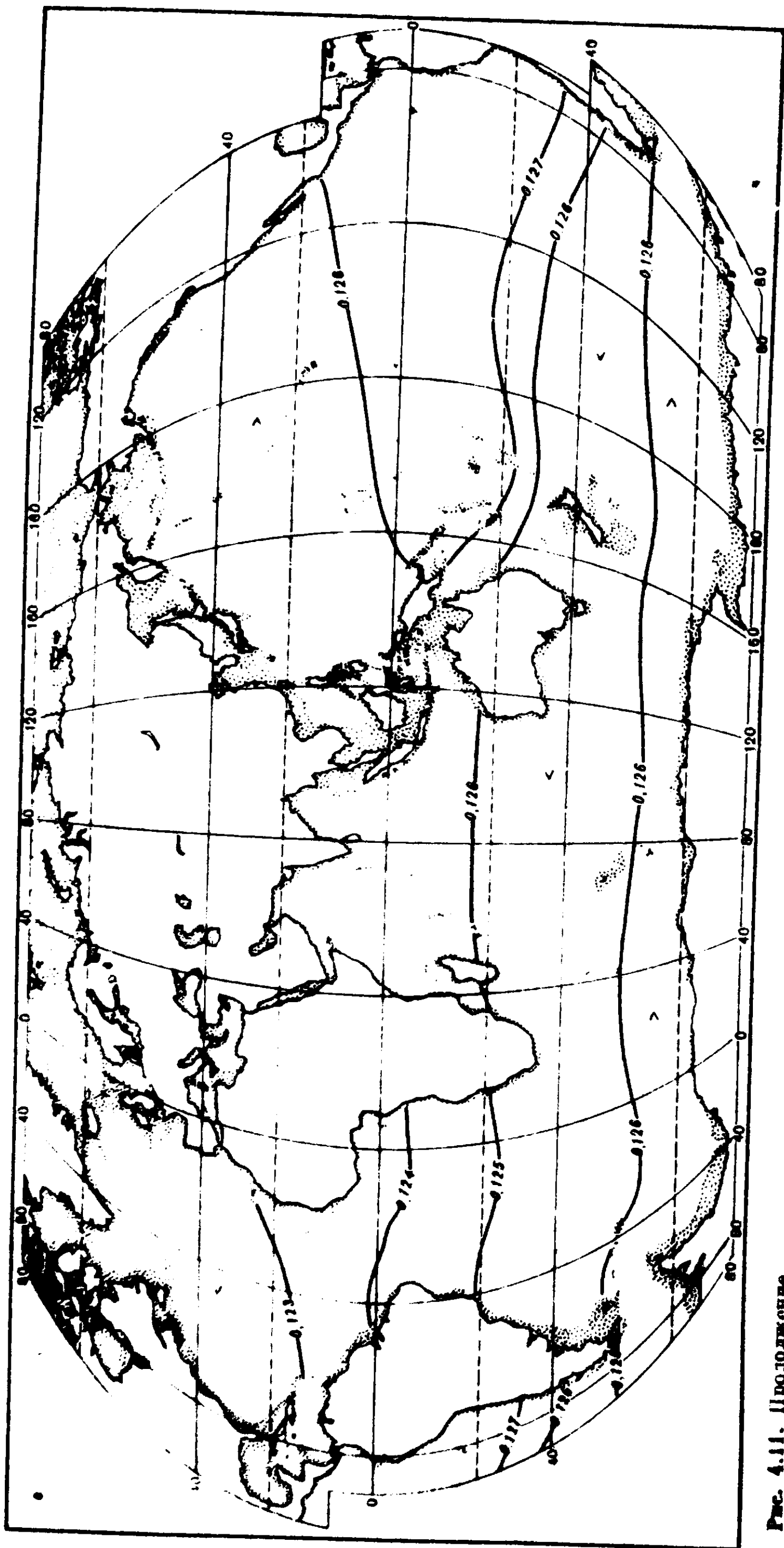


Рис. 4.11. Продолжение  
 $\sigma$  —  $\Delta \text{кг/л}$  на глубине 2000 м

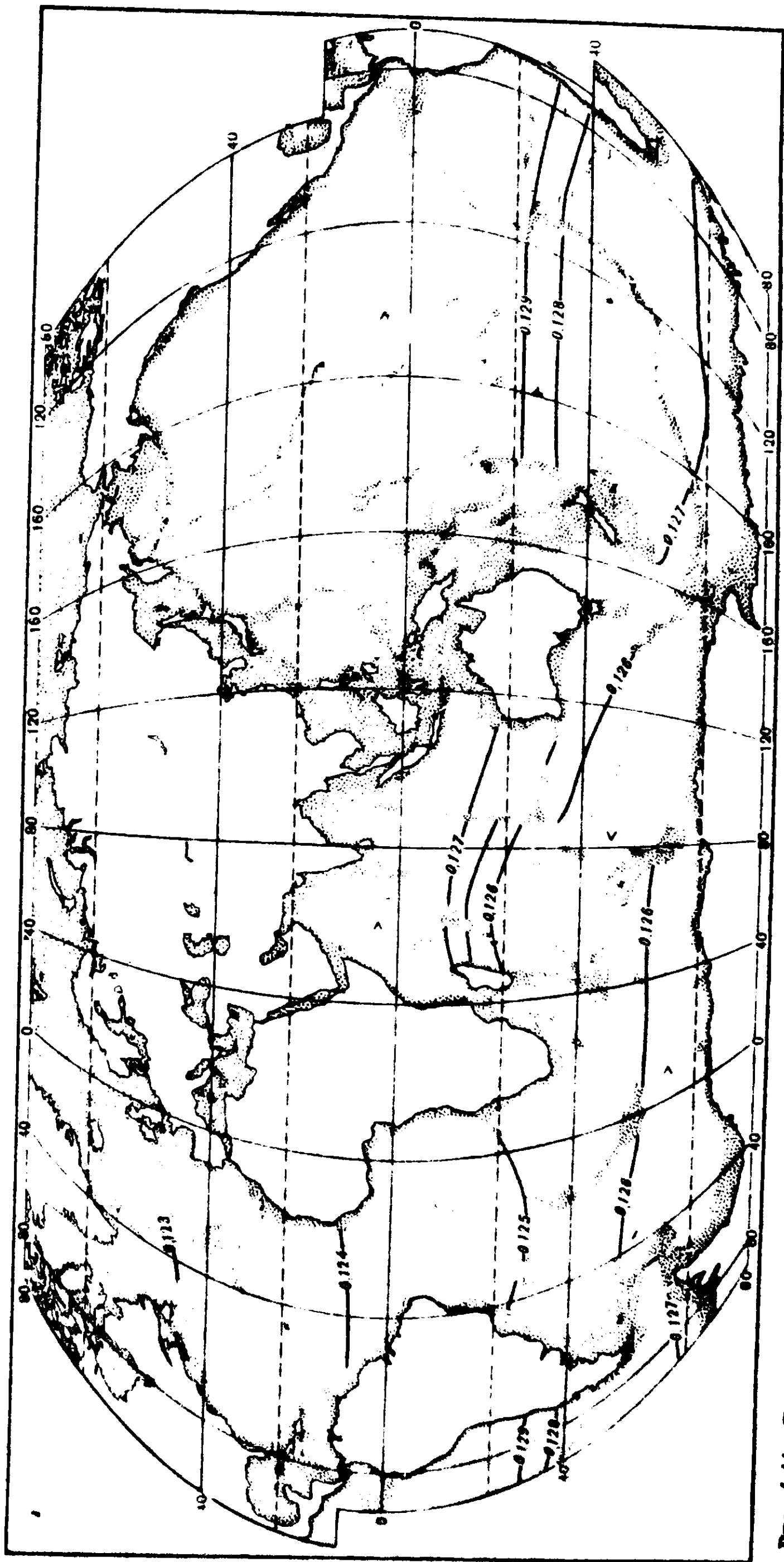


Рис. 4.11. Продолжение

г — АІК/С) на глубине 3000 м

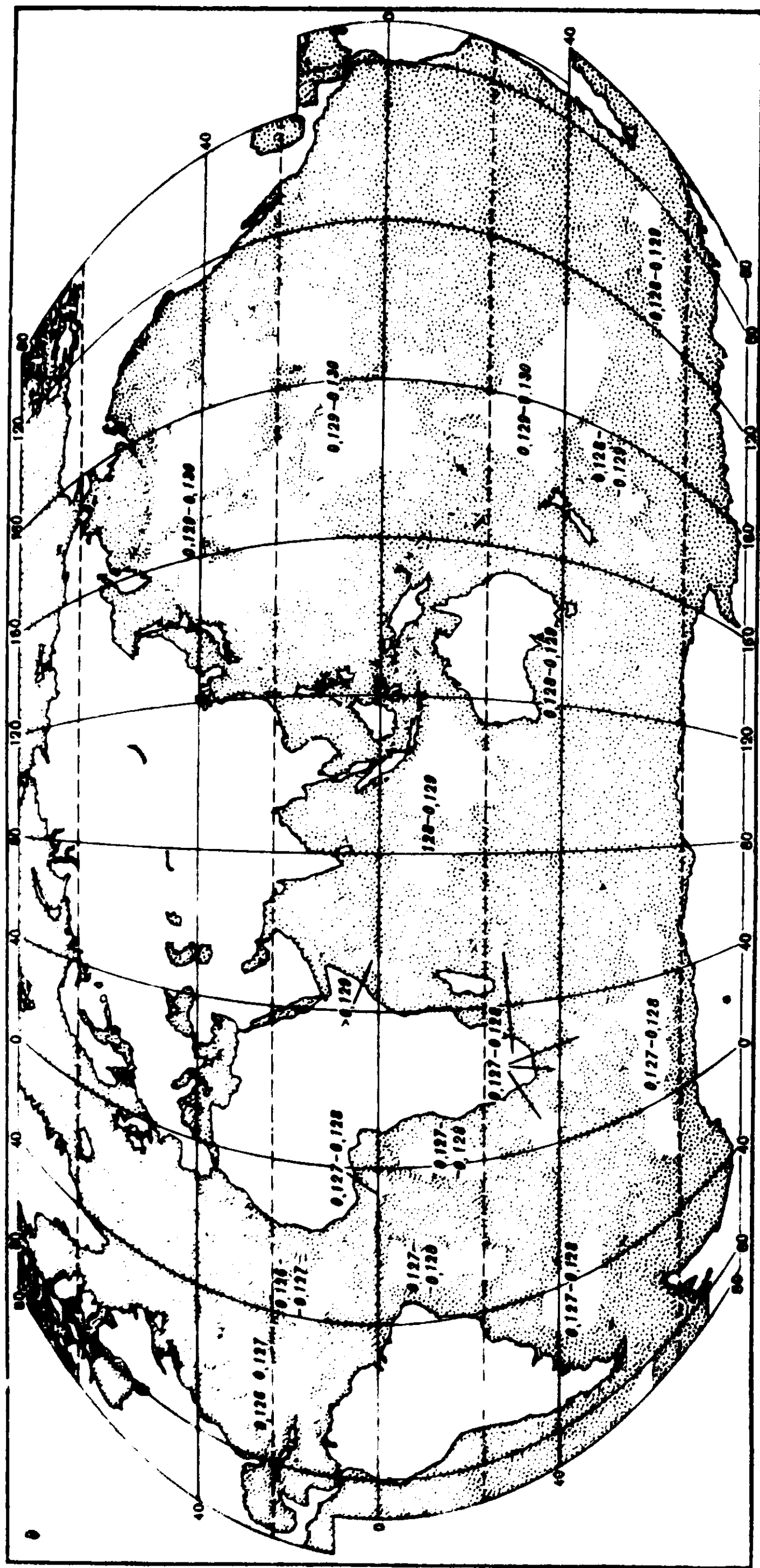


Рис. 4.11. Окошание

0 — Alk/Cl на глубине 5000 м

#### 4.5.2. Особенности распределения в отдельных океанах

Северный Ледовитый океан лежит целиком в арктической зоне и отличается от почти аналогичной антарктической зоны Атлантического, Индийского и Тихого океанов меньшим содержанием двуокиси углерода, большими величинами pH, меньшими значениями щелочности, меньшей насыщенностью поверхностных, промежуточных и глубинных вод карбонатом кальция. Эти отличия вызываются большей интенсивностью вертикального обмена вод Северного Ледовитого океана по сравнению с другими океанами. Кроме того, Северный Ледовитый океан закрыт для поступления глубинных и придонных вод Тихого океана, обогащенных  $\text{CO}_2$  и обладающих большей карбонатной агрессивностью.

Атлантический океан имеет широкий двусторонний водообмен с Северным Ледовитым океаном, откуда в него поступает ежегодно около  $0,4 \cdot 10^6 \text{ км}^3$  холодных, с малой щелочностью, обедненных  $\text{CO}_2$  вод. Это приводит к тому, что субарктическая зона Атлантического океана во всех слоях от поверхности до дна существенно отличается от Тихого океана меньшим содержанием  $\text{CO}_2$  и большими величинами pH, т. е. меньшей карбонатной агрессивностью вод. Это видно на рис. 4.9—4.11. Насыщенность вод карбонатом кальция в субарктическом районе Тихого океана из-за большего содержания  $\text{CO}_2$  значительно ниже, чем в Атлантическом океане. Отсюда щелочно-хлорное отношение в субарктической зоне Атлантики меньше, чем в Тихом океане.

Северная субтропическая зона Атлантического океана по климатическим условиям и особенностям циркуляции вод имеет большое сходство с Тихим океаном. В Индийском океане эта зона практически отсутствует. На поверхности в северных субтропиках парциальное давление двуокиси углерода на  $(0,2 \div 0,5) \cdot 10^{-4} \text{ атм}$  меньше, чем в приповерхностном слое атмосферы в обоих океанах, и северная субтропическая зона океана поглощает  $\text{CO}_2$  из атмосферы. Величина pH в этой зоне из-за высоких температур воды находится, как правило, в пределах 8,2—8,3. Поверхностный слой воды существенно пересыщен карбонатом кальция (300—500%), а щелочно-хлорное отношение достигает минимальных величин (0,119—0,122), причем  $\text{Alk/Cl}$  и в Атлантическом океане меньше, чем в Тихом, а  $\gamma$ , наоборот, больше, чем в Тихом.

Антициклоническое обращение вод в поверхностной и промежуточной структурных зонах северных субтропиков приводит к постоянному динамическому опусканию вод и к пониженным величинам  $p_{\text{CO}_2}$  на этих глубинах, к повышенным значениям pH и насыщенности вод карбонатом кальция, а значит, и к меньшей карбонатной агрессивности вод, меньшей щелочности и к меньшему значению щелочно-хлорного отношения по сравнению с полярными и субполярными районами. В Атлантическом океане на промежуточных и больших глубинах в северных субтропиках по сравнению с Тихим океаном величины pH больше на 0,1—0,3, а  $p_{\text{CO}_2}$  — на  $(1 \div 3) \cdot 10^{-4} \text{ атм}$ ,  $\text{Alk/Cl}$  — на 0,003—0,004 и  $\gamma_{\text{CaCO}_3}$  на 20—50% меньше. В придонной структурной зоне абсолютные величины этих различий между океанами уменьшаются в два-три раза, но их характер и тенденция сохраняются ввиду того, что в Северной Атлантике имеется собственный очаг формирования североатлантических придонных вод. В северной половине Тихого океана придонные воды — это трансформированные воды антарктического происхождения.

Особенности распределения компонентов карбонатной системы в экваториальной, северной и южной тропических зонах трех океанов целесообразно рассматривать совместно.

Глубже слоя фотосинтеза очаги максимальных величин  $p_{\text{CO}_2}$  и минимальных значений pH и  $\gamma_{\text{CaCO}_3}$ , т. е. очаги формирования вод с максимальной карбонатной агрессивностью, находятся в восточной части экваториально-тропической области Атлантического и Тихого океанов. В Индийском океане

такие воды формируются в северотропической зоне — в Аравийском море, распространяясь в Бенгальский залив.

В западной и центральной частях северного и южного тропических районов Атлантического и Тихого океанов на поверхности  $p_{CO_2}$  близко к равновесию с атмосферой или на  $(0,1 - 0,3) \cdot 10^{-4}$  атм меньше равновесного. Значения pH находятся, как правило, в пределах  $8,23 \pm 0,03$ , а  $\gamma_{CaCO_3}$  составляет 500—700%. Такие же величины  $p_{CO_2}$ , pH и  $\gamma$  на поверхности и в слое фотосинтеза характерны и для северной тропической зоны Индийского океана. Щелочно-хлорное отношение в перечисленных областях на поверхности находится в пределах 0,119—0,121. В районах действия речного стока или максимального выпадения атмосферных осадков оно повышается на 0,002—0,004.

В восточной части экваториально-тропического района, а также в центральной и западной частях экваториальной полосы Атлантического и Тихого океанов на поверхности  $p_{CO_2}$  значительно больше равновесного с атмосферой  $(3,4 - 4,2) \cdot 10^{-4}$  атм, pH 8,1—8,2,  $\gamma_{CaCO_3}$  — 300—500%. Уже на глубинах 100—200 м pH понижается до 7,7—7,9,  $\gamma_{CaCO_3}$  — до 110—250%, а  $p_{CO_2}$  повышается до  $(7 - 9) \cdot 10^{-4}$  атм.

В промежуточной структурной зоне восточного экваториально-тропического района Атлантического и Тихого океанов (см. табл. 4.9) величины  $p_{CO_2}$  достигают максимума —  $(9 - 11) \cdot 10^{-4}$  атм, а значения pH — минимума — 7,65—7,75. Насыщенность вод карбонатом кальция становится существенно ниже 100% и достигает 90—70%. Воды промежуточного слоя этих районов океана обладают наибольшей карбонатной агрессивностью. Такими же характеристиками обладают и промежуточные воды северотропического района Индийского океана в Аравийском море и Бенгальском заливе.

В Тихом океане максимумы  $p_{CO_2}$  и минимумы pH вытянуты в виде полосы шириной 10—20° вдоль экватора под течением Кромвела на запад до Маршалловых островов, т. е. на  $\frac{2}{3}$  ширины океана (см. рис. 4.9, б). В Атлантическом океане — это обширные области к югу и к северу от экватора, вытянутые на запад всего на 20°.

Различия в значениях  $p_{CO_2}$ , pH,  $\gamma_{CaCO_3}$ , Alk, Alk/Cl и других химических характеристик в глубинной и придонной структурных зонах между отдельными океанами определяются местоположением очагов формирования глубинных и придонных вод. В Индийском океане западная часть северной тропической зоны (Аравийское море) является очагом формирования глубинных и придонных североиндийских вод. Они обладают самыми высокими значениями  $p_{CO_2}$   $((7 - 8) \cdot 10^{-4}$  атм) в глубинных и придонных слоях Индийского океана, самыми низкими величинами pH (7,7—7,8) и  $\gamma_{CaCO_3}$  (70—82%), наибольшей щелочностью (2,48—2,52 мг-экв/л) и щелочно-хлорным отношением (0,129—0,131), т. е. наибольшей агрессивностью из глубинных и придонных вод Индийского океана. В Атлантическом океане очаги формирования глубинных и придонных вод находятся севернее и южнее тропической области, а в Тихом океане — южнее. Поэтому характеристики компонентов карбонатной системы в тропической зоне Атлантического и Тихого океанов имеют промежуточное значение для каждого океана. В Атлантическом океане в зоне между 20° с. ш. и 20° ю. ш. от 2000 до 5000 м  $p_{CO_2}$  растет от 5,0 до 6,2, pH уменьшается от 7,95 до 7,85,  $\gamma_{CaCO_3}$  уменьшается от 105 до 89%, щелочность растет от 2,40 до 2,46, а Alk/Cl — от 0,124 до 0,128. В Тихом океане в этом же слое экваториально-тропического района  $p_{CO_2}$  растет от  $6,5 \cdot 10^{-4}$  до  $8,0 \cdot 10^{-4}$  атм, pH уменьшается от 7,85 до 7,75,  $\gamma_{CaCO_3}$  уменьшается от 95 до 79%, щелочность растет от 2,47 до 2,52 мг-экв/л, а Alk/Cl — от 0,126 до 0,130.

В южной субтропической зоне влияние циркуляции вод и всех климатических факторов на распределение химических соединений, в том числе и

компонентов карбонатной системы, сказывается в максимальной степени по сравнению с северной тропической зоной. Антициклонические южные субтропические круговороты в каждом океане занимают большую площадь, и динамическое опускание вод в них происходит на большую глубину, чем в северной половине океана.

На поверхности южных субтропиков  $p_{\text{CO}_2}$  в среднем больше равновесного с атмосферой, хотя в их западных частях в Атлантическом и Тихом океанах и в центральной части южных субтропиков Индийского океана  $p_{\text{CO}_2}$  меньше, чем в атмосфере. В восточных частях южных субтропиков Атлантического и особенно Тихого океанов  $p_{\text{CO}_2}$  на поверхности больше  $3,3 \cdot 10^{-4}$  атм, и здесь происходит выделение  $\text{CO}_2$  из океана в атмосферу. Соответственно этому в западных частях южных субтропиков Атлантического и Тихого океанов на поверхности  $\text{pH} > 8,2$ , насыщенность вод карбонатом кальция более 500%,  $\text{Alk/Cl}$  составляет 0,122—0,123, а в восточных частях  $\text{pH}$  находится в пределах 8,15—8,20,  $r$  — 350—500%,  $\text{Alk/Cl} < 0,122$ .

В связи с резко выраженным антициклоническим круговоротом и интенсивным опусканием вод до глубин 1500—2000 м для поверхностной и промежуточной структурных зон южных субтропиков характерны низкие величины  $p_{\text{CO}_2}$  и  $\text{Alk/Cl}$  и высокие значения  $\text{pH}$  и  $r_{\text{CaCO}_3}$  во всех трех океанах (табл. 4.9, рис. 4.9, а — в; 4.10; 4.11, а, б). Различия в значениях компонентов карбонатной системы на одинаковых глубинах между отдельными океанами незначительны. Например, на горизонте 1000 м в южных субтропиках Атлантического, Индийского и Тихого океанов  $\text{pH}$  находится в пределах 7,9—8,0,  $p_{\text{CO}_2}$   $(4,7 \div 5,7) \cdot 10^{-4}$  атм,  $\text{Alk/Cl}$  — 0,124—0,125 (в Тихом океане — 0,125—0,126),  $r_{\text{CaCO}_3}$  — 130—170%.

В глубинной структурной зоне южных субтропиков, находящихся далеко от очагов формирования глубинных североатлантических, североиндийских и северотихоокеанских вод, значения компонентов карбонатной системы в разных океанах на одинаковых горизонтах различаются незначительно. Например,  $\text{pH}$  на горизонте 3000 м во всех трех океанах южных субтропиков находится в пределах 7,8—7,9. Гораздо большие различия в рассматриваемой зоне наблюдаются между их величинами от верхней к нижней границе, а не от океана к океану. С увеличением глубины от 2000 до 4000 м в южных субтропиках  $\text{pH}$  уменьшается от 7,95 до 7,75,  $p_{\text{CO}_2}$  растет от  $5 \cdot 10^{-4}$  до  $8 \cdot 10^{-4}$  атм,  $r_{\text{CaCO}_3}$  уменьшается от 100 до 85%,  $\text{Alk/Cl}$  растет от 0,124 до 0,128.

В придонной структурной зоне южных субтропиков появляются небольшие различия в величинах компонентов карбонатной системы, зависящие от доли придонных вод северного и антарктического происхождения в различных сообщающихся или изолированных котловинах. Однако они по своей величине меньше тех изменений, которые вызываются увеличением гидростатического давления с глубиной.

Субантарктическую и антарктическую зоны, представляющие единое кольцо вод, сужающееся только в проливе Дрейка, целесообразно рассматривать вместе. На поверхности этих зон из-за интенсивного вертикального обмена вод с подстилающими слоями и низких величин  $\text{pH}$  при низких температурах воды  $p_{\text{CO}_2}$  больше равновесного с атмосферой и в среднем равно  $(3,6 \pm 0,5) \cdot 10^{-4}$  атм, т. е. здесь идет преимущественное выделение  $\text{CO}_2$  из океана в атмосферу. В этих зонах океан поглощает  $\text{CO}_2$  из атмосферы только в короткий летний период в отдельных местах, где идет интенсивный фотосинтез. Значения  $\text{pH}$  на поверхности в субтропической зоне находятся в пределах 8,15—8,05, а в антарктической зоне — 8,1—8,0. Насыщенность поверхностных субантарктических и антарктических вод карбонатом кальция находится в пределах 200—250%, отношение  $\text{Alk/Cl}$  по направлению к берегам Антарктиды увеличивается от 0,122 до 0,124 и более. Различия в ве-



личивых  $pH$ ,  $p_{CO_2}$ ,  $Alk$ ,  $Alk/Cl$  и  $\gamma_{CaCO_3}$ , на поверхности между отдельными океанами невелики и малозаметны.

Ввиду того что субантарктическая зона находится между двумя мощными постоянно существующими планетарными конвергенциями — антарктической и южной субтропической, в ее верхнем 1,5-километровом слое господствуют нисходящие движения вод. Из-за этого весь промежуточный слой испытывает на себе большое влияние поверхностного слоя, что проявляется в виде больших значений  $pH$  и малых величин  $p_{CO_2}$  и  $Alk/Cl$  (на всех горизонтах до 1000—1200 м (табл. 4.9). Эта закономерность характерна для всей субантарктической зоны в трех океанах. Различия в величинах  $pH$  и  $p_{CO_2}$  между отдельными океанами в промежуточном слое на одинаковых глубинах незначительны и находятся в пределах погрешности методов определения. Только в крайней восточной части Тихого океана, примыкающей к Чили, до глубин 1000—1500 м  $pH$  существенно (на 0,1) ниже, а  $p_{CO_2}$  заметно выше, чем в других частях субантарктической зоны.

На промежуточных глубинах антарктической зоны из-за восходящих движений вод в цепи циклонических круговоротов, опоясывающих Антарктиду и образующих зону антарктической дивергенции, низкие величины  $pH$  и большие значения  $p_{CO_2}$  находятся ближе к поверхности по сравнению с субантарктической зоной. Например, величины  $pH$  7,95 и  $p_{CO_2} = 4,8 \cdot 10^{-4}$  атм в антарктической зоне находятся уже на глубинах 300 м, в то время как в субантарктике — на глубине 1000 м. Различия в величинах компонентов карбонатной системы между отдельными океанами на промежуточных глубинах антарктической зоны незначительны, но все же заметны. Они достигают максимума между восточной частью антарктической зоны Атлантического океана и восточной частью этой зоны в Тихом океане. По  $pH$  различия достигают 0,1, по  $p_{CO_2}$  —  $1,5 \cdot 10^{-4}$  атм и по  $Alk/Cl$  — 0,002—0,004.

Глубинные циркулярные воды, обращающиеся вокруг Антарктиды с запада на восток в слое от 1000—2000 до 3500—4000 м, формируются из глубинных североатлантических, североиндийских и северотихоокеанских вод. Эти воды, распространяющиеся в южном направлении, достигают северной границы рассматриваемой зоны (43—45° ю. ш.) в значительно трансформированном виде, различаясь друг от друга по солености, щелочности, щелочно-хлорному отношению,  $pH$ ,  $p_{CO_2}$  и другим химическим характеристикам. Эти различия достигают максимума в восточных частях океанов в северной половине субантарктической зоны. Глубинные североатлантические воды характеризуются большими значениями солености,  $pH$  и  $\gamma_{CaCO_3}$  и меньшими величинами  $Alk$ ,  $Alk/Cl$  и  $p_{CO_2}$  по сравнению с глубинными североиндийскими и особенно с глубинными северотихоокеанскими водами. По солености различия составляют 0,05—0,10‰,  $pH$  — 0,1,  $p_{CO_2}$  —  $1,5 \cdot 10^{-4}$  атм,  $Alk/Cl$  — 0,002—0,004 и  $\gamma_{CaCO_3}$  — 10—20%.

Придонные антарктические воды формируются на материковом склоне всей Антарктиды в зимний период из переохлажденных шельфовых и высокосолевых глубинных вод. Они распространяются главным образом с запада на восток, а у дна — с востока на запад. Кроме того, они движутся и в северном направлении во всех трех океанах, достигая в сильнотрансформированном виде Алеутских островов в Тихом океане, 15—20° с. ш. — в Индийском океане и 20—30° с. ш. — в Атлантическом океане. Характерными чертами придонных антарктических вод в районах формирования являются: отрицательная температура, низкая соленость (34,65—34,68‰), низкие величины  $pH$  (7,7—7,8), высокие величины  $p_{CO_2}$  [ $(7-9) \cdot 10^{-4}$  атм], малая насыщенность вод карбонатом кальция (70—90%), большая щелочность (2,45—2,50 мг-экв/л) и высокое значение щелочно-хлорного отношения (0,127—0,128). Наибольшей карбонатной агрессивностью обладают придонные антарктические воды Тихого океана, наименьшей — Атлантического.

## КИСЛОРОД

## 5.1. РАСТВОРИМОСТЬ, НАСЫЩЕННОСТЬ И ПАРЦИАЛЬНОЕ ДАВЛЕНИЕ

Растворимость кислорода в пресной и морской воде, находящейся в равновесии с сухой атмосферой, содержащей по объему 20,95% кислорода при общем атмосферном давлении 760 мм рт.ст., впервые была определена Ч. Фоксом (Fox, 1907) газометрическим методом. Она связана с температурой и хлорностью, согласно Ч. Фоксу, следующим выражением:

$$c_{O_2} = 10,291 - 0,2809 t + 0,006009 t^2 - 0,0000632 t^3 - Cl^\circ/\infty (0,1161 - 0,003922 t + 0,000063 t^2),$$

где  $c_{O_2}$  — концентрация  $O_2$ ,  $см^3/дм^3$ .

Ввиду того что вблизи границы раздела вода—воздух в океане давление водяных паров в атмосфере близко к насыщению, данные Ч. Фокса, относящиеся к сухой атмосфере, не отражали действительной растворимости кислорода. Д. Уиппл и М. Уиппл (Whipple, Whipple, 1911), взяв за основу таблицы Фокса, опубликовали таблицы растворимости с поправкой на давление водяных паров, насыщающих атмосферу при различной температуре.

Г. Трусдейл и сотр. (Truesdale et al., 1955) заново определили растворимость кислорода с учетом давления насыщающих водяных паров модифицированным титриметрическим методом Винклера. Их величины растворимости кислорода отличались от данных Ч. Фокса в меньшую сторону в зависимости от температуры на 1—6%, а в среднем на 4%. Данные Г. Трусдейла и сотр. были приняты без проверки многими исследователями в разных странах, в том числе и в СССР (Богоявленский, Иващенко, 1962). Применение данных Г. Трусдейла и сотр. приводило к тому, что труднообъяснимый дефицит кислорода на значительной площади поверхности океана, получавшийся при использовании таблиц Фокса, смещался не менее труднообъяснимым пересыщением кислородом поверхностных вод даже в олиготрофных (малопродуктивных) районах океана. Это вызвало серию экспериментальных работ по проверке данных Г. Трусдейла и сотр. После опубликования в 1964 г. сведений о систематических ошибках при проведении аналитических работ Г. Трусдейлом и сотр. (потери пода) стали понятными причины, приведшие к занижению их результатов, по сравнению с данными Фокса. Обзор состояния исследований растворимости кислорода в морской воде дан в работе М. И. Максимовой и А. М. Черняковой (1968).

Многочисленные экспериментальные данные по определению растворимости кислорода в пресной и морской воде (Douglas, 1964; Green, 1965; Carpenter, 1966; Green, Carritt, 1967; Murray, Riley, 1971) привели к тому, что Объединенная группа по океанологическим таблицам и стандартам, состоявшая из экспертов нескольких международных организаций (ЮНЕСКО, СКОР, МСИМ и МАФНИ), рекомендовала издать новые таблицы растворимости кислорода. В 1974 г. Национальный институт океанографии Великобритании и ЮНЕСКО издали второй том Международных океанологических таблиц, состоящий из таблиц растворимости кислорода в различных формах выражения ( $см^3/дм^3$ ;  $мкг-ат/дм^3$ ,  $мкг-ат/кг$ ). Эти таблицы рассчитаны на

основе экспериментальных данных указанных выше авторов по формуле, полученной Р. Вейсом (Weiss, 1970):

$$\ln c_{O_2} = -173,4292 + 249,6339 \cdot 100/T + 143,3483 \ln (T/100) - \\ - 21,8492 \cdot T/100 + S^{\circ}_{\text{‰}} [-0,033096 + 0,014259 T/100 - 0,001700 \cdot (T/100)^2],$$

где  $c_{O_2}$  — растворимость кислорода ( $\text{см}^3/\text{дм}^3$ ) при равновесии с атмосферой, насыщенной водяным паром, и общем давлении 760 мм рт. ст.;  $T$  — абсолютная температура (K);  $S^{\circ}_{\text{‰}}$  — соленость (в промилле).

Большая часть экспериментальных данных совпадает с расчетными в пределах  $\pm 0,01 \text{ см}^3/\text{дм}^3$  и почти все — в пределах  $\pm 0,02 \text{ см}^3/\text{дм}^3$ . Следует подчеркнуть, что эти новые таблицы, рекомендуемые для использования всем океанологам, вычислены для атмосферы, содержащей 20,95% кислорода по объему, при относительной влажности 100% и общем атмосферном давлении 760 мм рт. ст.

Приводимые в этой главе значения степени насыщения воды кислородом (в %) рассчитаны исходя из растворимости кислорода, взятой из Международных таблиц (1974).

С увеличением гидростатического давления растворимость газов, не взаимодействующих с водой ( $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ , Ar и др.), уменьшается. Как известно, растворимость кислорода с повышением гидростатического давления на 100 атм уменьшается в среднем на 0,01 мл/л, т. е. на глубине 5000 м она меньше, чем на поверхности, на 0,05 мл/л. Этой величиной можно пренебречь учитывая фактическую точность и погрешности определения кислорода в экспедиционных условиях (дегазация проб воды при подъеме к поверхности негерметичных батометров, погрешности при отборе проб и фиксации кислорода и т. п.).

Растворимость кислорода падает с увеличением температуры и солености. С увеличением температуры от 0 до 30° С растворимость кислорода уменьшается почти наполовину, а с увеличением солености от 0 до 40‰ уменьшается на одну четверть. В открытом океане от полярных районов к тропикам температура воды на поверхности изменяется от  $-1,8$  до  $27-29^\circ \text{C}$  при изменении солености от 33 до 37‰. При одинаковой степени насыщения в 100% из-за изменения растворимости кислорода в этих условиях его концентрация уменьшается от 8,5 до 4,4 мл/л ( $0,76-0,39 \text{ мг-атм/л}$ ) в направлении от полярных районов к тропикам.

О насыщенности вод кислородом судят по отношению фактической концентрации *in situ* к величине его растворимости при данных температуре и солености, выражаемому в процентах. За исключением верхнего 50—100-метрового слоя, где в вегетационный период идет фотосинтез, вся толща вод океана в той или иной степени недопасыщена кислородом.

Согласно закону Генри—Дальтона, концентрация кислорода, соответствующая его парциальному давлению в воде, равновесному с атмосферой, равна растворимости кислорода при его давлении над водой в одну атмосферу, умноженной на его долю в атмосфере. Например, при 0° С и его парциальном давлении в атмосфере над пресной водой в 1 атм растворимость кислорода равна 49,2 мл/л, а содержание кислорода в приводном слое воздуха равно 0,21 атм. При этих условиях концентрация кислорода в воде, соответствующая равновесному парциальному давлению кислорода с атмосферой, составляет  $49,2 \cdot 0,21 = 10,3 \text{ мл/л}$ . Парциальное давление кислорода в воде, выраженное в объемной доле (или в долях атмосферы), равно насыщенности вод кислородом, умноженной на объемную долю кислорода в приводном слое атмосферы. Например, при насыщенности воды кислородом в 70% его парциальное давление в воде равно  $70 \cdot 0,21 = 14,1\%$  (или 0,141 атм).

## 5.2. ПРОЦЕССЫ, УПРАВЛЯЮЩИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ КИСЛОРОДА

Уровень концентрации кислорода в любой точке океана определяется соотношением окислительных и восстановительных процессов, являющихся первичными в расходовании и поступлении кислорода, и процессов обмена с атмосферой и внутри водной толщи, которые, хотя и являются вторичными, все же из-за своей большой скорости играют первостепенную роль в перераспределении кислорода между отдельными слоями и районами океана.

В океане кислород продуцируется при расщеплении воды в процессе фотосинтеза. Расходуется кислород в океане на окислительные процессы: на дыхание живых организмов, на окисление органических и неорганических веществ естественного и антропогенного происхождения.

Обмен кислородом между океанами по своим масштабам не уступает окислительно-восстановительным процессам. Годовой перенос кислорода при водообмене между океанами сопоставим с продуцированием кислорода при фотосинтезе и с биохимическим потреблением кислорода в океане за год (Бруевич, Иваненков, 1971; Иваненков, Гусарова, 1973).

Перенос кислорода в океане по вертикали осуществляется при конвективном и турбулентном перемешивании, а также при динамическом опускании и подъеме вод. Скорость переноса кислорода по вертикали на 3—6 порядков меньше, чем по горизонтали. При этом необходимо учитывать, что горизонтальные размеры океана больше вертикальных на 3—4 порядка. Молекулярной диффузией кислорода в процессах переноса можно пренебречь, так как она на 2—4 порядка меньше скорости турбулентного перемешивания.

Кислород в океане распределен неравномерно как по вертикали, так и по площади. Вертикальные структурные зоны в океанах, отдельные океаны и их районы существенно отличаются друг от друга по запасам и содержанию кислорода в зависимости от особенностей стратификации, циркуляции и биологической продуктивности вод.

В поверхностной структурной зоне океана, простирающейся в глубину в среднем до 300 м, идут следующие процессы: продуцирование кислорода при фотосинтезе; поступление кислорода из атмосферы, если его парциальное давление в воде на поверхности меньше, чем в атмосфере, и его отдача в атмосферу, если  $p_{O_2}$  в воде на поверхности больше, чем в приповерхностном слое атмосферы; биохимическое потребление кислорода на дыхание живых организмов (в среднем 20% от валовой продукции кислорода при фотосинтезе (Кобленц-Мишке, 1977)) и на окисление косного органического вещества, главным образом нестойкого. Принято считать, что в среднем 90% создаваемого ежегодно органического вещества разлагается до конечных продуктов в поверхностной структурной зоне (Скопинцев, 1950, 1975; Иваненков, 1977ж).

В поверхностной структурной зоне с наибольшей интенсивностью идут все динамические процессы: перемешивание вод при ветровом волнении, турбулентное перемешивание в течениях, которые здесь имеют максимальные скорости. В этой же зоне максимально развито конвективное перемешивание из-за понижения температуры в осенне-зимнее время в умеренных и особенно в полярных широтах и из-за осолонения вод в южных и северных субтропиках и тропиках в любое время года.

В поверхностной структурной зоне в наибольшей степени развита стратификация вод, возникающая из-за различия в вертикальных градиентах плотности, обусловленных сезонной изменчивостью температуры и солености, сопровождающихся формированием и распространением подповерхностных вод с повышенной соленостью.

В промежуточном, глубинном и придонном слоях биохимическое потребление кислорода (БПК) убывает с глубиной по экспоненциальному закону

(Wuttki, 1962). Суммарная величина годового БПК в этих слоях составляет 10% от ежегодной продукции кислорода. В единице объема на промежуточных глубинах она на один порядок меньше, чем в слое фотосинтеза, в глубинных водах — на два порядка, а в придонных водах — меньше на три порядка (Скопинцев, 1964а, 1975а; Иваненков, 1965, 1977ж).

Поверхностная структурная зона получает кислород при фотосинтезе в вегетационный период и из атмосферы в холодный период года на всей площади океана. Промежуточная структурная зона до слоя с минимальным содержанием кислорода снабжается кислородом также на всей площади океана путем турбулентного обмена с поверхностной структурной зоной. Все глубины океана ниже слоя с минимальной концентрацией кислорода аэрируются только в районах формирования промежуточных, глубинных и придонных вод в субполярных и полярных широтах. Распространяясь из районов формирования, эти воды снабжают кислородом другие части океанов на соответствующих глубинах.

Промежуточный минимум кислорода существует на тех глубинах, где поступление кислорода сверху (при обмене с поверхностными обогащенными кислородом водами) и снизу (при обмене с промежуточными и глубинными водами) минимально при небольших величинах биохимического потребления кислорода (Иваненков, 1977б).

Промежуточные минимумы (так же как и максимумы) кислорода в открытом океане имеют свои очаги формирования и распространяются путем переноса вод с течениями. Очаги минимума кислорода в океане находятся или на дне (у дна) в районе шельфов в областях с высокой первичной продукцией, или на промежуточных глубинах в средних частях циклонических круговоротов, для которых также характерна высокая первичная продукция. Очаги формирования промежуточного максимума кислорода располагаются в зонах планетарных конвергенций и антициклонических круговоротов, а также в полярных районах с глубоко распространяющейся конвекцией.

В южных субтропических и тропических, а также в экваториальном районах океана существуют два промежуточных минимума кислорода, разделенных слоем с его промежуточным максимумом. Образование двух минимумов кислорода происходит при вторжении субантарктических промежуточных вод (с относительно высоким содержанием кислорода) в слой с его пониженной концентрацией (Wattenberg, 1938; Sverdrup et al., 1942; Иваненков, Губин, 1960; Бубнов, 1967).

Иное происхождение имеют поверхностный и подповерхностные максимумы кислорода в слое фотосинтеза или непосредственно под ним. Для умеренных, субполярных и полярных широт механизм их возникновения, существования и разрушения в зависимости от изменения температуры и интенсивности фотосинтеза показан А. Н. Богоявленским, (Бруевич и др., 1960). В субтропиках и тропиках подповерхностный максимум (или максимумы) есть результат фотосинтеза. Влияние сезонных изменений температуры на возникновение и существование подповерхностного максимума кислорода в субтропиках и тропиках несущественно из-за незначительности этих изменений.

### 5.3. ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КИСЛОРОДА В ОКЕАНЕ

Вначале рассмотрим основные закономерности распределения кислорода в океане по вертикали по структурным зонам, а затем по широтным зонам шир и малых концентраций кислорода в промежуточной, глубинной и придонной структурных зонах.



Поверхностная структурная зона отличается от всех других зон максимальной насыщенностью вод кислородом, близкой к 100%, причем в слое фотосинтеза в вегетационный период концентрация  $O_2$  заметно больше равновесной с атмосферой. В тех областях океана, где вертикальный градиент плотности в этой зоне мал до нижней ее границы, степень насыщения и концентрация кислорода с глубиной уменьшаются постепенно и незначительно.

В высокопродуктивных областях океана, где вертикальный градиент плотности под слоем фотосинтеза резко возрастает, т. е. увеличивается стратификация и уменьшаются интенсивность и масштабы вертикального обмена вод, а значит, уменьшается и поступление кислорода в нижележащие слои при его большом биохимическом потреблении, концентрация и степень насыщения воды кислородом с глубиной резко падают. В таких районах океана содержание кислорода у нижней границы поверхностных вод достигает очень малых значений, близких к минимальному. В этих районах минимальные значения концентрации кислорода находятся в слое раздела между поверхностной и промежуточной структурными зонами и в верхней части промежуточной структурной зоны.

Промежуточные субарктические северотихоокеанские и промежуточные североиндийские воды аравийского происхождения в районе своего формирования обладают очень малым содержанием кислорода (менее 0,5 и 0,2 мл/л соответственно или менее 0,045 и 0,018 мг-ат/л), ввиду того что они образуются в области циклонических круговоротов, для которых характерна высокая биологическая продуктивность и резкая стратификация вод. Для северных половин Тихого и Индийского океанов источником поступления кислорода в промежуточную и глубинную структурные зоны являются придонные воды антарктического происхождения, и вертикальный обмен с ними замедлен. Поэтому поступление кислорода снизу на глубины 1000—2000 м незначительно.

Промежуточная субарктическая североатлантическая вода обогащена кислородом при своем формировании (насыщенность 75—85% с концентрацией кислорода 5,5—6,5 мл/л или 0,49—0,58 мг-ат/л). Она распространяется на юг до 35° с. ш., обогащая слой минимума кислорода в своей верхней части. Поэтому минимум кислорода к северу от 35° с. ш. в Атлантическом океане выражен слабо, концентрации кислорода в нем 4—6 мл/л (0,36—0,54 мг-ат/л, 60—70%-ное насыщение).

Промежуточные субантарктические воды, формирующиеся в полосе между антарктической и южной субтропической конвергенциями, проникают, судя по минимуму солености, в Атлантическом океане до 20—25° с. ш., а в Индийском и Тихом океанах — до 10° с. ш. Вторгаясь в мощный слой с пониженным содержанием кислорода, образованный на глубинах 200—1500 м в северной половине Индийского и Тихого океанов, а также в восточной части Тихого и Атлантического океанов, промежуточные субантарктические воды своим присутствием создают в южных субтропиках и тропиках трех океанов промежуточный максимум кислорода и два его промежуточных минимума. Верхний минимум располагается в слое раздела между поверхностной и промежуточной зонами или в верхней части промежуточной структурной зоны, а нижний — в слое раздела между промежуточной и глубинной структурными зонами или даже в верхней части глубинной структурной зоны.

В очагах формирования глубинных и придонных вод концентрация кислорода уменьшается ко дну незначительно. Например, в очаге формирования глубинных и придонных североатлантических вод в зимний период содержание кислорода от 1500 до 3000—4000 м уменьшается от 6,5—6,7 мл/л (0,58—0,60 мг-ат/л) до 6,3—6,5 мл/л (0,56—0,58 мг-ат/л) соответственно. В зоне формирования придонных антарктических вод вблизи материкового

силлона Антарктиды зимой южного полушария содержание кислорода на глубинах от 700—1000 до 3000—4000 м уменьшается от 7,0—6,5 мл/л (0,63—0,58 мг-ат/л) до 5,7—5,5 мл/л (0,51—0,49 мг-ат/л). При формировании глубинных и придонных североиндийских вод в Аравийском море концентрация кислорода в них растет от 1,0—1,5 до 2,00—2,5 мл/л (от 0,09—0,13 до 0,18—0,22 мг-ат/л) при увеличении глубины от 1500 до 4000 м, так как источником кислорода в них является сильнотрансформированная придонная вода антарктического происхождения.

Для глубинной структурной зоны вне очагов формирования глубинных вод, т. е. на подавляющей площади океана, наиболее общей закономерностью является увеличение концентрации кислорода с глубиной от минимальных значений на верхней границе до величин, несколько меньших, чем было отмечено выше для районов формирования глубинных вод в Атлантическом и Тихом океанах, а в Индийском океане — увеличение до больших значений по сравнению с очагами формирования глубинных североиндийских вод.

В придонной структурной зоне тенденция изменения с глубиной содержания кислорода такая же, как и в глубинной структурной зоне, т. е. в районах формирования придонных вод наблюдается уменьшение концентрации кислорода ко дну, а в остальных районах океана — увеличение содержания кислорода ко дну, но до значений, заметно меньших, чем в очагах формирования придонных вод. В тех случаях, когда над придонными антарктическими водами располагаются глубинные или придонные воды североатлантического происхождения, более богатые кислородом, изменения концентрации кислорода с глубиной в придонной структурной зоне оказываются обратными, т. е. ко дну концентрации кислорода уменьшаются.

Таковы общие закономерности вертикального распределения кислорода в океане. Конкретные значения концентраций кислорода видны на рис. 3.6 и 3.7, 5.1<sup>1</sup> и 5.2.

Рассмотрим теперь общие закономерности распределения кислорода по площади океана. Они видны из карт распределения кислорода на поверхности и на горизонтах 200, 500, 1000, 2000, 3000, 5000 м, а также в слое минимума кислорода (см. рис. 5.1) и на меридиональных разрезах (см. рис. 5.2).

На поверхности прежде всего бросается в глаза громадная область к северу и к югу от экватора до 25—35°, занимающая почти 40% площади океана, где в течение круглого года, независимо от сезона, содержание кислорода меньше 5,0 мл/л (0,45 мг-ат/л), а в отдельных местах — меньше 4,5 мл/л (0,40 мг-ат/л) при степени насыщения преимущественно  $100 \pm 2\%$ . В продуктивных районах — у берегов, в местах подъема вод под влиянием динамических причин или рельефа дна или их совместного действия — содержание кислорода из-за большой интенсивности фотосинтеза повышено на 0,2—0,5 мл/л (на 4—10%). Из-за исключительно интенсивного фотосинтеза в наиболее продуктивных районах — в местах апвеллингов у западно-африканского, чилийского, перуанского, сомалийского берегов, на шельфе в Аравийском море, в Персидском, Бенгальском, Сиаменском заливах, в морях Индонезийского архипелага, в Южно-Китайском и Восточно-Китайском и дальневосточных морях — концентрация кислорода на поверхности кратковременно повышается до 6—10 мл/л (0,54—0,89 мг-ат/л), насыщение

<sup>1</sup> Карты построены авторами с использованием следующих карт: для Тихого океана использовали данные А. М. Черняковой (1966, 1974), для Атлантического океана — В. Н. Виноградова и В. Н. Иваненкова (1977) и В. Н. Иваненкова (1977б), для Индийского океана — В. Н. Иваненкова и Ф. А. Губина (1960), В. Н. Иваненкова и др. (1964), В. Н. Виноградова и В. Н. Иваненкова (1977), К. Виртки и др. (Wyrčki et al., 1971); все эти карты были заново переработаны и дополнены новыми материалами по Тихому океану А. М. Черняковой, по Атлантическому и Индийскому океанам — В. Н. Иваненковым.



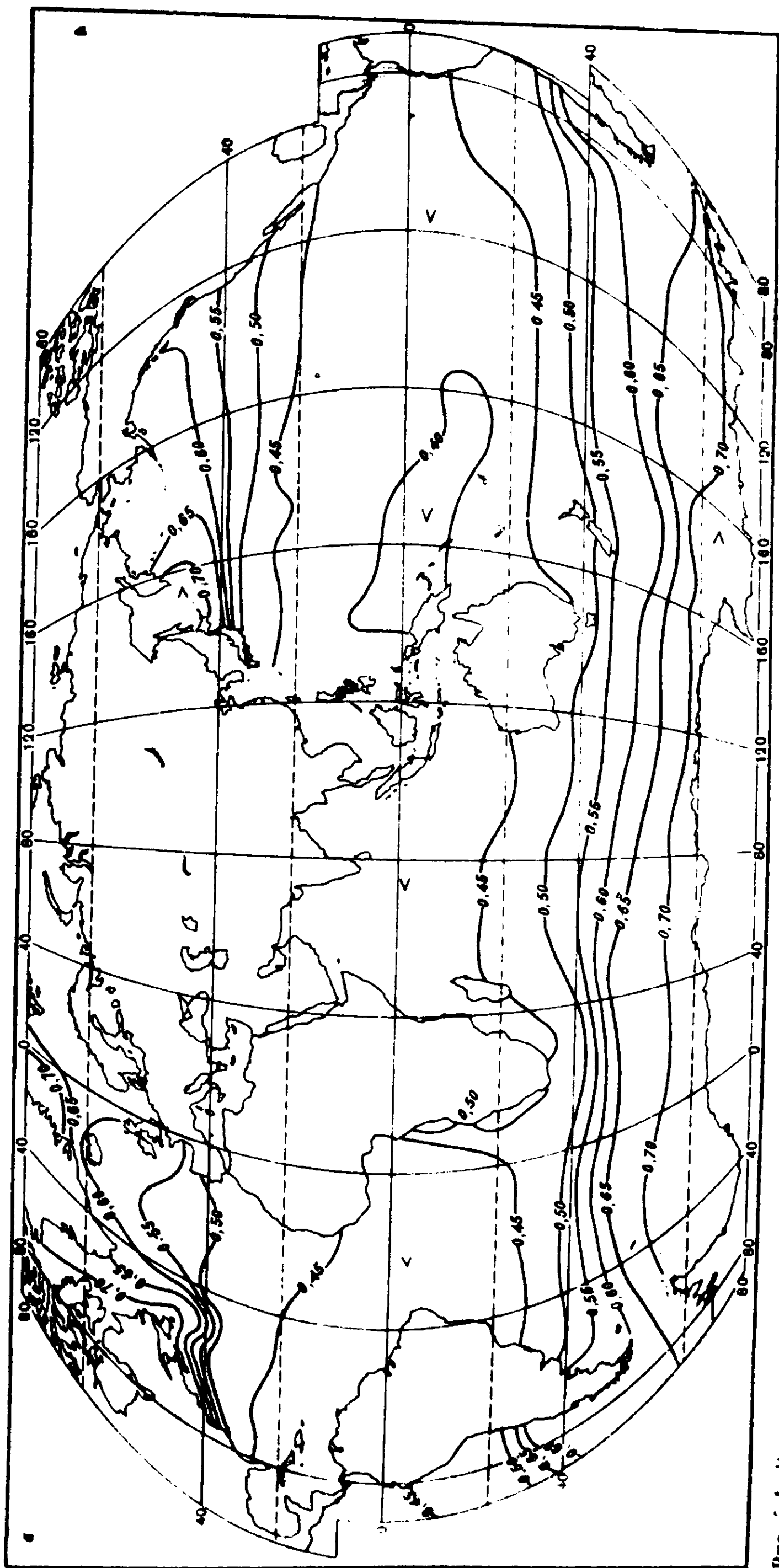


Рис. 5.1. Распределение кислорода (в дмг/л) в океане  
а - на поверхности воды широт северного полушария

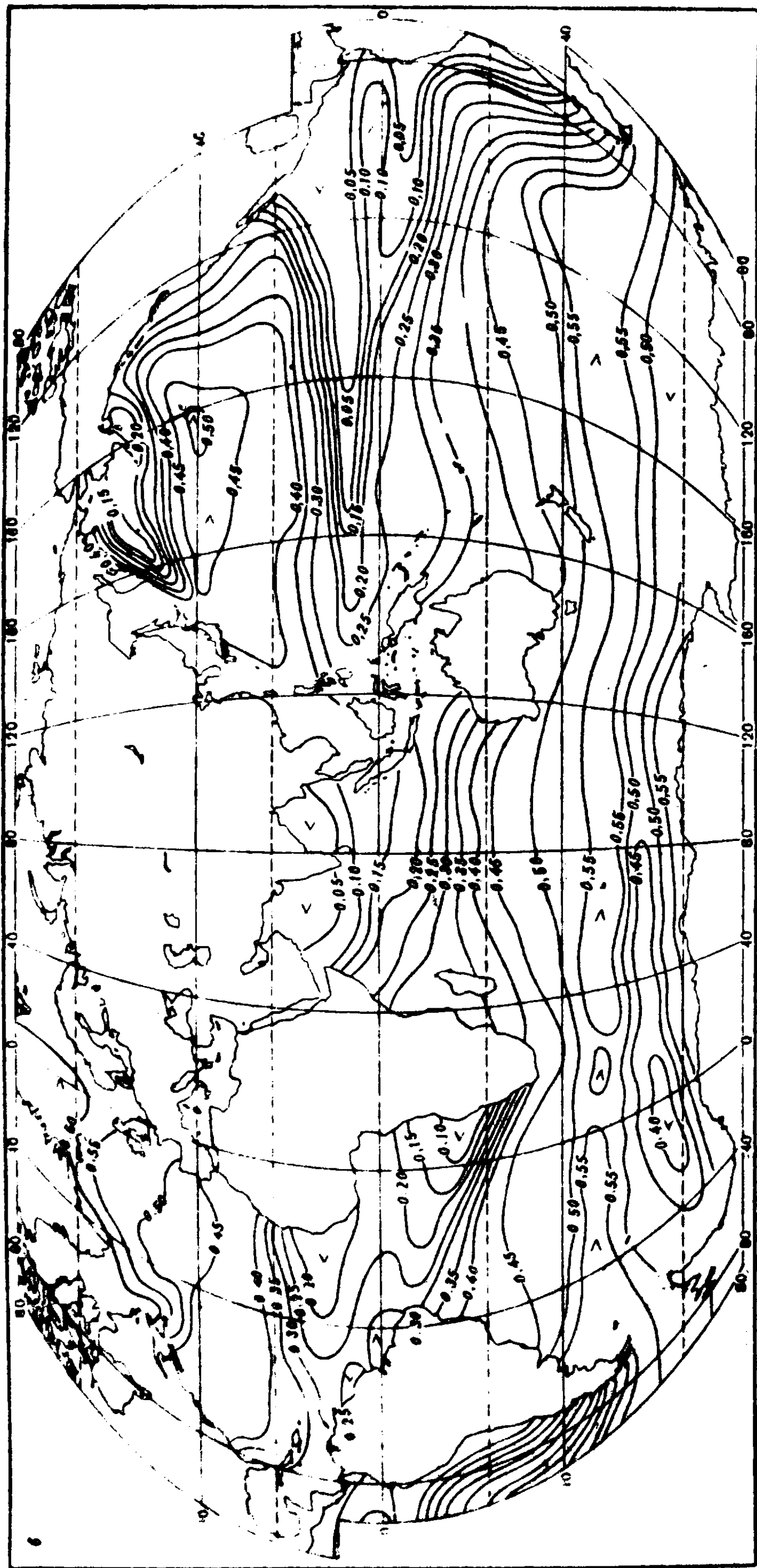


Рис. 5.1. Продолжение

6 — кислород на глубине 200 м

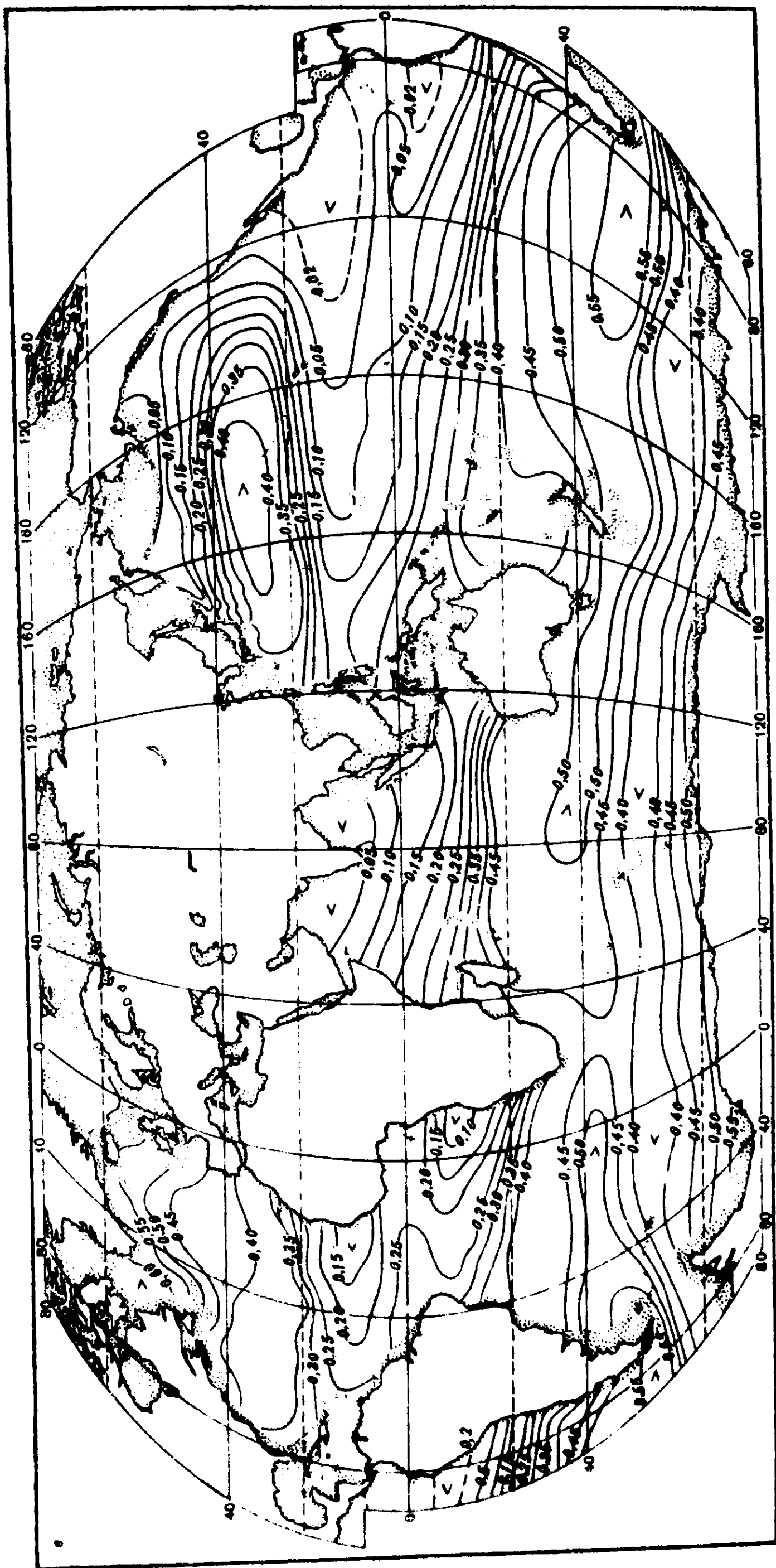


Рис. 5.1. Продолжение

• — изотерма на глубине 500 м

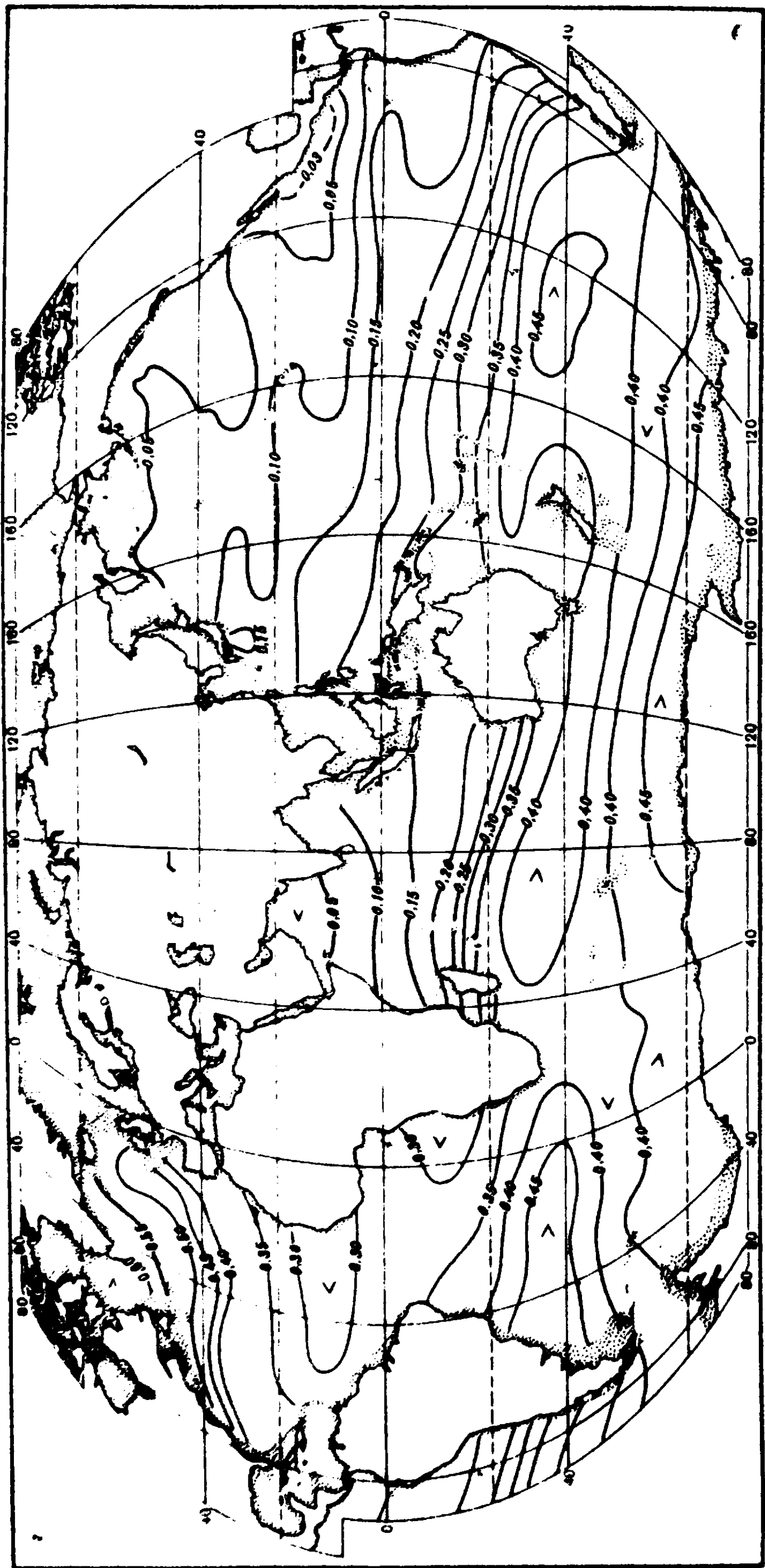


Рис. 5.1. Продолжение

— изобары на глубине 1000 м

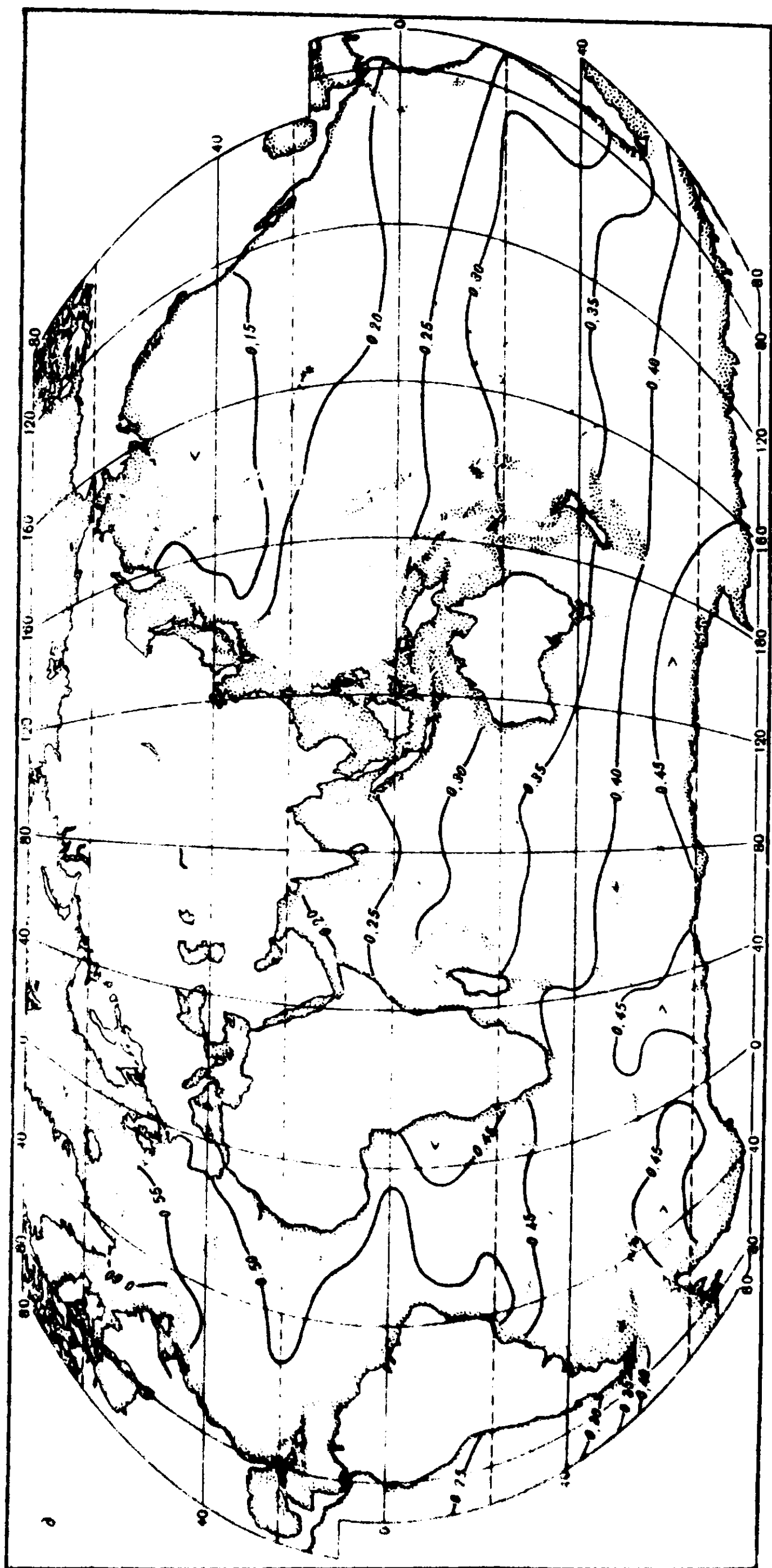
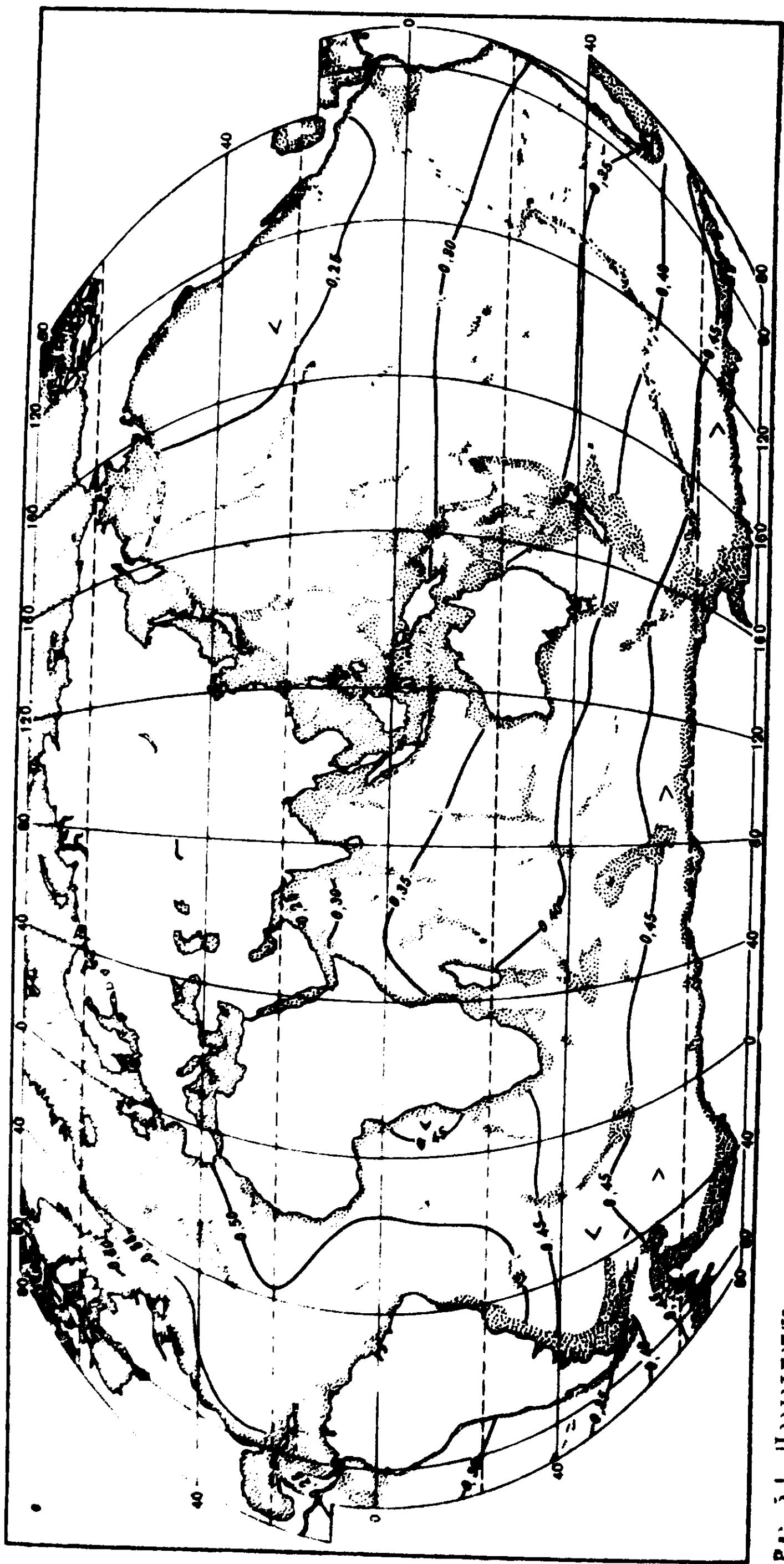


Рис. 5.1. Продолжение

и изотерм на глубине 2000 м



### Рис. 3.1. Циклотроны

— каторж на глубине 3000 м

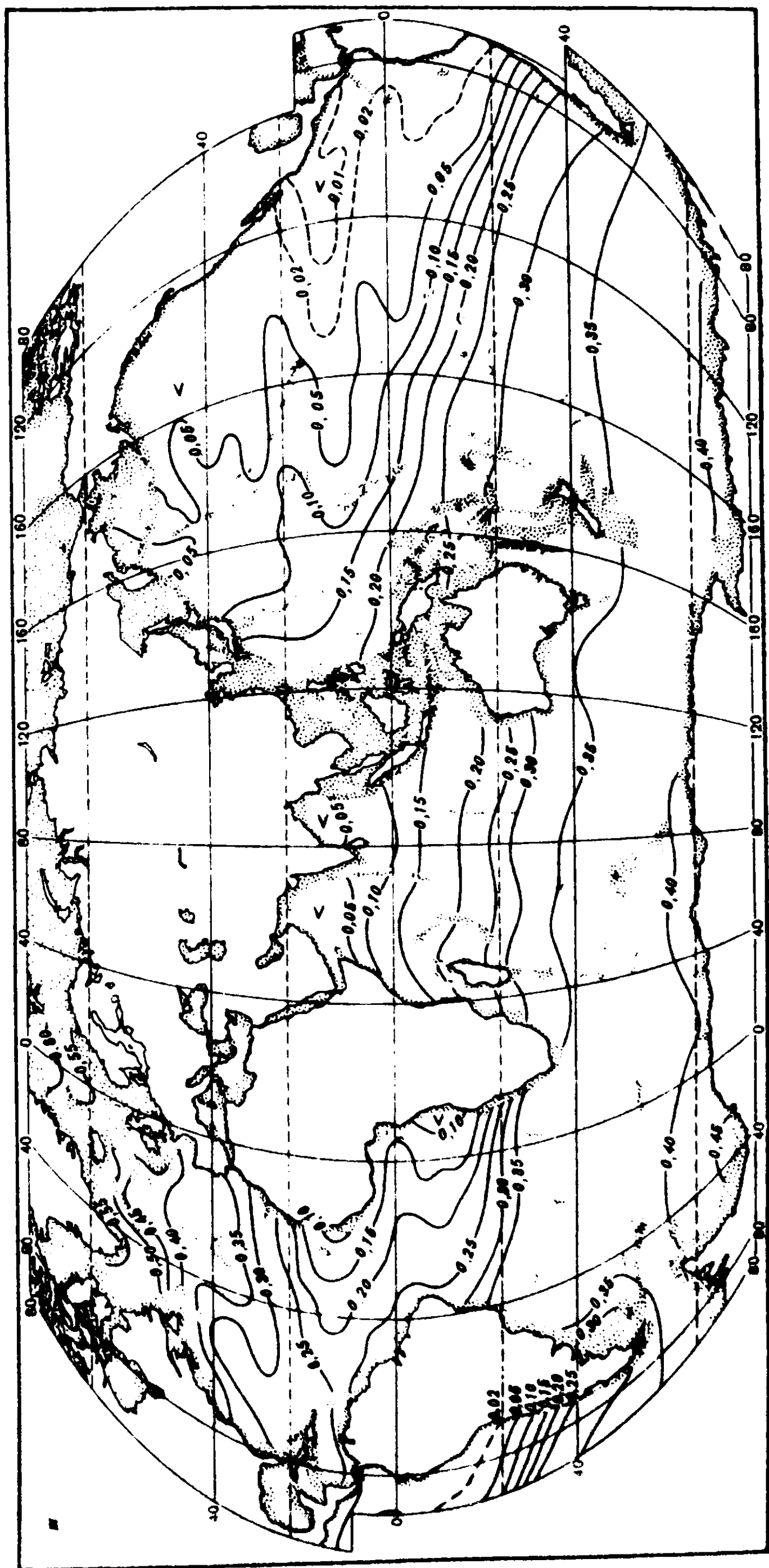


Рис. 5.1. Продолжение

ж — максимум исп. 1910/24



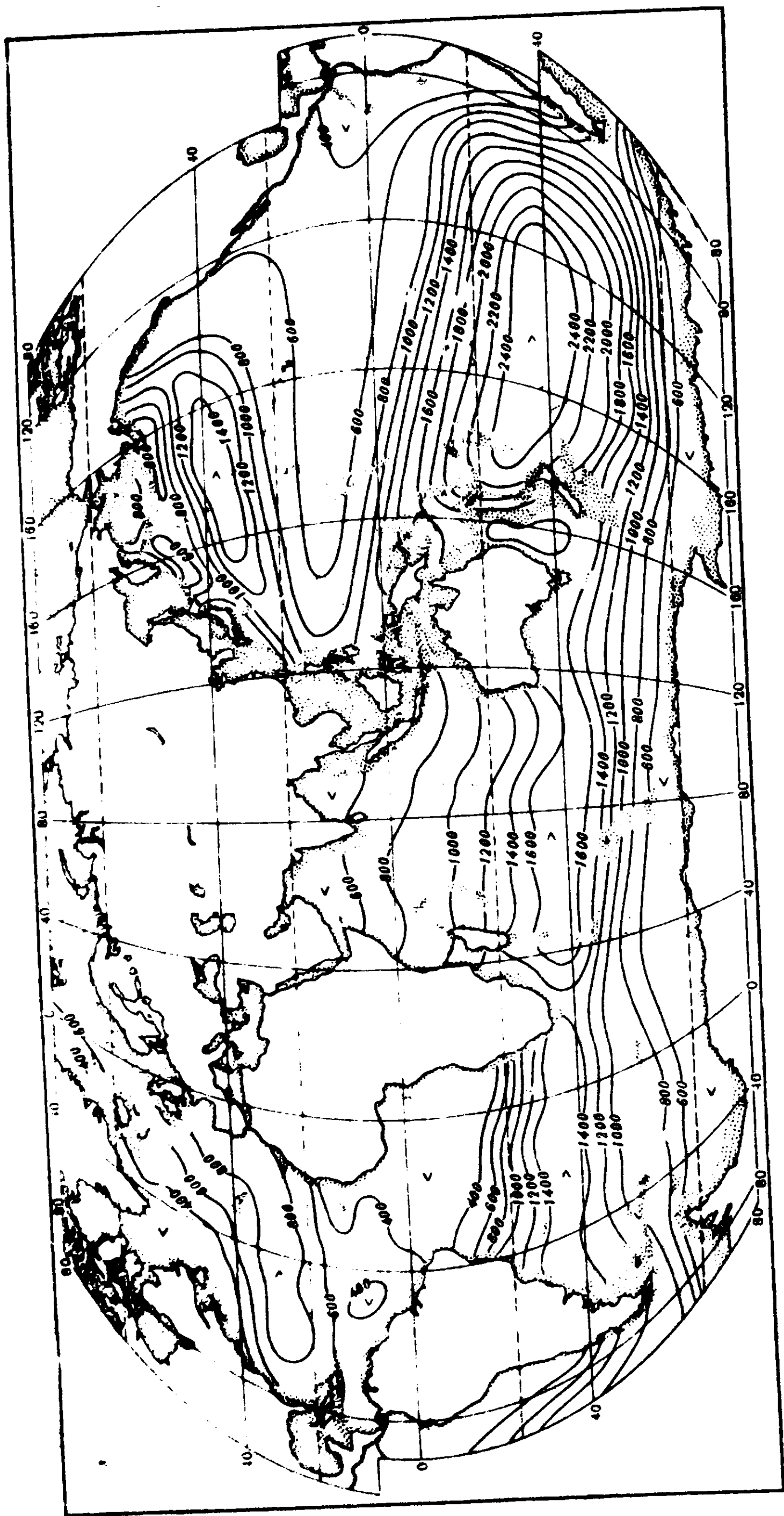


Рис. 5.1. Продолжение  
 — глубина минимума континентала





120—200%). Но такое громадное пересыщение воды кислородом развивается на ограниченной площади над малыми глубинами в пределах 20—30-мильной прибрежной полосы и быстро (в течение нескольких часов или суток) уничтожается при свежих ветрах.

В восточных частях океанов к северу и к югу от экватора, где *холодные* течения идут вдоль западных берегов Африки и Америки, изоксигена 5,0 мл/л (0,45 мг-ат/л) подходит близко к экватору. В западных частях океанов, где *теплые* течения идут вдоль восточных берегов материков, эта изоксигена наиболее удалена от экватора и доходит до 30—35° южной и северной широт.

Сезонные изменения в содержании кислорода на поверхности тропической области сказываются в том, что в северном полушарии площади океана с содержанием кислорода менее 5,0 мл/л (0,45 мг-ат/л) зимой (январь—март) сокращаются (по сравнению с летним периодом) в Атлантическом океане примерно на 30%, а в Тихом — на 15% (в Индийском океане они остаются практически без изменений). К югу от экватора сезонные изменения площади океана, ограниченные изоксигеной 5,0 мл/л (0,45 мг-ат/л), очень малы (< 5%).

В северном и южном направлениях, соответственно к северу от 30—35° с. ш. и к югу от 25—30° ю. ш., в связи с понижением температуры воды и увеличением растворимости кислорода его концентрация на поверхности растет до 8,0—8,3 мл/л (0,71—0,74 мг-ат/л) в зимний период. В летний период года при максимальном развитии фитопланктона содержание кислорода в арктическом и антарктическом районах кратковременно повышается до 9—10 мл/л (0,80—0,89 мг-ат/л, 115—130%).

В полярных, субполярных и умеренных широтах с ярко выраженной сезонной изменчивостью температуры, солености, плотности и освещенности, где биогенные элементы, как правило, не являются лимитирующим фактором и вегетационный период длится только часть года, максимальная интенсивность фотосинтеза приурочена к самому верхнему слою толщиной 10—30 м. Соответственно этому и максимум в содержании кислорода располагается на этих же глубинах. С наступлением осенне-зимней конвекции он разрушается и появляется на следующий год в весенне-летнее время.

В субтропиках, тропиках и экваториальной зоне, где освещенность достаточно велика круглый год до глубин 70—80 м, а в исключительных случаях — до 100—120 м, но где фотосинтез лимитируется недостатком биогенных элементов из-за ограниченного вертикального обмена при большой стратификации вод, существуют два максимума кислорода. Верхний максимум располагается обычно на глубинах от 0—10 до 20—40 м и связан с жизнедеятельностью светолюбивых форм фитопланктона. Нижний максимум кислорода находится в слое скачка плотности и концентрации биогенных элементов на глубинах от 50—60 до 70—90 м и отражает развитие тех видов фитопланктона, которые приспособились к жизни на этих глубинах.

В тропиках, т. е. на 40% площади океана, почти половина первичной продукции и продукции кислорода создается не в верхней, а в нижней части слоя фотосинтеза (Бруевич, Иваненков, 1971; Иваненков и др., 1972; Иваненков, 1977г). Этот вывод послужил основанием для пересмотра представлений о величине первичной продукции (см. главу 14).

Как показывали исследования на полугодовом полигоне в Атлантическом океане в 1970 г. (Иваненков, 1973), в верхнем слое скачка плотности на глубине  $100 \pm 25$  м, где вертикальный градиент плотности максимален, коротко-периодные (5—15 мин) колебания физических и химических параметров достигают максимальных значений, сопоставимых с изменениями рассматриваемого параметра на половине площади какого-либо океана. Отсюда следует, что целесообразно строить карты распределения как физических, так

и химических характеристик по данным эпизодических станций на горьководных, находящихся внутри этого слоя скачка плотности. Поэтому обратимся сразу к карте распределения кислорода на горизонте 200 м (см. рис. 5.1, б).

По сравнению с поверхностью картина распределения кислорода на горизонте 200 м гораздо сложнее, в особенности в тропической зоне, а также к югу от антарктической конвергенции. К северу от 25° с.ш. и к югу от 25° ю.ш. характер распределения кислорода на горизонте 200 м остается подобным его распределению на поверхности, только содержание кислорода уменьшается на 0,4—0,6 мл/л (0,036—0,054 мг-ат/л) из-за его биохимического потребления и обмена с нижележащим слоем.

В северотропической зоне от поверхности к 200 м содержание кислорода уменьшается до 0,5—3,5 мл/л (0,045—0,31 мг-ат/л) из-за биохимического потребления и за счет обмена с нижележащим слоем минимума кислорода. В районах очагов формирования минимума кислорода его содержание уже на 200 м достигает очень малых значений — менее 0,5 мл/л (0,045 мг-ат/л) — в Аравийском море, в Бенгальском заливе и у западных берегов Центральной Америки и менее 1,5 мл/л (0,13 мг-ат/л) у западных берегов Африки. В Индийском океане в южном направлении от этих очагов минимума концентрация кислорода растет до 1,5—3,0 мл/л (0,13—0,27 мг-ат/л) у экватора, а в Атлантическом и Тихом океанах — в западном направлении до 3,0—4,0 мл/л (0,27—0,36 мг-ат/л) у берегов Америки и Филиппин.

В южнотропической зоне Атлантического и Тихого океанов картина распределения и значения концентраций кислорода сходны с северотропической зоной, так как у западноафриканских и чилийско-перуанских берегов существуют свои очаги формирования минимальных концентраций кислорода. В южнотропической зоне Индийского океана подобный очаг образования минимума кислорода отсутствует, и его концентрация в южном направлении растет до 6,0—6,3 мл/л (0,54—0,56 мг-ат/л) в субантарктической зоне.

В антарктическом кольце вод всех трех океанов непосредственно к югу от зоны антарктической конвергенции существует мощный постоянный подъем глубинных вод, обогащенных кислородом. В результате этого уже на горизонте 200 м его содержание в антарктической зоне уменьшается по сравнению с поверхностью на 2,0—3,5 мл/л (0,18—0,31 мг-ат/л) и достигает значений 3,5—4,5 мл/л (0,31—0,40 мг-ат/л). Вблизи материкового склона Антарктиды содержание кислорода на глубине 200 м резко увеличивается, а на шельфе Антарктиды из-за интенсивного вертикального обмена концентрация кислорода очень близка к значениям на поверхности. Таким образом, на этой карте, характеризующей нижнюю часть поверхностной структурной зоны, нашли отражение многие процессы и явления. На ней видно местоположение районов с малым содержанием кислорода, районов с сильной и слабой стратификацией, большой и малой первичной биологической продукцией, областей с антициклонической и циклонической циркуляцией вод.

Далее рассматривается распределение кислорода на горизонтах 500 и 1000 м, характеризующих верхнюю и среднюю части промежуточной структурной зоны. Но предварительно необходимо остановиться на слое раздела между поверхностной и промежуточной структурными зонами. Нижняя граница этого слоя раздела, согласно В. И. Степанову (1974), располагается на глубинах 250—350 м в областях с циклонической циркуляцией вод или на глубинах 400—550 м в районах с антициклонической циркуляцией. Именно в этом слое раздела между двумя структурными зонами находятся минимум кислорода в арктическом, субарктическом, северном тропическом и антарктическом районах, а также в северной части экваториального района. В южном субтропическом, в южном тропическом и в южной части экваториального районов, где существуют два слоя с минимумом кислорода,

на глубинах 300—550 м находится верхний слой минимума кислорода. Нижний минимум кислорода в указанных районах располагается под промежуточной субантарктической водой на глубинах от 800—1200 до 1800—2400 м.

В северном субтропическом районе существует один слой с минимумом кислорода. Он располагается на глубинах 800—1000 м в Атлантическом океане и на глубинах 1200—1500 м в Тихом океане.

Из изложенного видно, что горизонт 500 м пересекает океан вблизи минимума кислорода примерно на одной трети его площади. На остальных двух третях площади океана минимум кислорода лежит на значительно больших глубинах. Исследование закономерностей распределения кислорода на этой глубине целесообразно рассматривать, имея перед собой карты минимальных концентраций кислорода и глубины их положения (см. рис. 5.1, ж и з) и разрезы по кислороду, пересекающие океан по меридианам (см. рис. 5.2).

Основные особенности распределения кислорода на горизонте 500 м (см. рис. 5.1, в) такие же, как и на глубине 200 м (см. рис. 5.1, б), только они проявляются еще ярче, так как концентрации кислорода на 500 м меньше, чем на 200 м. Однако есть и отличия, в частности в субарктическом районе Тихого океана.

Наибольшее содержание кислорода на глубине 500 м характерно для районов с нисходящим движением вод и интенсивным вертикальным перемешиванием при незначительной стратификации вод и относительно малой первичной продукции. Во всех океанах — это зона, непосредственно примыкающая к Антарктиде, субантарктическая полоса, области южных субтропических антициклонических круговоротов и арктической район. В Атлантике к ним добавляются область северотропического антициклонического круговорота и субарктический район; в Тихом океане — еще и северный субтропической антициклонический круговорот.

Как видно из рис. 5.1, в, наибольшее содержание кислорода на глубине 500 м характерно для арктического района — более 6,5—7,0 мл/л (0,58—0,63 мг-ат/л), для субарктического района Атлантического океана — более 5,5—6,5 мл/л (0,49—0,58 мг-ат/л), для антарктического пояса трех океанов, примыкающего к берегам Антарктиды, — более 5,5—6,0 мл/л (0,49—0,54 мг-ат/л) и для южных субтропических антициклонических круговоротов трех океанов — более 5,0—5,5 мл/л (0,45—0,49 мг-ат/л). В северных субтропических антициклонических круговоротах Атлантического и Тихого океанов концентрация кислорода на глубине 500 м более 4,0—4,5 мл/л (0,36—0,40 мг-ат/л). При этом в Тихом океане образуется замкнутая область с максимальным содержанием кислорода 4,0—4,5 мл/л (0,36—0,40 мг-ат/л), занимающая две трети площади северного субтропического района. В Атлантическом океане подобной области в северных субтропиках не образуется, так как максимальное содержание кислорода приурочено к субарктическому району.

Наименьшие концентрации кислорода на глубине 500 м характерны для районов с восходящим движением вод при их резкой стратификации, когда вертикальный обмен кислородом с поверхностной структурной зоной незначителен, а первичная биологическая продуктивность в слое фотосинтеза достигает максимальных значений. В Тихом и Атлантическом океанах это восточные части северного и южного тропического районов, а в Индийском океане — Аравийское море и Бенгальский залив, лежащие в северных субтропиках. Для них характерны концентрации кислорода менее 0,5—1,5 мл/л (0,045—0,13 мг-ат/л). Во всех трех океанах это полоса, лежащая к югу от антарктической конвергенции, — зона антарктической дивергенции с содержанием кислорода менее 4,5 мл/л (0,40 мг-ат/л). В Тихом океане к ним добавляется субарктический район с содержанием  $O_2$  0,5—1,5 мл/л (0,45—0,13 мг-ат/л).



В средней части промежуточной структурной зоны на глубине 1000 м (см. рис. 5.1, г) наибольшие и наименьшие концентрации кислорода находятся в тех же районах, что и на глубине 500 м, так как причины, в силу которых они формируются, одинаковы.

Большие концентрации кислорода во всех океанах на глубине 1000 м находятся в арктической зоне (6,5—7,0 мл/л, 0,58—0,63 мг-ат/л), в субарктическом районе Атлантического океана (6,0—6,7 мл/л, 0,54—0,60 мг-ат/л), в антарктическом районе трех океанов (4,5—5,3 мл/л, 0,41—0,47 мг-ат/л), в субантарктической полосе (более 4,5 мл/л, 0,40 мг-ат/л) и в южных субтропических антициклонических круговоротах трех океанов (4,5—5,3 мл/л, 0,40—0,47 мг-ат/л).

Малые концентрации кислорода на глубине 1000 м отмечаются в районах формирования его минимумов — в восточных частях южных и северных тропических районов Тихого океана ( $< 0,5$ — $1,5$  мл/л,  $0,045$ — $0,13$  мг-ат/л) и Атлантического океана ( $< 3,0$  мл/л,  $0,27$  мг-ат/л), в Аравийском море ( $< 0,5$ — $1,0$  мл/л,  $0,045$ — $0,09$  мг-ат/л), в Бенгальском заливе ( $< 1,0$  мл/л,  $0,09$  мг-ат/л), а также в полосе к югу от антарктической конвергенции ( $< 4,5$  мл/л,  $0,40$  мг-ат/л).

Карты распределения кислорода на горизонтах 2000 и 3000 м (см. рис. 5.1, д и е) характеризуют глубинную структурную зону. Содержание кислорода на глубине 2000 м на подавляющей площади Мирового океана больше, чем на глубине 1000 м. Исключение составляют южные субтропические антициклонические круговороты, где из-за интенсивного вертикального обмена с поверхностной структурной зоной концентрация кислорода на глубине 1000 м превышает его содержание на глубине 2000 м.

Известно, что слой минимума кислорода существует почти на всей площади Мирового океана и вплотную подходит к материковому склону. Как и за счет чего в этих условиях происходит *увеличение* содержания кислорода с глубиной? Выше (см. раздел 5.2) отмечалось, что аэрация глубинных вод путем вертикального обмена с вышележащими поверхностными и промежуточными водами осуществляется только в трех районах формирования глубинных вод — арктическом в Северном Ледовитом океане, субарктическом в Атлантическом океане и антарктическом в трех океанах, занимающих вместе менее 10% площади Мирового океана. Из этих районов путем горизонтальной адвекции происходит снабжение кислородом глубинных вод остальных 90% площади океана. Вторым источником кислорода для глубинных вод являются придонные воды североатлантического и антарктического происхождения, формирующиеся также в указанных районах. Поступление кислорода из придонной структурной зоны в глубинную происходит путем турбулентного обмена. При этом необходимо учитывать, что биохимическое потребление кислорода в глубинной структурной зоне измеряется очень малыми величинами — сотыми долями мл/л·год, а в придонной — тысячными долями мл/л·год.

Содержание кислорода на глубине 2000 м в Северном Ледовитом океане находится в пределах 6,0—6,8 мл/л (0,54—0,61 мг-ат/л), в Атлантическом океане — 4,5—6,8 мл/л (0,40—0,61 мг-ат/л), в Индийском океане — 2,0—5,2 мл/л (0,18—0,46 мг-ат/л) и в Тихом океане — 1,3—5,2 мл/л (0,12—0,46 мг-ат/л). Максимальные концентрации на этой глубине в Атлантическом океане находятся в субарктическом районе — 6,0—6,5 мл/л (0,54—0,58 мг-ат/л), а в морях Лабрадор и Баффина — 6,5 мл/л (0,58 мг-ат/л). Во всей северной половине Атлантического океана в верхней части глубинной структурной зоны содержание кислорода чаще всего находится в пределах 5,0—5,5 мл/л (0,45—0,49 мг-ат/л), причем в западной половине океана — более 5,5 мл/л (0,49 мг-ат/л). В южной половине Атлантического океана только в антарктическом районе содержание кислорода больше 5,0 мл/л (0,45 мг-ат/л). В обширной



области между 30 и 55° ю. ш., находящейся под влиянием притока глубинных тихоокеанских вод, обедненных кислородом, его содержание минимально и находится в пределах 4,5—5,0 мл/л (0,40—0,45 мг-ат/л). Такие же концентрации характерны и для восточной части южнотропического района, примыкающего к западным берегам Африки, где в промежуточной зоне находится очаг минимальных концентраций кислорода. Влияние второго очага минимальных концентраций кислорода в восточной части северо-тропического района проявляется в том, что в этой области содержание кислорода на глубине 2000 м понижено (5,0—5,5 мл/л, 0,45—0,49 мг-ат/л).

В Индийском и Тихом океанах особенности распределения кислорода в верхней части глубинной структурной зоны (глубина 2000 м) определяются расположением очага максимальных концентраций кислорода в антарктическом районе и очага минимальных концентраций кислорода в самой северной части океанов. От материкового склона Антарктиды к северным частям Аравийского моря и Бенгальского залива содержание кислорода постепенно уменьшается от 5,2 до 2,0—2,5 мл/л (от 0,46 до 0,18—0,22 мг-ат/л). В Тихом океане в этом же направлении концентрация кислорода падает от 4,8—5,2 мл/л (0,43—0,46 мг-ат/л) до 1,5 мл/л (0,13 мг-ат/л) на 30° с. ш. В обширном районе от Алеутских островов до 30° с. ш. располагается область с содержанием кислорода 1,2—1,5 мл/л (0,11—0,13 мг-ат/л).

В очагах формирования глубинных вод — в арктическом районе (Северный Ледовитый океан), в субарктическом районе Атлантического океана и в антарктическом районе трех океанов — содержание кислорода убывает с глубиной незначительно, и на глубине 3000 м в этих районах содержание кислорода примерно на 0,1 мл/л (0,01 мг-ат/л) меньше, чем на глубине 2000 м. Но на остальной площади океанов содержание кислорода на глубине 3000 м (см. рис. 5.1, е) заметно больше, чем на глубине 2000 м (за счет турбулентного обмена с придонной водой антарктического и североатлантического происхождения), в особенности в тех областях, где в промежуточной структурной зоне находятся очаги минимальных концентраций кислорода. Так, в Аравийском море на глубине 3000 м содержание кислорода становится равным 2,6—3,5 мл/л (0,23—0,31 мг-ат/л), в Бенгальском заливе — 3,3—3,5 мл/л (0,29—0,31 мг-ат/л), в Аляскинском заливе — 2,2—2,5 мл/л (0,20—0,22 мг-ат/л), т. е. примерно на 1 мл/л (0,09 мг-ат/л) больше, чем на глубине 2000 м.

Максимальное содержание кислорода на глубине 3000 м, так же как и на горизонте 2000 м, находится в арктическом районе (Северный Ледовитый океан) и в субарктическом районе Атлантического океана — более 6,0—6,8 мл/л (0,54—0,61 мг-ат/л), а также в антарктическом поясе — более 4,8—5,2 мл/л (0,43—0,46 мг-ат/л).

Придонная структурная зона снабжается кислородом только в трех районах формирования придонных вод — в арктическом (Северный Ледовитый океан), в субарктическом районе Атлантического океана и вокруг всей Антарктиды на ее материковом склоне — при смешивании охлажденных, хорошо аэрированных шельфовых вод, содержащих 7,0—8,0 мл/л (0,63—0,71 мг-ат/л), с высокосолеными глубинными циркумполярными водами, содержащими 4,5—5,2 мл/л (0,40—0,46 мг-ат/л) кислорода. В результате этого непосредственно на материковом склоне и вблизи него, например в море Уэдделла, в придонных антарктических водах на глубинах 2500—3500 м концентрация кислорода становится равной 5,6—6,0 мл/л (0,50—0,54 мг-ат/л). В Африкано-Антарктической котловине на глубинах 4000—5500 м содержание кислорода находится в пределах 5,5—5,9 мл/л (0,49—0,53 мг-ат/л), в Аустрало-Антарктической котловине на глубинах 4000—4500 м оно составляет 4,8—5,3 мл/л (0,43—0,47 мг-ат/л), в котловине Беллинсгаузена на глубинах 4000—5000 м — 4,5—5,0 мл/л (0,40—0,45 мг-ат/л).

В западном бассейне Атлантического океана содержание кислорода в придонных водах больше, чем в восточном. Особенно это заметно в северной части океана (см. рис. 5.1, и). В Лабрадорской, Ньюфаундлендской и Северо-Американской котловинах содержание кислорода в придонном слое 5,6—6,1 мл/л (0,50—0,55 мг-ат/л), в то время как в Западно-Европейской, Иберийской и Канарской котловинах 5,0—5,6 мл/л (0,45—0,50 мг-ат/л). В южной части Атлантического океана между котловинами западного и восточного бассейнов заметной разницы в концентрации кислорода почти нет. В Бразильской, Аргентинской, Гвинейской, Ангольской, Капской котловинах, а также в котловинах Агульяс и Мозамбикской содержание кислорода на глубинах 4500—5500 м находится в пределах 4,9—5,5 мл/л (0,44—0,49 мг-ат/л).

В котловинах Индийского океана, заполненных придонной водой антарктического и северовиндийского происхождения, содержание кислорода на глубинах 4000—5000 м заметно меньше, чем в Атлантическом океане. Так, в Аравийской и Сомалийской котловинах на глубинах 4000—5000 м концентрация кислорода 3,6—4,4 мл/л (0,32—0,39 мг-ат/л), в Центральной, Западно-Австралийской, Мадагаскарской, Крозе и Южно-Австралийской на глубинах 4000—5000 м она составляет 4,4—4,9 мл/л (0,39—0,44 мг-ат/л).

В Тихом океане все котловины на глубинах более 4000 м заполнены придонной антарктической водой, которая по мере распространения на север теряет свой кислород как из-за биохимического потребления, так и за счет перемешивания с водами глубинной структурной зоны. Это перемешивание наиболее интенсивно при переваливании придонной воды через хребты и поднятия. Поэтому наименьшее содержание кислорода в придонной воде Тихого океана на глубинах 4000—5500 м находится в Северо-Восточной котловине (2,8—3,5 мл/л, 0,25—0,31 мг-ат/л). В Северо-Западной, Филиппинской, Марьянской, Центральной и Перуанской котловинах концентрация кислорода выше — 3,3—3,8 мл/л (0,30—0,34 мг-ат/л). В Южной котловине, в Тасмановой и Чилийской котловинах, находящихся под непосредственным воздействием придонных вод Антарктики, содержание кислорода 4,0—4,5 мл/л (0,36—0,40 мг-ат/л).

#### 5.4. ЭКСТРЕМУМЫ КИСЛОРОДА

В предшествующих разделах отмечались общие положения относительно максимумов кислорода в слое фотосинтеза, минимумов и максимума кислорода на средних глубинах. Целесообразно более подробно рассмотреть их происхождение, величины, глубину и положение по площади океана.

##### 5.4.1. Поверхностный и подповерхностный максимумы кислорода

В высоких широтах северного и южного полушарий, соответственно в арктическом и антарктическом районах, зимой максимальная концентрация кислорода находится на поверхности или непосредственно под льдом. Так как зимой в этих районах фотосинтез отсутствует, а расход кислорода на окислительные процессы, хотя и незначительный, но все же есть, максимальные концентрации кислорода не превышают величины его растворимости при зимней температуре и солености, т. е. от 7,3—7,5 мл/л (0,65—0,67 мг-ат/л) между 55—60 до 8,2—8,4 мл/л (0,73—0,75 мг-ат/л) севернее и южнее 70°.

В теплый период в этих двух районах в связи с развитием фитопланктона образуется максимум кислорода или на поверхности, или во всем верхнем слое (0—25 м). Содержание кислорода в поверхностном максимуме фото-

синтетического происхождения, в арктическом и антарктическом районах обычно оно равно 7,9—8,4 мл/л (0,71—0,75 мг-ат/л), т. е. насыщение равно 102—109%, хотя кратковременно может достигать значений 8,5—9,5 мл/л (0,76—0,85 мг-ат/л) (110—120%) и более. По мере прогревания поверхностных вод образуется летний поверхностный слой, отделенный от зимнего резким скачком всех физических и химических характеристик. В зимнем слое находится кислородный максимум зимнего происхождения с содержанием кислорода не более чем 7,5—8,0 мл/л (0,67—0,71 мг-ат/л, 92—96%).

В период осенне-зимней конвекции содержание кислорода в поверхностном слое выравнивается и его максимум перемещается на поверхность, причем степень насыщения воды кислородом становится меньше 100%.

В умеренных широтах — в субарктическом и субантарктическом районах — зимой, когда фотосинтез практически отсутствует и развивается интенсивное зимнее конвективное перемешивание, максимум кислорода (6,5—7,3 мл/л) со степенью насыщения 97—99% находится на поверхности и в верхнем однородном по температуре и солености 100—200-метровом слое.

В период весенне-летнего прогрева вод и интенсивного развития фитопланктона максимум кислорода располагается уже не на поверхности, а на глубинах 10—25, иногда 50 м. Степень насыщения воды кислородом в нем обычно находится в пределах 102—119%, хотя кратковременно в отдельных случаях может достигать 120% и более. Кроме этого максимума, в северной части субарктического района Тихого океана и в западной и северной частях субарктического района Атлантического океана в теплый период года в слое раздела между летним и зимним слоями, а также в верхней части зимнего слоя на глубинах от 75 до 150—200 м существует зимний подповерхностный максимум кислорода. Степень насыщения воды кислородом в нем обычно меньше, чем на поверхности (в пределах 85—95%), хотя абсолютные значения больше или равны поверхностным. В субантарктическом районе подповерхностный максимум кислорода не образуется, так как в нем из-за круглогодичного интенсивного вертикального обмена зимний слой в летний период не сохраняется. Для существования подповерхностного максимума кислорода необходимо наличие хорошо выраженного слоя скачка плотности. При отсутствии или слабом его развитии отсутствует и максимум кислорода (Чернякова, 1966).

В тропических широтах — области между 40° с. ш. и 40° ю. ш. — ввиду большой освещенности верхний максимум величины фотосинтеза и соответственно максимум содержания кислорода круглогодично находятся в слое 10—30 или 10—50 м. В прибрежных высокопродуктивных районах этой области, т. е. там, где подъем промежуточных вод обеспечивает слой фотосинтеза биогенными элементами, степень насыщения кислородом может кратковременно достигать 120—150%, а в отдельных местах (Персидский залив, западноафриканский и чилийско-перуанский шельф) и более 150%.

В высоко- и среднепродуктивных районах открытой части океана степень насыщения воды кислородом в этом максимуме обычно находится в пределах 105—115%. Обычно это районы интенсивного турбулентного обмена в зонах крупных течений или средние части циклонических круговоротов. Но такие районы занимают примерно 15% площади тропической области океана. На остальной части площади в рассматриваемом слое степень насыщения воды кислородом всего 99—102%, и в целом тропическая область океана считается малопродуктивной.

К особенностям этой области принадлежит подповерхностный максимум в районе слоя скачка плотности на глубинах от 60—70 до 80—100 м. Степень насыщения кислородом в нем может быть как выше 100%, так и несколько меньше.

Повышение концентрации кислорода в тропиках в слое от 60—70 до 80—100 м идет за счет увеличения фотосинтеза. Интенсивности последнего способствуют мелкомасштабные, приливо-отливные и инерционные колебания воды, обеспечивающие благоприятные условия питания фитопланктона биогенными элементами (Иваненков и др., 1972; Иваненков, 1977 ж).

#### 5.4.2. Минимумы кислорода в океанах

Причины и механизм возникновения и существования слоев воды с минимальными концентрациями кислорода привлекали внимание многих исследователей (Wüst, 1935; Wattenberg, 1938; Seiwel, 1937; Sverdrup, 1938; Скопинцев, 1950; Сметанин, 1959; Иваненков, Губин, 1960; Wyrski, 1962; Скопинцев, Жаворонкина, 1962; Чернякова, 1966; Бубнов, 1966, 1967, 1970; Бубнов, Кривелевич, 1971; Иваненков, 1977б и др.).

Г. Вюст, Г. Ваттенберг, Х. Сейвелл, Х. Свердруп в 1930-е годы не имели достоверных сведений об основных закономерностях вертикального распределения биохимического потребления кислорода (БПК) и органического вещества. Г. Вюст предполагал, что БПК по вертикали существенно не меняется<sup>1</sup>. Г. Ваттенберг и Х. Свердруп считали, что на глубинах минимума кислорода находится максимум окисляющегося (т. е. нестойкого) органического вещества. Это же мнение высказывал и Г. Райли (Riley, 1951), утверждая, что на глубинах 500—600 м в Атлантическом океане максимум БПК связан с суточной миграцией зоопланктона и его скоплением в этом слое в дневное время. В модели Х. Сейвелла изменение БПК с глубиной задано мало соответствующей действительности наклонной прямой. Так же далеки от действительности кривые вертикального распределения количества окисляющегося органического вещества и количества поступающего в глубины океана кислорода в модели Х. Свердрупа (он сам называл их гипотетическими).

Построенные до сих пор модели образования и существования промежуточного минимума (а тем более нескольких промежуточных минимумов) страдают теми или иными недостатками, так как они не учитывают всех основных факторов, которые формируют трехмерное поле концентрации кислорода. Даже современные модели, более или менее правильно учитывающие изменение БПК с глубиной (модели К. Виртки и В. А. Бубнова), слишком упрощенно и малоправдоподобно отражают поступление кислорода в глубины океана. Необходимо заметить, что эти модели отражают не величину поступления кислорода в глубины океана (оно еще достоверно не определено), а факторы, от которых зависит поступление кислорода — турбулентное перемешивание, горизонтальную и вертикальную адвекцию вод. Стратификация вод, затрудняющая аэрацию вод ниже глубины ветрового перемешивания, в этом процессе вообще пока не учитывалась. Действительно, учесть все основные факторы, формирующие трехмерное поле кислорода во времени, — сложная задача. Поэтому целесообразно использовать для ее решения как математическое моделирование, прибегая к правдоподобным допущениям и упрощениям, так и качественное описание явления.

Ближе всех подошли к правильному объяснению причин возникновения и существования минимума кислорода в океане Х. Сейвелл (Seiwel, 1937) и Д. А. Сметанин (1959). Они считали, что минимум кислорода является результатом пропорционально большего потребления кислорода по отношению к его поступлению в единицу времени, чем в выше- и нижележащих слоях.

<sup>1</sup> Для глубин более 200—500 м это положение Г. Вюста, как показывают современные исследования, далеко от истины.

Рассмотрим, как распределяются по вертикали биохимическое потребление кислорода и поступление кислорода.

В настоящее время благодаря работам Б. А. Скопничева (1962, 1964а, 1966, 1975а), А. А. Новоселова (1962, 1973), В. Н. Иваненкова (1965, 1977д) и других имеется установившееся мнение об особенностях вертикального распределения БПК. В верхнем 200-метровом слое годовое БПК максимально, так как именно в нем окисляется 83% всей ежегодно создаваемой первичной продукции. Остальные 17% окисляются в столбе воды высотой порядка 4 км. Кривая вертикального распределения БПК за короткий промежуток времени выглядит как экспонента или гипербола с небольшими максимумами, которые отражают особенности микроструктуры распределения растворенного и взвешенного органического вещества, микроорганизмов и зоопланктона. Вертикальная кривая БПК за год значительно сглаженнее. На ней может быть несколько максимумов, отражающих устойчиво существующие максимальные градиенты плотности, как границы, на которых скапливается на длительное время взвешенное органическое вещество.

По-другому обстоит дело с поступлением кислорода в глубины океана. На вертикальном профиле поступления кислорода есть большие максимумы и минимумы, зависящие от стратификации и адвекции вод, их динамического подъема и опускания в циклонических и антициклонических круговоротах и вихрях. Сложный характер вертикального профиля поступления кислорода характерен для подавляющей части площади океана. Только в очагах формирования арктических, североатлантических и антарктических вод поступление кислорода ко дну равномерно, без экстремумов, уменьшается. Отсюда в очагах формирования названных вод наблюдается простое вертикальное распределение кислорода с максимумом на поверхности и минимумом у дна.

В многообразии типов вертикального распределения кислорода главенствующая роль принадлежит неравномерности поступления кислорода, определяемой физическими факторами, — горизонтальной и вертикальной адвекцией вод, турбулентным перемешиванием и стратификацией вод. Вертикальный ход БПК на глубинах более 200 м более однообразен и монотонен по сравнению с вертикальным ходом поступления кислорода. Поэтому более правильным при объяснении причин существования минимумов и максимумов кислорода на первое место ставить поступление кислорода, а не его биохимическое потребление. Минимумы кислорода образуются и существуют на тех глубинах, где отношения между скоростью его поступления и скоростью потребления минимальны по сравнению с выше- и нижележащими слоями (Иваненков, 1977б). Максимумы кислорода образуются там, где отношения между скоростью его поступления и скоростью потребления максимальны по сравнению с выше- и нижележащими слоями.

Выше (см. раздел 5.2), при описании путей аэрации промежуточной, глубинной и придонной структурных зон океана, отмечалась первостепенная роль очагов формирования основных типов вод. В этих структурных зонах главным механизмом переноса кислорода являются горизонтальная адвекция и турбулентное перемешивание вод, в то время как в поверхностной структурной зоне им были вертикальная адвекция и турбулентный обмен. В поверхностной структурной зоне и в слое раздела между ней и промежуточной структурной зоной на поступление кислорода в глубину и на образование и существование минимума кислорода большое влияние оказывают стратификация вод, число слоев и величина максимумов устойчивости вод.

Эти положения в той или иной степени развивали Д. А. Сметанин (1959), В. Н. Иваненков, Ф. А. Губин (1960), В. А. Бубнов (1966) и А. М. Червякова (1966) при конкретном анализе минимумов кислорода в Атлантическом, Индийском и Тихом океанах.



Рассмотрим главные особенности положения и величины минимума кислорода в океанах (см. рис. 5.1, ж, з и рис. 3.7). Наименьшие концентрации кислорода, приближающиеся к аналитическому нулю, отмечаются в очагах формирования слоя минимума кислорода. В Атлантическом океане — это придонная зона шельфа северо-западной и юго-западной Африки в районе анвеллинов, а также области циклонических круговоротов в восточной части экваториально-тропического района с очень высокой первичной продукцией и резкой стратификацией вод. В Индийском океане — это Персидский залив, шельф Аравийского моря, Бенгальского залива и Андаманского моря — районы с чрезвычайно высокой первичной продукцией и исключительно резкой стратификацией вод. В Тихом океане — шельф Мексики, Центральной и Латинской Америки, Аляскинского залива и районы циклонических круговоротов в восточной части экваториально-тропической области.

Необходимо подчеркнуть, что очаги формирования самых малых концентраций кислорода, приближающихся к аналитическому нулю, — это мелководные, чрезвычайно продуктивные области океанов и морей с резкой стратификацией вод. В этих районах, составляющих менее 1% площади океана, биохимическое потребление кислорода за год под единицей площади во многие десятки и даже сотни раз больше, чем в открытом океане. Влияние высокопродуктивных районов сказывается на значительной части океана. На рис. 5.1, б, в, ж, з оно прослеживается в виде «языков» пониженного содержания кислорода, берущих начало у названных выше берегов и распространяющихся в открытый океан.

В Атлантическом океане от западноафриканских берегов между 23° с. ш. и 23° ю. ш. два «языка» — северный и южный — распространяются на запад в системе пассатных и экваториальных течений, а Гольфстримом и Северо-атлантическим течением пониженные концентрации кислорода переносятся к берегам Исландии и поступают в пределы Северного Ледовитого океана и его центрального Арктического бассейна. Естественно, по мере распространения вод на запад и север концентрация кислорода в слое его минимума увеличивается при перемешивании с вышележащими слоями, обогащенными кислородом. Изменяется и положение минимума по глубине в зависимости от системы циркуляции вод (см. рис. 5.1, ж, з).

В Южной Атлантике, где существуют два слоя минимума кислорода, нижний (главный, основной) минимум к югу от 35° ю. ш. имеет в основном тихоокеанское происхождение, а севернее в его происхождении преобладающее значение имеет очаг формирования кислородного минимума у юго-западных берегов Африки. В средней части южного субтропического антициклонического круговорота глубина его залегания максимальна — более 1500 м; она повышалась к северной и южной перифериям до 800—600 м.

Верхний минимум кислорода между 10—20° ю. ш. формируется на шельфе у западных берегов Южной Африки, где он имеет наименьшее значение и глубину расположения. В системе южного субтропического антициклонического круговорота он распространяется до южной субтропической конвергенции и берегов Латинской Америки.

В Индийском океане есть всего один очаг формирования минимальных концентраций кислорода. Он расположен севернее 12° с. ш. — в Аравийском море и в Бенгальском заливе. Северная граница существования двух слоев с минимальной концентрацией кислорода в Индийском океане расположена в среднем на 20° севернее по сравнению с Атлантическим и Тихим океанами из-за того, что в южной половине Индийского океана нет второго очага формирования минимальных концентраций кислорода, как это имеет место в Атлантике или Тихом океане. Обогащенные кислородом промежуточные субантарктические воды прослеживаются в Индийском океане по промежуточному минимуму солености и по максимуму кислорода до 12° с. ш.

В Атлантическом и Тихом океанах эти воды севернее  $10^\circ$  ю. ш. можно обнаружить только по минимуму солености. Промежуточный максимум кислорода в них уничтожается при смешивании с водами, несущими пониженные концентрации кислорода из очага минимума кислорода, расположенного у западных берегов Южной Африки и Южной Америки.

В верхнем слое минимума концентрация кислорода от  $0,2-0,5$  мл/л ( $0,02-0,045$  мг-ат/л) в Аравийском море и Бенгальском заливе постепенно увеличивается в южном направлении до  $5,0-5,3$  мл/л ( $0,45-0,47$  мг-ат/л) на  $40-41^\circ$  ю. ш. Положение этого минимума по глубине изменяется незначительно и находится на глубинах  $150-250$  м.

В нижнем слое минимума содержание кислорода от  $0,2-0,3$  мл/л ( $0,02-0,03$  мг-ат/л) в северных частях Аравийского моря и Бенгальского залива увеличивается к берегам Антарктиды до  $4,5-4,8$  мл/л ( $0,40-0,43$  мг-ат/л), причем положение изолиний имеет зональный характер (см. рис. 5.1, ж). Глубина этого минимума кислорода изменяется согласно системе циркуляции вод, увеличиваясь в южном субтропическом антициклоническом круговороте до  $1700$  м и в зоне конвергенций до  $1200-1500$  м и уменьшаясь в циклонических круговоротах до  $400-600$  м (см. рис. 5, з).

В Тихом океане картина распределения минимальных концентраций кислорода более сложна, чем в Индийском и Атлантическом океанах, из-за того, что в нем имеется три мощных очага формирования его минимальных содержаний.

Существование двух минимумов кислорода ограничивается южной субтропической областью и частично южной тропической областью, в то время как промежуточные субантарктические воды проликают на север до  $10^\circ$  с. ш. Южнопассатное течение, несущее воды из мощного чилийско-перуанского очага минимальных концентраций кислорода, обедняет промежуточные субантарктические воды кислородом. Промежуточный максимум кислорода уничтожается, а с ним исчезает и верхний минимум кислорода уже на  $20-10^\circ$  ю. ш.

Содержание кислорода в верхнем минимуме увеличивается с севера на юг в восточной части океана от  $0,3$  до  $6,0$  мл/л ( $0,03-0,54$  мг-ат/л), в центральной части — от  $0,5$  до  $5,5$  мл/л ( $0,045-0,49$  мг-ат/л) и в западной части океана — от  $1,0$  до  $5,5$  мл/л ( $0,09-0,49$  мг-ат/л).

Основной минимум кислорода распределяется по всему океану сплошным слоем. Тихий океан отличается от других океанов тем, что примерно  $25\%$  его площади в слое минимума кислорода занято концентрациями менее  $0,5$  мл/л. В Индийском океане такие концентрации встречаются примерно на  $2\%$  площади, а в Атлантическом океане они составляют менее  $1\%$ . Концентрации кислорода менее  $0,2$  мл/л занимают в Тихом океане более  $5\%$  площади, в то время как в Индийском океане — около  $1\%$ . В Атлантическом океане они составляют сотые доли процента его площади.

Наименьшие концентрации кислорода, приближающиеся к аналитическому нулю, берут свое начало на шельфе Центральной и Южной Америки от северного до южного тропика и распространяются в открытый океан на  $1000-3000$  миль в системе циклонических круговоротов, возникающих в восточной части экваториально-тропической области при повороте пассатных течений от берегов на запад. Сохранению минимальных концентраций кислорода в этой области океана способствует не столько высокая интенсивность фотосинтеза в открытых частях океана, сколько резкая круглогодичная стратификация вод.

Система циркуляции вод в Тихом океане такова, что обогащенные кислородом промежуточные субантарктические воды не поступают в восточную часть экваториально-тропической области — они выклиниваются на южной тропической дивергенции. Промежуточные субарктические воды также



выклиниваются, но на северной тропической дивергенции. К тому же они сами обеднены кислородом.

Системой экваториальных и пассатных течений низкие концентрации кислорода на глубинах от 300 до 600 м переносятся в западную, северо-западную и юго-западную части океана, где их значения увеличиваются до 2 и 3 мл/л соответственно за счет обмена как с вышележащими водами (интенсивность стратификации вод в западном направлении уменьшается), так и обмена с промежуточными субантарктическими водами.

Третий очаг формирования минимальных концентраций кислорода в Тихом океане — это область субарктического циклонического круговорота, особенно Аляскинский залив и Берингово море и их шельф, для которых характерны очень большая первичная продукция и резкая стратификация вод, в особенности в теплый период года. Это приводит к тому, что на обширной области субарктического района минимальные концентрации кислорода на глубинах 500—1000 м достигают 0,3—0,6 мл/л (0,03—0,05 мг-ат/л). Влияние этого очага минимальных концентраций кислорода распространяется и на северный субтропический район, где глубина его увеличивается до 1500 м.

В южной части океана минимальные концентрации кислорода в южном направлении увеличиваются от 1—2 мл/л (0,09—0,18 мг-ат/л) в тропиках до 4,0—4,5 мл/л (0,36—0,40 мг-ат/л) в антарктическом районе. Такая направленность в изменении величин минимальных концентраций кислорода определяется расположением очагов формирования больших и малых концентраций кислорода в высоких и низких широтах. В южном субтропическом антициклоническом круговороте минимум кислорода располагается наиболее глубоко, на глубинах 1500—2500 м, в зоне антарктической конвергенции — на глубинах 1200—1500 м и в циклонических круговоротах антарктического района — на глубинах 600—400 м и менее.

### 5.5. БИОХИМИЧЕСКОЕ ПОТРЕБЛЕНИЕ КИСЛОРОДА

Биохимическое потребление кислорода (БПК) — это важнейший биохимический процесс, в котором участвуют все живые аэробные организмы океана, но главным образом — микроорганизмы. Расход кислорода на дыхание водорослей составляет по разным оценкам: 15% (Виноградов, 1959), 40% (Винберг, 1960; Кобленц-Мишке, 1967) и 20% (Кобленц-Мишке, 1977) от количества кислорода, продуцируемого в океане при фотосинтезе. Расход кислорода на дыхание всех классов животных, обитающих в океане (от зоопланктона до рыб и млекопитающих), с достаточной точностью еще не подсчитан. По-видимому, его величина сопоставима с количеством кислорода, идущим на дыхание водорослей. По общему мнению всех исследователей, занимающихся оценками БПК, основная часть общего количества кислорода, продуцируемого при фотосинтезе, расходуется на бактериальное и химическое окисление метаболитов морских организмов, остатков умерших организмов растительного и животного происхождения, а также растворенного органического вещества.

Экспериментальные и теоретические исследования величин БПК в морской воде ведутся многими исследователями во многих странах на протяжении почти всей истории развития гидрохимии суши и океана. По этому вопросу накоплена обширная отечественная и зарубежная литература, которая приводится в некоторых монографиях и статьях (Скопинцев, 1950, 1962, 1964а, 1971, 1975а; Винберг, 1960; Иваненков, Губин, 1960; Новоселов, 1962; Бубнов, 1966; Чернякова, 1973; Чернякова и др., 1973; Налбандов и др., 1975; Иваненков, 1977б, д, е, ж).

Экспериментальные исследования БПК (экспозиция проб морской воды в склянках в темноте при температуре *in situ*) могут дать достоверные результаты только для поверхностных вод и при небольших сроках экспозиции. Для глубинных вод, где преобладает стойкое к окислению органическое вещество, экспериментальный метод дает завышенные по сравнению с расчетным способом результаты. Б. А. Скопинцев (1975а) объясняет это тем обстоятельством, что убыль кислорода в склянках, где проводится эксперимент, меньше чувствительности винклеровского метода определения кислорода.

В последние два десятилетия в химической океанологии господствует расчетный метод оценки величин БПК. При расчетах БПК предполагается, что поступление и удаление кислорода в процессе кислородного обмена океана с атмосферой в первом приближении уравниваются друг друга (см. главу 14) и при биохимическом потреблении кислорода на окисление органического вещества тратится только то количество кислорода, которое продуцируется при фотосинтезе в океане за вычетом осаждающегося на дно органического вещества в составе взвесей. Поэтому для расчетного способа оценки годового БПК необходимо как можно точнее знать величину годовой продукции фитопланктона и фитобентоса, а также распределение по вертикали количества окисляющегося органического вещества и температуры воды.

Оценки величин годовой валовой продукции фитопланктона различаются у разных авторов в несколько раз — от  $(20 \div 30) \cdot 10^9$  до  $(70 \div 90) \cdot 10^9$  т С. Г. Г. Винберг (1960) достаточно обоснованно показал, что эта величина лежит в пределах  $(35 \div 70) \cdot 10^9$  т С. Б. А. Скопинцев (1950, 1964а, 1971, 1975а, 1979) при расчете величин БПК исходит из значения годовой первичной продукции органического вещества  $\sim 120$  мг С/м<sup>2</sup>, что соответствует  $43,3 \cdot 10^9$  т С для всего Мирового океана (или для Мирового океана без морей —  $38,6 \cdot 10^9$  т С).

По оценкам С. В. Бруевича и В. Н. Иваненкова (1971), а также по исправленным данным О. И. Кобленц-Мишке и др. (1968) (см. главу 14), наиболее вероятная средняя величина валовой первичной продукции органического вещества во всем Мировом океане равна  $44 \cdot 10^9$  т С/год (с погрешностью  $\pm 7 \cdot 10^9$  т С/год) или  $122$  мг С/м<sup>2</sup>·год.

Исследователи единодушны в том, что в среднем для Мирового океана в верхнем слое 0—100, 0—200 м окисляется примерно 80—90% органического вещества, продуцируемого в слое фотосинтеза (Скопинцев, 1950, 1964а, 1975а; Sverdrup et al., 1942; Riley, 1951). С учетом распределения температуры послойное распределение степени окисления органического вещества выглядит следующим образом: 0—100 м — 75%; 100—200 м — 8%; 200—500 м — 6%; 500—1000 м — 6%; 1000—2000 м — 2%; 2000—4000 м — 2%; > 4000 м — 1% (Скопинцев, 1975).

В Мировом океане выделены 5 градаций областей с разной интенсивностью фотосинтеза (Кобленц-Мишке и др., 1968; Иваненков 1977д, е):

1) исключительно высокопродуктивные — занимают всего 1% площади Мирового океана, но в них создается 7% ежегодной продукции фитопланктона ( $3,08 \cdot 10^9$  т С или  $10,08 \cdot 10^9$  т О<sub>2</sub>);

2) высокопродуктивные — занимают 9% площади океана, в них создается 26% ежегодной продукции фитопланктона ( $11,44 \cdot 10^9$  т С или  $40,0 \cdot 10^9$  т О<sub>2</sub>);

3) среднепродуктивные — занимают 25% площади, создают 35% ежегодной первичной продукции ( $15,4 \cdot 10^9$  т С или  $53,9 \cdot 10^9$  т О<sub>2</sub>);

4) малопродуктивные — занимают 25% площади океана, в них создается 18% ежегодной продукции фитопланктона ( $7,92 \cdot 10^9$  т С или  $27,7 \cdot 10^9$  т О<sub>2</sub>);

Таблица 5.1. Вертикальное распределение средних величин годового биохимического потребления кислорода в океане

Слой, м	Исключительно высокопродуктивные районы			Высокопродуктивные районы			Среднепродуктивные районы		
	$10^9 \text{ т O}_2$	мг/л	мл/л	$10^9 \text{ т O}_2$	мг/л	мл/л	$10^9 \text{ т O}_2$	мг/л	мл/л
0—100	8,344	23,11	16,71	23,875	8,88	6,21	39,75	4,40	3,08
100—200	0,834	2,31	1,67	3,080	0,950	0,664	4,24	0,47	0,33
200—500	0,626	0,577	0,41	2,310	0,237	0,166	3,18	0,12	0,08
500—1000	0,628	0,346	0,24	2,310	0,142	0,100	3,18	0,07	0,05
1000—2000	—	—	—	0,770	0,024	0,017	1,06	0,012	0,008
2000—4000	—	—	—	0,770	0,012	0,009	1,06	0,006	0,004
>4000	—	—	—	0,385	0,011	0,008	0,53	0,004	0,003

Таблица 5.1. (окончание)

Слой, м	Малопродуктивные районы			Ультрамалопродуктивные районы			Мировой океан		
	$10^9 \text{ т O}_2$	мг/л	мл/л	$10^9 \text{ т O}_2$	мг/л	мл/л	$10^9 \text{ т O}_2$	мг/л	мл/л
0—100	20,74	2,31	1,62	16,06	1,11	0,78	113,25	3,14	2,19
100—200	2,21	0,24	0,17	1,714	0,12	0,08	12,08	0,33	0,23
200—500	1,66	0,06	0,04	1,285	0,03	0,02	9,06	0,08	0,05
500—1000	1,66	0,037	0,026	1,285	0,014	0,010	9,06	0,05	0,03
1000—2000	0,553	0,006	0,004	0,423	0,003	0,002	3,02	0,008	0,006
2000—4000	0,553	0,003	0,002	0,423	0,0014	0,001	3,02	0,004	0,003
>4000	0,276	0,0015	0,001	0,214	0,001	0,0008	1,51	0,002	0,0014

Примечание. В ранее опубликованной подобной таблице (Иваненков, 1977 б, д, ж) не было учтено влияние температуры воды, и для всех районов океана принимался единый процент удаления  $\text{C}_{\text{орг}}$  на дно. Кроме того, данные для слоя 0—100 м ошибочно завышены в два раза, а для слоя 200—500 м — на одну треть из-за неправильного учета толщины указанных слоев.

5) ультрамалопродуктивные — занимают 40% площади океана, но в них создается всего 14% ежегодной продукции фитопланктона ( $6,16 \cdot 10^9 \text{ т С}$  или  $21,6 \cdot 10^9 \text{ т O}_2$ ).

В ультрамалопродуктивных районах первичная продукция под единицей площади в среднем в 20 раз меньше, чем в исключительно высокопродуктивных.

Из общего количества ежегодно продуцируемого органического вещества ( $44 \cdot 10^9 \text{ т С}$ ) примерно 2%, т. е.  $\sim 1 \cdot 10^9 \text{ т С}$ , поступает на дно океана в виде органических взвесей (Романкевич, 1977). Таким образом, в водной толще океана на окисление органического вещества расходуется не  $154 \cdot 10^9 \text{ т O}_2$ , а на 2% меньше, т. е.  $151 \cdot 10^9 \text{ т O}_2$ .

Согласно Д. Е. Гершановичу и др. (1974), на шельфе отлагается на дно 10% создаваемого над ним органического углерода, у подножия материкового склона и на материковом склоне — 87,5% и на ложе океана — 2,5%. Шельф — это районы с исключительно высокой продукцией, подножие материкового склона и материковый склон — это высокопродуктивные и частично среднепродуктивные районы, ложе океана — это малопродуктивные и ультрамалопродуктивные районы. Отсюда в исключительно высоко-

продуктивных районах окисляется не все создаваемое в них органическое вещество, а на 10% меньше, т. е. не  $3,08 \cdot 10^9$ , а  $2,78 \cdot 10^9$  т  $C_{год}$ , в высокопродуктивных —  $11,0 \cdot 10^9$ , в среднепродуктивных —  $15,0 \cdot 10^9$ , в малопродуктивных —  $7,9 \cdot 10^9$  и в ультрамалопродуктивных —  $6,12 \cdot 10^9$  т  $C_{год}$ .

Исходя из изложенных предположений рассчитаны послойные величины годового БПК в различных по продуктивности районах океана и во всем Мировом океане (табл. 5.1). Из таблицы следует, что различия в величинах БПК между исключительно высокопродуктивными районами, занимающими крайне незначительную площадь океана, и ультрамалопродуктивными, занимающими 40% площади Мирового океана, наблюдаются по всей вертикали от поверхности до дна. БПК в этих районах различается в 10—100 раз, а в среднем — в 20 раз. Эта закономерность находит отражение в верхнем слое осадков. Содержание  $C_{орг}$  в верхнем слое донных осадков в исключительно высокопродуктивных районах измеряется десятками процентов, а в олиготрофных районах — десятymi долями процентов (Безруков и др., 1977). Между высоко- и малопродуктивными районами различия в величинах БПК отмечаются также по всей вертикали, но они значительно меньше — в среднем в четыре раза.

## УГЛЕВОДОРОДНЫЕ ГАЗЫ

Содержание углеводородных газов, растворенных в водах морей и океанов, весьма незначительно и согласно имеющимся измерениям, как правило, характеризуется величинами порядка  $10^{-4}$ — $10^{-5}$  мл/л. Из всего объема углеводородных газов 94—99% принадлежит метану, а суммарная концентрация его гомологов редко превышает значения порядка  $10^{-6}$  мл/л.

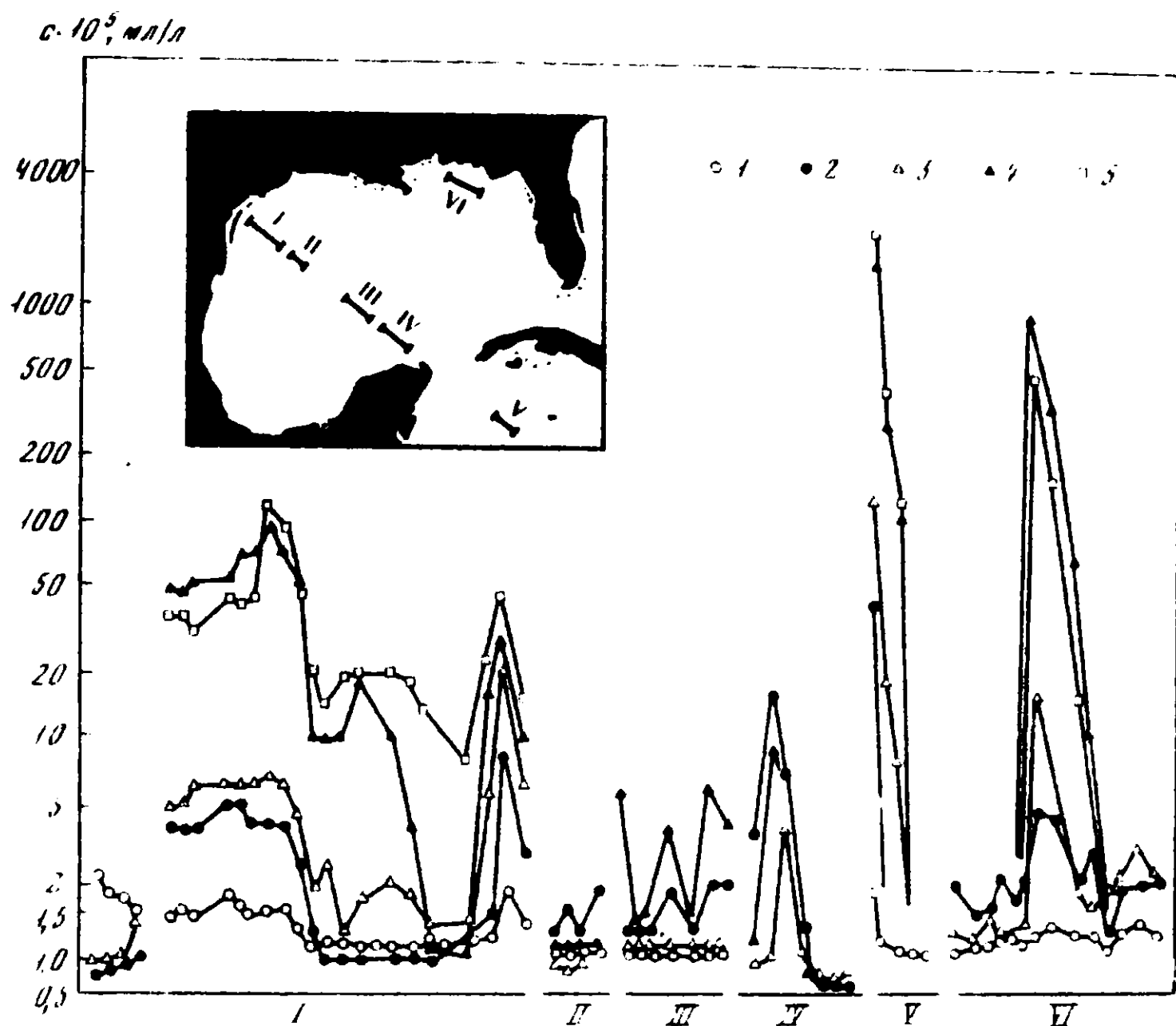
Присутствуя в гидросфере в микроконцентрациях, газообразные углеводороды представляют один из трудных и пока еще малоисследованных объектов (Lamontagne et al., 1973). Имеющиеся в настоящее время сведения по водам открытой области океана в основном ограничиваются метаном и содержатся главным образом в кратких статьях, опубликованных в последнее десятилетие в СССР и США. В 1967 г. появилось первое сообщение об измерении в океане спектра индивидуальных углеводородов (Swinerton, Linnenbom, 1967).

Определенный прогресс наметился в 1970-х годах благодаря применению в морских экспедициях последних лет газоадсорбционной хроматографии и герметичных пробоотборников (Геодекян и др., 1973, 1974). Эти методические усовершенствования позволили фиксировать микроконцентрации отдельных компонентов углеводородных газов и повысить точность определения их содержания, в значительной мере снизив влияние вторичных биохимических процессов и частичных потерь газа, происходящих в период времени между отбором проб и их анализом в стационарных лабораториях. Ранее предпринимавшиеся попытки применять хлористую ртуть при консервации образцов воды для подавления биохимических процессов, как отмечают Н. Свинертон и В. Линненбом (Swinerton, Linnenbom, 1967), приводят к исчезновению непредельных углеводородов — этилена и пропилена.

Выполненные авторами в экспедициях сравнительные испытания стандартного батометра БМ-48 и специальных герметичных пробоотборников<sup>1</sup>, обеспечивающих перевод пробы в анализатор без контакта с воздухом, показали повышение точности измерений углеводородных газов на 20—60%. Кроме того, при эксплуатации негерметичных батометров из-за различной растворимости в воде углеводородных газов возможны неравномерные утечки отдельных компонентов, что ведет к изменению количественного соотношения их концентраций. Растворимость газообразных углеводородов в дистиллированной воде при температуре 18—20° С и  $p = 760 \pm 770$  мм рт. ст. представлена ниже:

Углеводороды	$\text{CH}_4$	$\text{C}_2\text{H}_6$	$\text{C}_3\text{H}_8$	$n\text{-C}_4\text{H}_{10}$	$i\text{-C}_4\text{H}_{10}$
Растворимость, мл/л	90	47	65	150	130

<sup>1</sup> Используемые герметичные пробоотборники разработаны Лабораторией нефтегазовости акваторий совместно с ОКБ ОТ Института океанологии им. П. П. Ширшова (авторы: В. И. Авилов, Е. И. Сабуреников и др.). Одна из моделей подобных пробоотборников описана В. И. Авиловым (1976).



**Рис. 6.1.** Углеводородные газы на поверхности Средиземного моря (Lamontagne et al., 1973)

1 — метан; 2 — этан + этилен; 3 — пропан; 4 — изобутан; 5 — н-бутан. На профиле — местоположение профиля

Ниже приведена растворимость метана в морской воде ( $S = 36\text{‰}$ ) при различных температурах (Atkinson, Richards, 1967):

$t, ^\circ\text{C}$	0	5	10	15	20	25	30
Растворимость, $\text{мл/л}$	43,84	39,94	36,16	37,52	28,99	25,52	22,12

Все отмеченное свидетельствует о том, что на современном уровне методики газометрических исследований более достоверными являются результаты измерений состава и содержания углеводородных газов в поверхностном слое воды. В более глубоких горизонтах гидросферы, вероятно, пока выявлены только общие тенденции изменения концентраций в вертикальном разрезе водной толщи.

Весьма малое содержание углеводородных газов в воздухе определяет соответствующий уровень величин их равновесных концентрации в поверхностных водах. Так, по данным Р. Ламонтаня и др. (Lamontagne et al., 1973), содержание атмосферного метана над внутренними акваториями океана в основном постоянно и составляет  $1,4 \cdot 10^{-3}$  объема. При парциальном давлении метана в атмосфере  $2 \cdot 10^{-6}$  атм для морской воды, характеризующейся соленостью  $36\text{‰}$  и температурой  $5^\circ\text{C}$ , согласно закону Генри, равновесная концентрация будет равна  $8 \cdot 10^{-5}$  мл/л. Равновесие морской воды с атмосферой, как свидетельствуют результаты специальных экспериментов, в основном устанавливается через  $10-20$  мин (Williams, Bainbridge, 1973).

Сводные данные о содержании метана в поверхностном слое различных акваторий приведены в работе Р. Ламонтаня и др. (Lamontagne et al., 1973).

Таблица 6.1. Концентрация метана в поверхностных водах и в воздухе (Lamontagne et al., 1973, данные авторов)

Место отбора пробы	Концентрация в поверхностной воде, 10 <sup>-3</sup> мл				Измеренная концентрация в воздухе, 10 <sup>-4</sup> объема, %		°СН <sub>4</sub>	
	измеренная		вычисленная		средняя	предела	средняя	предела
	средняя	предела	средняя	предела				
	средняя	предела	средняя	предела	средняя	предела	средняя	предела
Норвежско-Гренландский бассейн	6,4	5,2—7,8	4,6	4,4—5,2	1,37	1,29—1,54	1,4	1,2—1,5
гренландский паковый лед	8,6	7,4—11,3	6,4	5,9—6,8	1,41	1,31—1,50	1,3	1,2—1,7
Атланто-тропическая часть северной Атлантики	4,0	3,7—4,9	3,1	3,0—3,2	1,29	1,27—1,33	1,3	1,2—1,5
Саргассово море	4,3	4,1—4,5	3,4	3,3—3,6	1,30	1,28—1,35	1,3	1,2—1,3
Мексиканский залив	5,3	—	3,2	—	—	—	1,6	—
река Миссиссипи	24,3	—	4,3	—	—	—	5,7	—
Карибское море	4,3	4,1—4,4	3,1	3,0—3,2	1,33	1,33—1,35	1,4	1,3—1,4
впадина Карнако	4,9	4,2—5,7	3,5	3,5—3,6	1,43	1,42—1,44	1,5	1,2—1,6
Чесапикский залив	50,4	37,3—61,3	3,5	3,4—3,6	1,22	1,19—1,26	14,0	11,0—17,0
река Йорк	84,3	81,9—86,9	4,0	—	—	—	21,0	—
Потомак	3800,0	—	6,6	—	—	—	575,0	—
Восточно-тропическая область северной части Тихого океана	4,7	4,0—5,6	3,5	3,2—3,7	1,43	1,30—1,53	1,3	1,2—1,5
Озеро-фьорд Интинит	86,0	—	4,6	—	—	—	19,0	—
Аравийское море	5,2	—	3,1	—	—	—	1,7	—
Красное море	4,8	—	2,8	—	—	—	1,7	—
Средиземное море	5,3	—	4,0	—	—	—	1,3	—
Восточная часть Средиземного моря	5,0	—	4,0	—	—	—	1,3	—
Черное море	7,9	—	4,5	—	—	—	1,8	—
Балтийское море *	—	—	—	—	—	—	—	—
Гданьский залив	27,4	2—143	—	—	—	—	—	—
Рижский залив	52,8	2—80	—	—	—	—	—	—

Примечание. Сведения о содержании гомологов метана в поверхностных водах, за исключением Северной Атлантики и Мексиканского залива (см. текст), не приводятся; большая часть образцов брались на ходу судна погруженным в воду приемным шлангом водяного насоса, остальные — батометром Нискина; \* — отклонение измеренной концентрации метана к равновесной.

\* Определения авторов (образцы брались герметичным пробоборником).



Согласно этим данным, в открытых водах морей и океанов содержание метана колеблется в пределах от  $4,0 \cdot 10^{-5}$  до  $8,6 \cdot 10^{-5}$  мл/л, превышая соответствующие величины равновесных концентраций на 30—80% (табл. 6.1). В тропической зоне концентрация метана в поверхностных водах в среднем равна  $4,5 \cdot 10^{-5}$  мл/л, а в акваториях вблизи ледовой кромки при более низких температурах содержание повышается до  $8,6 \cdot 10^{-5}$  мл/л. В прибрежных районах океана, особенно в заливах и эстуариях, концентрация метана в поверхностном слое воды возрастает на 1—3 порядка.

В шельфовой зоне Мексиканского залива Дж. Бруксом и У. Сакеттом (Brooks, Sackett, 1973) установлено, что при 10—15-кратном возрастании содержания метана значительных увеличений достигают концентрации изобутана и *n*-бутана, превышающие на 2 порядка соответствующие средние значения для открытых вод (рис. 6.1). В центральной части Мексиканского залива в поверхностных водах отмечаются следующие концентрации: метана —  $5 \cdot 10^{-5}$  мл/л, этана (вместе с этиленом) —  $3,0 \cdot 10^{-6}$  мл/л, пропана —  $1,0 \cdot 10^{-6}$  мл/л и бутана — порядка  $10^{-7}$  мл/л. Согласно другой работе (Frank et al., 1970), по той же внутренней акватории залива отмечаются концентрации углеводородных компонентов в 2—3,5 раза большие: метана —  $15,2 \cdot 10^{-5}$  мл/л, этана —  $5,9 \cdot 10^{-6}$  мл/л и пропана —  $3,6 \cdot 10^{-6}$  мл/л.

По Дж. Свиннертону и В. Линненбому (Swinerton, Linnenbom, 1967), содержание метана приблизительно совпадает с данными Дж. Брукса и У. Сакетта (Brooks, Sackett, 1973) ( $6,76 \cdot 10^{-5}$  мл/л), но по этану, этилену и пропану их данные различаются в несколько раз (соответственно  $9,9 \cdot 10^{-6}$  и  $0,19 \cdot 10^{-6}$  мл/л).

В поверхностных водах Северной Атлантики содержание гомологов метана составляет: этана + этилена —  $9,9 \cdot 10^{-6}$  мл/л, пропана —  $0,19 \cdot 10^{-6}$  мл/л, пропилена —  $0,59 \cdot 10^{-6}$  мл/л, изобутана —  $0,29 \cdot 10^{-6}$  мл/л (Swinerton, Linnenbom, 1967).

В Тихом океане, между Новой Зеландией и Антарктидой, определенное Р. Уильямсом и А. Бейнбриджем (Williams, Bainbridge, 1973) в поверхностном слое содержание метана оказалось примерно равным величине его равновесной концентрации на контакте морской воды и воздуха.

В таблице 6.2 представлены сводные данные американских исследователей по содержанию газообразных углеводородов в глубоких слоях водной толщи различных акваторий, дополненные результатами измерений авторов в экспедициях Института океанологии им. П. П. Ширшова в акваториях Японского, Охотского, Красного, Норвежского, Каспийского морей и северо-западной части Индийского океана.

Обращает на себя внимание прежде всего наличие двух резко отличных уровней зарегистрированных величин содержания водорастворимого метана. В водной толще открытой области океана и некоторых акваторий морей его содержание крайне низко, сопоставимо по величине и во многих случаях ниже равновесной концентрации воздушной компоненты. В то же время в водных толщах Красного, Черного, Каспийского морей, отдельных акваторий окраины Индийского океана, Охотского, Японского, Норвежского, Карибского морей (впадина Карнако), озера-фиорда Нитинат (о. Ванкувер) концентрация метана на 2—5 порядков оказывается большей.

Анализ имеющегося по различным акваториям мира материалов позволяет выделить три разных типа распределения содержания углеводородных газов в водной толще (рис. 6.2).

Первая форма распределения (рис. 6.2, а), наблюдаемая при низком содержании метана (порядка  $10^{-5}$  мл/л и менее), характеризуется снижением концентрации вниз от приповерхностного слоя воды ко дну и отсутствием в спектре газообразных углеводородов других соединений. Такое распределение наиболее распространено в океане и, как правило, встречается во

Таблица 6.2. Концентрация газообразных углеводородов (в  $10^{-6}$  мл/л) в водной толще (Swinnerton, Linnenbom, 1976; Lamontagne, 1973; данные авторов)

Место отбора проб	Глубина, м	$\text{CH}_4$	$\text{C}_2\text{H}_6$	$\text{C}_3\text{H}_8$	$\text{C}_4\text{H}_{10} + \text{C}_5\text{H}_{12}$	$\text{C}_6\text{H}_{14}$	$\text{C}_7\text{H}_{16}$	$\text{C}_8\text{H}_{18}$
Северная часть Атлантики	500	4,9	—	—	0,123	0,008	0,003	0,014
Норвежско-Гренландский бассейн	2400	1,9	—	—	—	—	—	—
западная часть Норвежского моря	3196	97,6	0,227	—	—	—	—	—
гренландский накопительный лед	1000	5,6	—	—	—	—	—	—
Западно-тропическая часть Северной Атлантики	5000	0,6	—	—	—	—	—	—
Мексиканский залив	3550	2,0	—	—	0,054	0,017	0,016	0,059
Карибское море, впадина Карнако	1300	16 000	—	—	—	—	—	—
Центральная область Тихого океана	4200	0,3	—	—	—	—	—	—
Восточно-тропическая область северной части Тихого океана	500	1,6	—	—	—	—	—	—
Японское море *	2510	3,0	0,083	0,213	—	—	—	—
Охотское море *								
центральные районы	1180	14	—	—	—	—	—	—
впадина Дерюгина	1480	122	0,203	—	—	—	—	—
Южно-Охотская котловина	100	31	Следы	—	—	—	—	—
Озеро-фьорд Нитинаг	200	16 000	—	—	—	—	—	—
Северо-западная часть Индийского океана (Аравийское море) *	500	4,3	—	—	—	—	—	—
континентальный склон Африки	3930	20,8	11,3	—	—	—	—	—
горловина Аденского залива	2170	11,8	—	—	—	—	—	—
горловина Персидского залива	153	27,4	—	—	—	—	—	—
рифтовый хребет	2750	—	—	—	—	—	—	—
абиссальное ложе	1030	25,1	0,6	—	—	—	—	—
Красное море (зона распространения в толще воды рассола) *	2050	5800	—	—	—	—	—	—
впадина Атлантик	2180	20000	408	—	—	9,18	—	—
впадина Дженверн	2170	2190	21,1	—	—	—	—	—
Восточная часть Средиземного моря	2000	6,2	—	—	—	—	—	—
Черное море	2000	17 000	—	—	—	—	—	—
Каспийское море (район Апшеронского порога) *	150	10—530	0,27—1,25	1,46—7,52	—	0,07—1,21	—	—

\* Определены авторами (образцы брались герметичными пробирками).

всей его обширной внутренней области (за пределами материковых подножий), а также нередко в отдельных акваториях океанских окраин и внутренних морей (Дадашев и др., 1977).

Вторая типовая форма распределения выделяется общим повышенным содержанием углеводородных газов (более  $10^{-5}$  мл/л) при увеличении концентраций сверху вниз в разрезе водной толщи. Нередко диапазон изменения концентраций углеводородов достигает 2—3 порядка (Черткова, 1973).

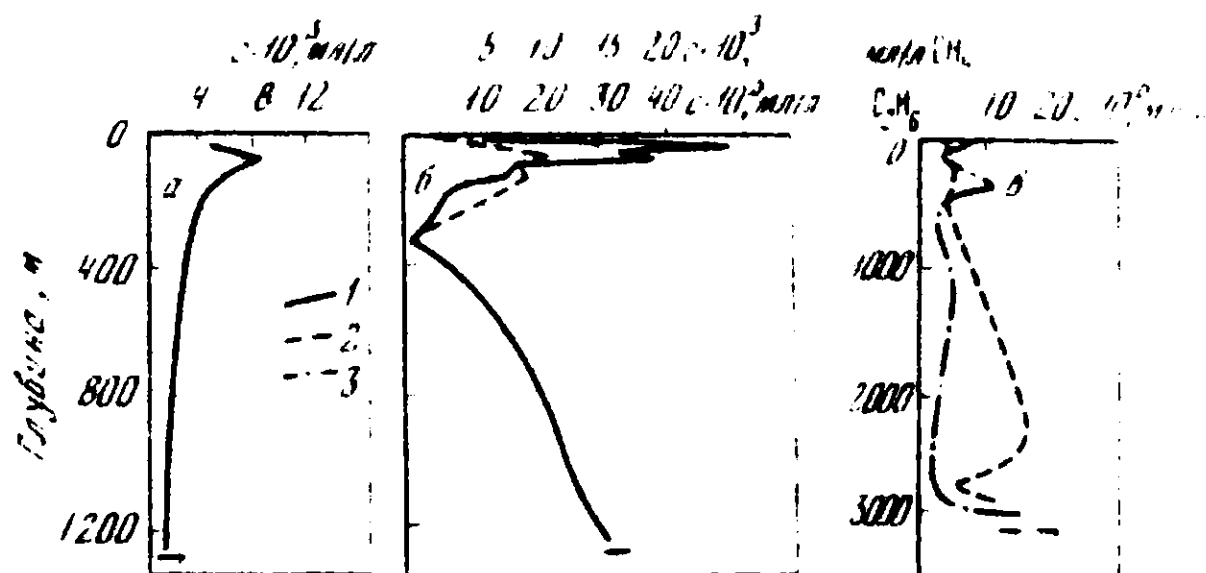
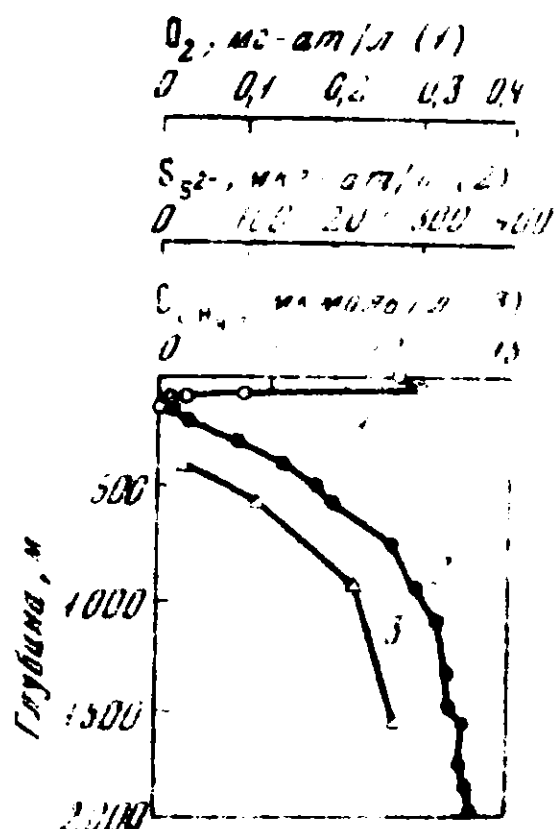


Рис. 6.2. Характерные типы вертикальной зональности содержания газообразных углеводородов в морях и океанах

- а, б — данные из работы Ламонтен и др. (Lamontagne et al., 1973);  
 в — данные из работы Франка и др. (Frank et al., 1970);  
 1 — метан,  
 2 — этан,  
 3 — пропан

Рис. 6.3. Изменение содержания кислорода, метана и сероводорода с глубиной в Черном море (Atkinson, Richards, 1967)



Подобное распределение растворенных углеводородов встречается в водной толще сероводородсодержащих бассейнов (рис. 6.2, б). В толще Черного моря теми нарастания с глубиной концентрации метана согласуется с общей тенденцией увеличения содержания в воде сероводорода (рис. 6.3; см. также главу 9).

Наконец, третья форма отличается приповерхностным и придонным слоями высоких концентраций и их снижением в промежуточных водных слоях. Подобная картина по метану и менее четкая по пропану установлена американским исследователем Д. Френком и его коллегами (Frank et al., 1970) во внутренней области Мексиканского залива (рис. 6.2, в), а также была выявлена авторами на ряде станций во впадине Дерюгина Охотского моря, в районе восточного уступа подводного Неландского плато в Норвежском море и в некоторых других районах.

Для всех трех выделяемых типов зональности вертикального распределения углеводородов в водной толще свойственна одна общая примечательная черта — наличие относительного возрастания их концентрации в вер-

ном (фотическом) слое (см. рис. 6.2). Во внутренней области океанов и некоторых акваторий морей этот относительный максимум в фотическом слое выражен намного слабее и, согласно результатам большинства выполненных исследований (Atkinson, Richards, 1967; Lamontagne et al., 1973; и др.), отвечает 2—5-кратному возрастанию концентраций по сравнению с содержанием в поверхностных водах.

В некоторых акваториях океанских окраин и внутриматериковых водных бассейнов, по Дж. Свиннертону и В. Дж. Линненбому (Swinnerton, Linnenbom, 1967) и данным измерений авторов, отмечаются случаи значительно большего содержания углеводородов в приповерхностных водах. Они превышают на 1—2 порядка величины равновесных концентраций (максимально до  $6,0 \cdot 10^{-3}$  мл/л — во впадинах Дерюгина и ТИПРО Охотского моря). Относительный максимум содержания углеводородных газов в верхней части водной толщи располагается чаще всего на глубинах 30—80 м. Отмечается, однако, и более глубокое его залегание — вплоть до 400 м (рис. 6.2, в).

Происхождение приповерхностного углеводородного максимума трактуется по-разному. Наиболее распространены две точки зрения на возможный механизм его образования. Согласно одной из них (Lamontagne et al., 1973), возрастание концентрации газообразных углеводородов в верхних слоях водной толщи генетически связано с повышенными скоростями их образования за счет активизации биохимических процессов. В качестве подтверждения отмечается, что в толще воды их максимум совпадает с положением слоя, где устанавливается повышенное содержание фитопланктона, являющегося одним из источников метана (Williams, Bainbridge, 1973), и, возможно, непредельных углеводородных газов. Другие исследователи (Frank et al., 1970) предполагают, что относительный максимум содержания газообразных углеводородов в приповерхностных слоях водной толщи может быть обусловлен так называемой вихревой диффузией — явлением, описанным Г. Крайгом и Р. Вейсом (Craig, Weiss, 1971) при обосновании влияния вертикально распространяющегося внутри водной массы от дна к поверхности потока инертных газов, мигрирующих из земной коры.

Анализ материалов, полученных авторами в экспедициях Института океанологии, позволяет высказаться в пользу генетической связи в определенных геохимических условиях приповерхностного максимума углеводородов с вертикально распространяющимся от дна потоком углеводородных газов. Так, в центральных районах Охотского моря в донных отложениях и в приповерхностном слое воды устанавливаются минимальные значения содержания метана: в осадках — от  $8 \cdot 10^{-4}$  до  $22 \cdot 10^{-4}$  мл/кг, а в воде —  $1,0 \cdot 10^{-3}$  мл/л. В слое углеводородного максимума содержание метана превышает равновесные концентрации на контакте морской воды с атмосферой не более чем в 1,5 раза. Однако в ряде районов периферии этого морского бассейна наблюдаются совмещенные в плане зоны аномально-высокие содержания метана в приповерхностном слое воды и в грунте. Содержание метана в осадках по сравнению с районами минимальных его значений возрастает максимально в 65 раз, а концентрация в воде оказывается большей в 27 раз (рис. 6.4, 6.5).

Несмотря на видимую обусловленность распределения аномально-высоких концентраций метана в приповерхностном слое воды Охотского моря газовым потоком со дна, остается неясным, какой механизм регулирует этот процесс: сорбция газа минеральными частицами и микроорганизмами, акселерация определенных биохимических процессов под воздействием потоков углеводородов и т. д.

Газообразные углеводороды, присутствующие в растворенном состоянии в водной толще морей и океанов, представляют сложную в качественном и

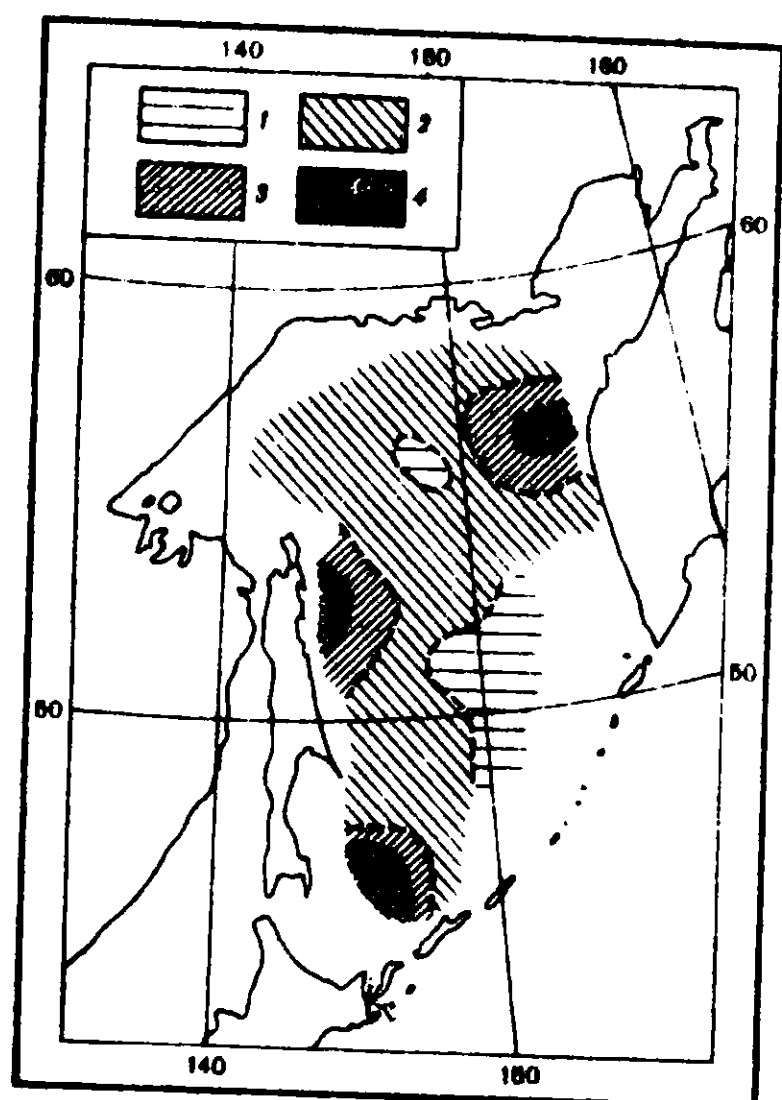


Рис. 6.4. Содержание метана в приповерхностном слое воды Охотского моря  $\times 10^3$ , мл/л: 1)  $< 0,01$ ; 2)  $0,01-0,05$ ; 3)  $0,05-0,1$ ; 4)  $> 0,1$

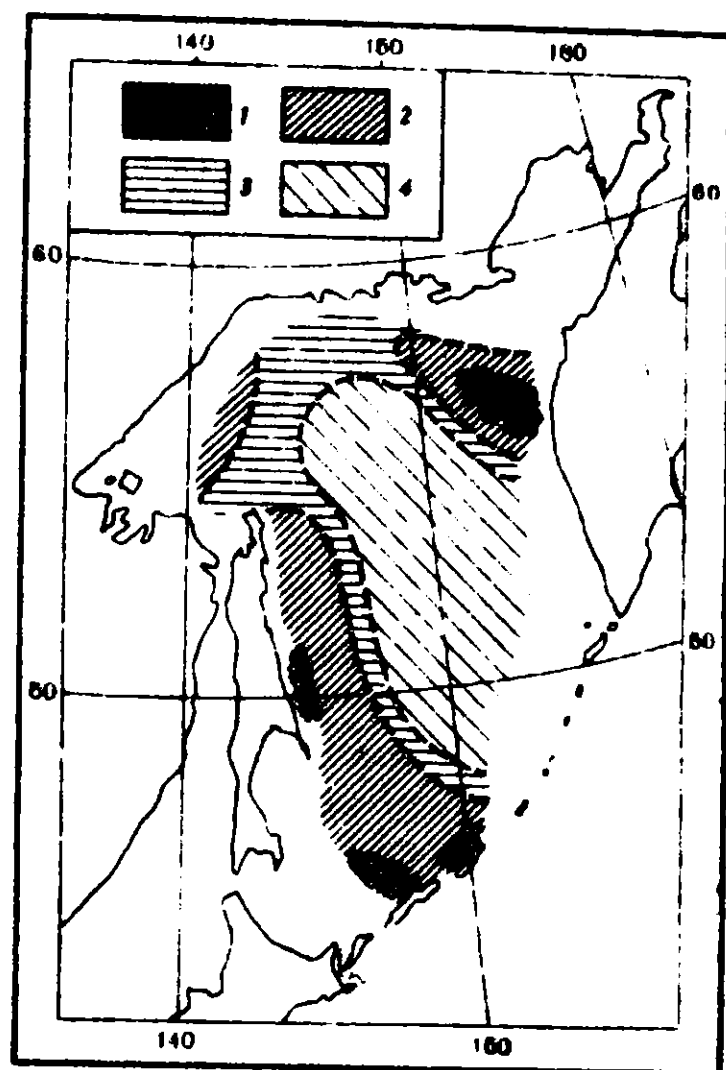


Рис. 6.5. Содержание метана в осадках Охотского моря ( $200 \pm 15$  см под поверхностью дна)  $\times 10^3$ , мл/кг: 1)  $> 100$ ; 2)  $100-10$ ; 3)  $10-5$ ; 4)  $< 5$

количественном отношении генетически разнородную смесь. Среди основных источников поступления в морскую воду газообразных углеводородов отмечаются следующие: растворение атмосферных компонентов; загрязнение акваторий нефтью и нефтепродуктами; биохимические процессы внутри водной толщи (разложение компонентов органического вещества планктона анаэробными бактериями и др.); процессы диагенетического преобразования органического вещества донных осадков (химические и биохимические продукты распада углеводов, белков, жиров и других компонентов); миграция из более глубоких слоев осадочного чехла, продуцирующих углеводороды благодаря воздействию на органическое вещество термобарических условий.

Роль каждого из перечисленных основных источников в общем балансе поступления в морскую воду газообразных углеводородов сильно варьирует не только в различных морях и океанах, но существенно меняется в отдельных зонах водных бассейнов. Все это, с одной стороны, определяет общий качественный и количественный состав углеводородов, а с другой — регулирует их распределение внутри водной толщи. Известно, например, что газообразные углеводороды поверхностных вод акваторий с повышенным загрязнением нефтью и нефтепродуктами отличаются сравнительно невысоким превышением содержания метана над суммарной концентрацией его газообразных гомологов, что типично для месторождений природных горючих газов (по данным Л. М. Брукса и В. М. Секетта (Brooks, Sackett, 1973), превышение не более чем в 20 раз.) В этом случае преобладают насыщенные углеводороды.

Сходный состав углеводородов наблюдается в придонных слоях водной толщи в местах естественных нефтегазопроявлений на дне. В придонном слое воды соотношения концентраций метана к сумме концентраций этана и пропана в пределах 10—20 отмечены неоднократно и без видимой связи с прямым высачиванием газа в центральных акваториях Мексиканского залива (Frank et al., 1970). Судя по некоторым работам (Соколов, 1971; Emery, Hoggan, 1958) и полученным авторами данным, активное поступление в водную толщу углеводородных газов биохимического происхождения отражается в спектре углеводородов резким преобладанием метана, превышающим на 2—3 порядка суммарное количество гомологов; среди более тяжелых компонентов доминируют ненасыщенные соединения. По Д. Френку и др. (Frank et al., 1970), тысячекратные соотношения в величинах содержания метана к сумме концентраций этана и пропана являются, как правило, свидетельством преимущественной роли бактериальных процессов. Показателем ведущего значения атмосферного источника растворенных в воде газообразных углеводородов служит весьма малое содержание всех компонентов, приближающееся к значениям равновесных концентраций соответствующих воздушных компонентов в морской воде.

Интерес к исследованию в водах морей растворенных газообразных углеводородов в целях оценки перспектив нефтегазности недр под дном общезвестен (Соколов, 1971). Американскими исследователями были предприняты эксперименты, позволяющие получить данные о распространении в водной толще углеводородов, поступающих из недр (Dunlap et al., 1960). В шельфовой зоне на дно помещался искусственный источник метана, а регистрацией его содержания в воде выяснялся вопрос, формируется ли вертикальный миграционный поток. Эксперименты показали, что даже при активном перемешивании воды, характерном для шельфовой зоны, и несмотря на значительную растворимость метана газовый поток отчетливо выделялся в водном столбе непосредственно над местом искусственного газопроявления.

Выполненные авторами газометрические исследования, проведенные на основе применения герметичных пробоотборников, дегазации и анализа на борту судна, позволили впервые вскрыть некоторые закономерности изменения состава углеводородных газов в различных морфоструктурных областях Мирового океана (табл. 6.3).

Минимальные значения содержания углеводородных газов, как видно из табл. 6.3, зафиксированы на срединно-океанических хребтах: в фотическом слое —  $5,4 \cdot 10^{-5}$  мл/л, а в придонном<sup>2</sup> —  $2,9 \cdot 10^{-5}$  мл/л (средние значения). Максимальные величины концентраций —  $1,3 \cdot 10^{-3}$  мл/л (среднее по придонному слою) — отмечены на Апшеронском пороге Каспийского моря, где открыты и разрабатываются залежи нефти и газа. К минимальным значениям тяготеют концентрации углеводородов в центральных акваториях Охотского и Японского морей, в абиссальных равнинах океанского ложа и в районах арктической окраины Восточно-Европейской платформы с осадочным чехлом пониженной мощности. К областям с повышенными концентрациями углеводородных газов следует отнести котловины и периферию Охотского моря, районы арктического шельфа с мощным осадочным чехлом, материковый склон, краевые плато, заполненные мощной толщей осадков, глубоководные котловины.

Эти две группы областей различаются не только концентрациями углеводородных газов. Первой из них, отличающейся низким содержанием газообразных углеводородов, присуще уменьшение концентраций вниз по разрезу водной толщи вне зависимости от глубины моря. Непредельные углеводороды преобладают над предельными.

<sup>2</sup> Пробы отбирались на расстоянии 3—5 м от поверхности дна.

Таблица 6.3. Содержание углеводородных газов (10<sup>-4</sup> мл/л) в водной толще различных областей Мирового океана

Район исследования	C <sub>1</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	Особенности строения стратисферы
Внутренние области океанов					
Срединно-океанические хребты					
Северная Атлантика и северо-западная часть Индийского океана	0,54 0,29 (11)	— — (11)	— — (11)	— — (11)	Отсутствие осадочного чехла
Абиссальные равнины океанского ложа					
северо-западная часть Индийского океана и Центральные районы Норвежской котловины	1,47 0,754 (4)	н.д. 0,02 (4)	н.д. — (4)	н.д. — (4)	Маломощный осадочный чехол (< 1,0 км)
Лофотенская котловина Северной Атлантики, западная окраина Норвежской котловины	1,66 3,40 (8)	— 0,05 (8)	— — (8)	— — (8)	Осадочные бассейны с чехлом > 1,0 км
Океанские окраины					
Материковый склон и подножие, подводные краевые плато					
Северо-западная часть Индийского океана, плато Воринг	1,68 3,41 (13)	н.д. 0,26 (11)	н.д. 1,69 (11)	н.д. — (11)	Осадочный чехол > 1,0 км
Полузакмнутые впадины окраинных морей					
Центральные акватории Охотского и Японского морей	1,74 0,64 (43)	— — (56)	— — (56)	— — (56)	Осадочный чехол < 1,0 км
Котлов.ны и периферия Охотского моря	4,18 4,18 (18)	0,021 0,017 (21)	0,01 0,01 (21)	— — (21)	Осадочные бассейны с чехлом > 1,0 км
Шельфовые окраинные моря					
Арктическая окраина Восточно-Европейской платформы	0,53 0,43 (25)	— — (25)	— — (25)	— — (25)	Осадочный чехол пониженной мощности
Приатлантическая часть арктического шельфа	2,04 2,42 (25)	— — (25)	— — (25)	— — (25)	Осадочный чехол повышенной мощности
Внутренние моря					
Апшеронский порог, Каспийское море	н.д. 12,6 (12)	н.д. 0,07 (12)	н.д. 0,4 (12)	н.д. 0,05 (12)	Осадочный чехол > 1,0 км

Примечание. В числителе — данные по приповерхностному слою воды, в знаменателе — по придонному слою, в скобках — число измерений, прочерк — содержание углеводорода ниже чувствительности прибора (порядка 10<sup>-6</sup> объемн. %); н.д. — нет данных.

Вторая группа, напротив, характеризуется увеличением содержания углеводородов вниз по разрезу водной толщи при сходных значениях их концентраций в приповерхностном слое. Ясно проявляется тенденция к выравниванию содержания предельных и непредельных углеводородов, а в некоторых случаях достигается преобладание этана над этиленом.

Примечательно, что первая группа областей во всех исследованных районах приурочена к участкам дна Мирового океана, под поверхностью которого развит осадочный чехол пониженной мощности (менее 1 км), а в областях второй группы установлено наличие более мощного осадочного слоя — от 1 до 5 км и более.



Для уточнения взаимосвязи содержания углеводородных газов с мощностью осадочного чехла построена сводная диаграмма частоты встречаемости различных величин концентраций их в придонных водах, верхнем слое осадка и кернах глубоководного бурения. Данные выполненных измерений распределены по областям, где по геофизическим работам осадочный слой установлен меньше и больше 1 км (рис. 6.6).

Диаграммы *а—в* на рис. 6.6 дают наглядное представление о распределении углеводородных газов в областях, имеющих осадочный чехол более 1 км. На всех трех диаграммах можно выделить интервалы концентраций, которые встречаются наиболее часто. Эти значения можно назвать средними

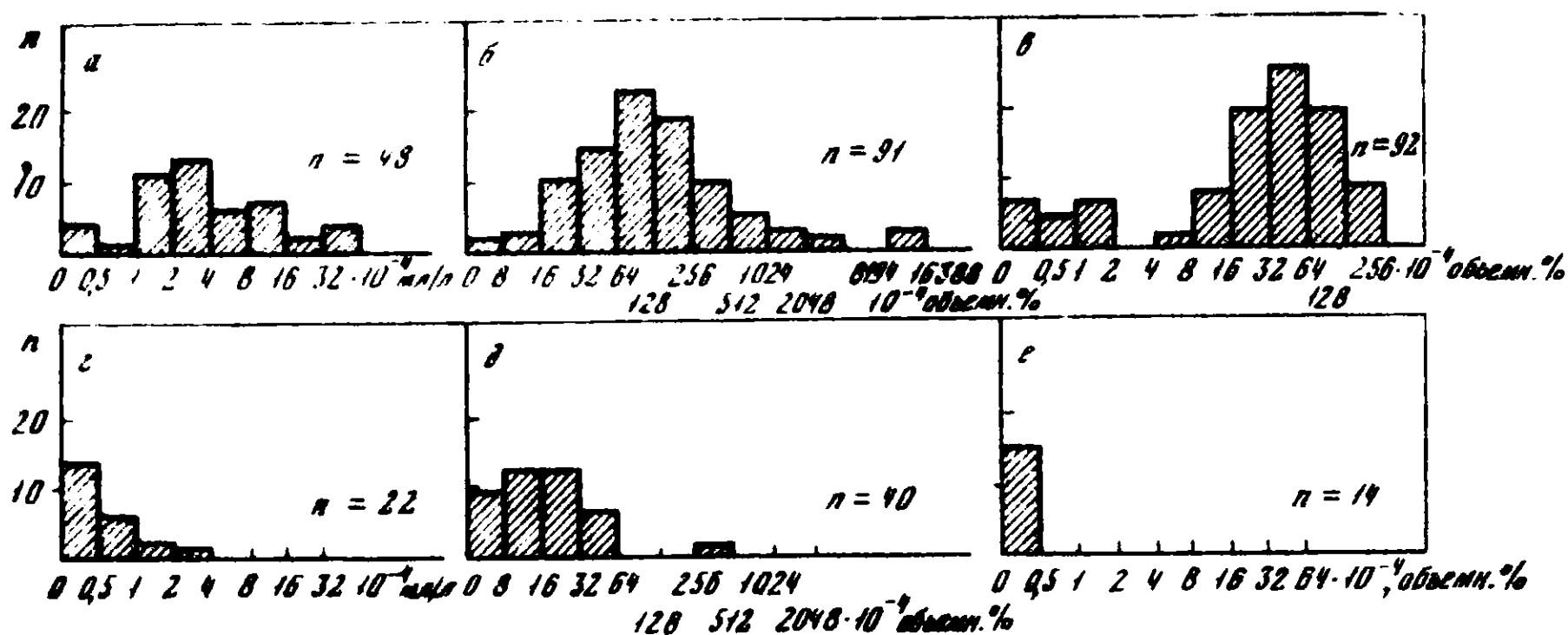


Рис. 6.6. Соотношение содержания углеводородных газов в придонном слое водной толщи, верхнем слое осадков и кернах глубоководного бурения в областях акваторий с разной мощностью осадочного слоя

Мощность осадочного слоя: *а, б, в* > 1,0 км; *г, д, е* < 1,0 км. Объекты исследования: *а, б* — придонный слой водной толщи; *б, в* — донные осадки (интервал 1,0—4,0 м); *г, е* — керны скважин глубоководного бурения

для исследуемого объекта — маркирующего газометрического горизонта. Для придонной воды средние значения концентраций составляют  $(2 \div 4) \cdot 10^{-4}$  мл/л. Плавное уменьшение частоты встречаемости других величин содержания углеводородных газов относительно средних значений указывает на наличие определенной закономерности в частоте появлений тех или иных концентраций углеводородов. Поскольку результат каждого отдельного измерения является величиной случайной, полученное на диаграммах *а—в* (см. рис. 6.6) изменение содержания углеводородов, вероятнее всего, подчиняется нормальному закону распределения.

Тогда, очевидно, величины, не соответствующие этому закону, являются аномальными, т. е. возникающими не в результате многофакторных воздействий, а под влиянием одного доминантного природного процесса. Такими процессами, определяющими аномально-высокое содержание углеводородных газов, могут быть мощный источник термokatалитического преобразования органического вещества, наличие залежи под дном акваторий, подводное высачивание нефти, грязевой вулканизм и т. д.

Для получения цифрового выражения нормального закона распределения необходимо располагать гораздо большим массивом данных, чем имеется в распоряжении авторов. Однако из рассмотрения диаграммы *а* можно предварительно приять, что аномально-высоким содержанием суммы углеводородных газов в придонном слое воды будут величины более  $(8 \div 16) \cdot 10^{-4}$  мл/л.

Такой вывод открывает реальные перспективы в использовании газометрических данных в качестве индикаторов очагов нефтегазообразования в подводных осадочных бассейнах.

На диаграммах  $z - e$  (рис. 6.6) показано содержание углеводородов в областях с осадочным чехлом менее 1 км. Для них также можно выделить средние значения концентраций. Нетрудно заметить, что средние значения концентраций для областей с осадочным чехлом менее 1 км оказываются значительно ниже. В частности, по придонному слою воды средние значения снижаются в 8—10 раз. Выявленные различия во всех трех объектах газометрических исследований настолько существенны, что не могут быть вызваны какими-либо случайными явлениями. Очевидно, такая картина свидетельствует о значительной доле в составе газообразных углеводородов компонентов, мигрирующих из очагов их генерации в мощном осадочном чехле.

Примененный способ определения содержания углеводородов в пробах и методика обработки полученных данных позволили установить виды распределения газообразных углеводородов, дать его количественные характеристики для различных областей Мирового океана, выявить генетическую связь с источниками поступления. По преобладающему источнику поступления углеводородные компоненты могут быть названы следующим образом: аэрогенные, биохимические и эндогенные. Все три типа компонентов могут входить составными частями в суммарное количество углеводородов, определяемое в каждой отдельной пробе. Влияние аэрогенной составляющей на концентрацию газов в пробах либо вообще отсутствует, либо может проявляться в самой незначительной степени для приповерхностных проб морской воды во внутренних областях океана, так как зафиксированные в приповерхностном слое воды концентрации газообразных углеводородов оказываются выше равновесных с атмосферой (см. табл. 6.3). Таким образом, вся водная масса морей и океанов содержит в основном биохимические и катагенные углеводородные компоненты, мигрирующие из осадков к поверхности акваторий, откуда они могут выноситься в атмосферу. Тип вертикального распределения по разрезу водной толщи в таком случае зависит от мощности источника поступления газов из осадков.

Во внутренних областях океана с малым осадочным чехлом и невысоким содержанием органического углерода слабый источник генерации биохимических газов и, как правило, отсутствие катагенных очагов газообразования определяют наименьшие концентрации углеводородных газов в придонном слое воды.

В окраинных областях с повышенным слоем осадков и высоким содержанием органического углерода возрастает роль биохимических процессов, и в них отмечается появление миграционных газов, связанных с очагами термокаталитического преобразования органического вещества. В этом случае концентрации углеводородных газов в придонном слое воды превышают их содержание в приповерхностном слое. И, наконец, в зонах с аномально-высоким содержанием углеводородных газов, приуроченных к областям с мощным осадочным чехлом, миграционные газы, как правило, преобладают над биохимическими. При этом высокие концентрации углеводородных газов в придонном слое воды обычно превосходят величины содержания этих же газов в приповерхностном слое воды. Однако на примере аномальных областей приатлантической части арктического шельфа и Охотского моря можно проследить появление высоких концентраций газообразных углеводородов в приповерхностных водах (см. рис. 6.4).

Выявленные особенности распределения углеводородных газов дают возможность подойти к более углубленной разработке методики прямых геохимических поисков очагов генерации углеводородов в осадочных бассейнах акваторий.

# ГЛАВНЫЕ БИОГЕННЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

## 7.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ ОБ АЗОТЕ, ФОСФОРЕ И КРЕМНИИ

К главным биогенным элементам относят химические элементы, из которых состоят живые организмы: Н, О, С, N, Са, К, Si, Mg, Р, S, Al, Fe, Mn. Более 99,9% массы живых организмов состоит из этих элементов. Часть этих элементов рассматривалась в предшествующих главах, другая часть будет рассмотрена в последующих. В настоящей главе обсуждаются только соединения азота, фосфора и кремния.

Азот и фосфор выполняют важнейшие биохимические функции. Азот входит в состав белков, аминокислот, нуклеиновых кислот и многих других органических соединений, без которых невозможно существование живых клеток. При участии морских организмов осуществляются окислительно-восстановительные реакции, обеспечивающие круговорот азота в океане: органические вещества → аммиак → нитриты → нитраты → органические вещества.

Фосфор встречается во всех клеточных образованиях и регулирует важнейшие жизненные процессы: фотосинтез, дыхание и обмен веществ. Хлорофилл — основной катализатор фотосинтеза — превращает световую энергию в химическую. Он получает фотон света и становится источником электронов при построении аденозинтрифосфата (АТФ), который образно называют универсальным горючим живого вещества. Нуклеотид трифосфопиридина (ТПН), получая протоны из воды и электроны из возбужденного хлорофилла, образует восстановленный нуклеотид трифосфопиридина (ТПН-Н), который вызывает восстановление углекислоты и образование глюкозы. АТФ, соединяясь с глюкозой, превращается в аденозиндифосфат (АДФ) с выделением 7500 кал (Дивя. 1972).

Фосфолипиды являются основой клеточных мембран, и от свойств фосфолипидов зависят скорость и характер обмена веществ на границе раздела клеточное вещество — морская вода.

Биологическая роль кремния в океане определяется тем, что он (наряду с кальцием и магнием) входит в состав скелетных образований широко распространенных морских организмов: в состав створок диатомовых, игл радиоляриевых, спикул кремневых губок.

Недостаток неорганических соединений азота, фосфора и кремния в верхнем 50-метровом слое приводит к ограничению фотосинтеза фитопланктона. Именно из-за этого субтропические и тропические области океанов являются олиготрофными.

Изучение соединений азота, фосфора и кремния важно не только для биохимии в морской биологии, но и для решения задач физической океанологии, таких, как генезис водных масс, интенсивность процессов перемешивания и адвективного переноса вод. Понимание химии фосфора в океане имеет значение для понимания процессов формирования залежей фосфоритов на дне океана и образования фосфорных конкреций.

В гидрохимии азота, фосфора и кремния наибольшее значение имеют азотная ( $\text{HNO}_3$ ), ортофосфорная ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) и кремневая ( $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ) кислоты. Нитраты щелочных и щелочноземельных металлов, ортофосфаты и силикаты щелочных металлов хорошо растворимы в воде. Ортофосфаты и силикаты дру-

гих металлов в воде трудно растворимы или нерастворимы. Гели кремневой кислоты обладают довольно заметной растворимостью при температурах вод океана. Растворимость силикатов резко возрастает при повышении температуры, уменьшении размеров частиц и увеличении рН воды.

Концентрации насыщения соединений азота, фосфора и кремния в океанской воде точно не известны. Во всяком случае, они составляют для соединений азота и фосфора единицы мг/л, а для соединений кремния >100 мг/л. Отсюда даже при максимальных концентрациях соединений азота, фосфора и кремния вода океана резко недосыщена этими веществами.

Таблица 7.1. Среднее содержание азота, фосфора и кремния (мг/кг) в геосферах (по Войткевичу и др., 1971)

Геосфера	N	P	Si	Геосфера	N	P	Si
Земная кора	190	930	290 000	Атмосфера	755 100	—	—
Вода Мирового океана	0,5 <sup>*1</sup>	0,07	4	Биосфера	3000 <sup>**</sup>	700	2000
	17	0,1	2 <sup>**</sup>				
	0,5	0,07	3				

<sup>\*1</sup> Не включен растворенный молекулярный азот.    <sup>\*\*</sup> Не исправлено на солевую поправку  
<sup>\*\*</sup> На массу живого вещества.

Многолетние исследования ученых разных стран создали представление о распространенности химических элементов в геосферах: земной коре, гидросфере и биосфере (табл. 7.1). Из таблицы видно, что на кремний приходится более 1/4 массы всей земной коры, фосфора и азота соответственно в 250 и 1000 раз меньше. В воде океана эти соотношения существенным образом изменяются. В океане фосфора меньше, чем кремния, всего в 40—50 раз, а азота (включая растворенный молекулярный азот) больше, чем кремния, в 5 раз. Атмосфера более чем на 3/4 состоит из азота. Эти различия в содержании в геосферах трех элементов обусловлены их различной реакционной способностью. Большая распространенность кремния в земной коре приводит и к большему его содержанию в воде океана по сравнению с азотом и фосфором.

В живом веществе организмов биосферы по сравнению с водой океана происходит концентрирование всех трех элементов: фосфора — в среднем в 70 000 раз, азота — в 6000 раз и кремния — в 700 раз. По сравнению с земной корой в биосфере азота больше в среднем в 15 раз, по содержанию фосфора они примерно равны, а кремния в биосфере меньше примерно в 140 раз. Представление о количестве азота, фосфора и кремния в земной коре, океане и атмосфере дает табл. 7.2.

Таблица 7.2. Количество азота, фосфора и кремния (10<sup>16</sup> т) в земной коре, океане и атмосфере

Геосфера	Масса геосферы, 10 <sup>16</sup> т	N	P	Si
Земная кора	25	4,75	23,25	7250
Мировой океан	1,4	0,6238	0,0001	0,0029
Атмосфера	0,005	3,7555	—	—

Примечание. Среднее количество азота, фосфора и кремния в земной коре и атмосфере рассчитано исходя из их концентрации в земной коре и атмосфере по Г. В. Войткевичу и др. (1977), в Мировом океане — по С. В. Вруевичу (1978, с. 330).

Таблица 7.3. Соотношение биогенных элементов в фито- и зоопланктоне по массе на сухое вещество

Планктон	P	N	Si	C	Ca	Fe
Диатомовый	1	4	30,8	31	1,5	0,6
Перидининовый	1	8	4	60	1,5	2
Синезеленый	1	8	1	40	1,0	0,4
Копеподовый	1	10	0,1	45	0,5	0,3

Принято считать, что сухое (безводное) вещество планктона составляет в среднем 10% от массы живого планктона (Богоров, 1974). Остальные 90% приходится на воду. Сухое вещество планктона состоит из органического вещества и зольного остатка. Содержание последнего в различных организмах различно (Виноградов, 1939; Vinogradov, 1953). В организмах, концентрирующих кальций или кремний, зольный остаток составляет от 40 до 90%. В организмах, не концентрирующих эти элементы, зольность обычно не превышает 10—20% их сухой массы.

Отношения содержания химических элементов для отдельных видов, родов, семейств и других таксономических групп организмов, как установил В. И. Вернадский и А. П. Виноградов, являются геохимическими константами. Они имеют практическое значение для расчета количества извлекаемых из океана живыми организмами химических элементов, например при фотосинтезе. А. П. Виноградов (1939, с. 60) приводит следующие величины соотношения  $P : N : Si : C : Ca : Fe$  для массовых групп фито- и зоопланктона (табл. 7.3).

Из таблицы 7.3 видно, что диатомовый фитопланктон по сравнению с перидининовым обогащен кремнием в 7,5 раз и обеднен азотом и углеродом в 2 раза. По сравнению с синезелеными водорослями диатомовые содержат кремния больше в 31 раз, азота меньше в 2 раза и углерода меньше на одну треть. Эти цифры необходимо учитывать при выводе соотношения  $C : Si : N : P$  во всем фитопланктоне Мирового океана. Известно, что в полярных и умеренных широтах диатомовые составляют 90—98% от численности фитопланктона, а в субтропиках и тропиках — до 50—60% (Семина, 1974). Принято считать, что диатомовые составляют в фитопланктоне Мирового океана в среднем 77%, перидининовые — 22% и синезеленые — 1% (Sverdrup et al., 1942). Примерно такое же соотношение сохраняется для их биомассы и продукции.

В некоторых случаях целесообразно принять массу углерода в планктоне за 100% и выразить массы других элементов по отношению к углероду. В табл. 7.4 приведен относительный химический состав фито- и зоопланктона.

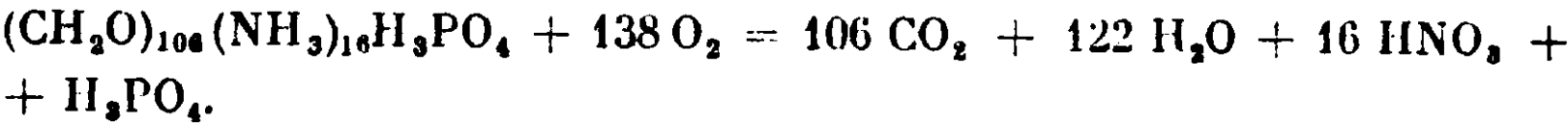
Для оценки количества продуцируемого при фотосинтезе органического вещества и количества извлекаемого при этом кремния, азота и фосфора важно знать среднее значение отношения  $C : Si : N : P$  не только в отдельных группах фитопланктона, но и во всем фито- и зоопланктоне. Наибольшую известность получили цифры, приводимые Х. Свердрупом и др. (Sverdrup et al., 1942),  $C : Si : N : P = 42 : 28 : 7 : 1$  (по массе, для фитопланктона) или в атомной форме  $108,5 : 31 : 15,5 : 1$ . Для зоопланктона (по массе)  $C : N : P = 40 : 7,4 : 1$  и для планктона в целом  $C : N : P = 41 : 7,2 : 1$  (или  $106 : 16 : 1$  в атомной форме).

Ф. А. Ричардс (Richards, 1965a), исходя из указанных соотношений  $C : N : P$  в планктоне, гипотетически представил органическое вещество

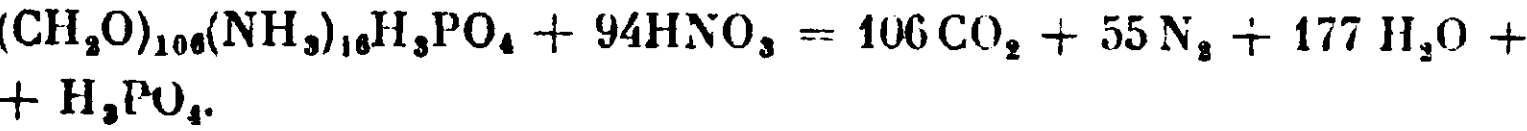
Таблица 7.4. Относительный химический состав планктона по А. П. Виноградову (1939) (I) и по Х. Свердрупу и др. (Sverdrup et al., 1942) (II)

Эле- мент	Планктон						Эле- мент	Планктон					
	диатомовый		перидининовый		копеподовый			диатомовый		перидининовый		копеподовый	
	I	II	I	II	I	II		I	II	I	II	I	II
C	100	100	100	100	100	100	Ca	4,8	12,5	2,5	2,7	1,1	0,06
N	12,7	18,2	13,3	13,8	22,2	25	Si	99,3	93,0	6,6	6,6	0,2	0,13
P	3,2	2,7	1,7	1,7	2,2	2,2	Fe	1,9	9,6	3,3	3,4	0,7	0,13

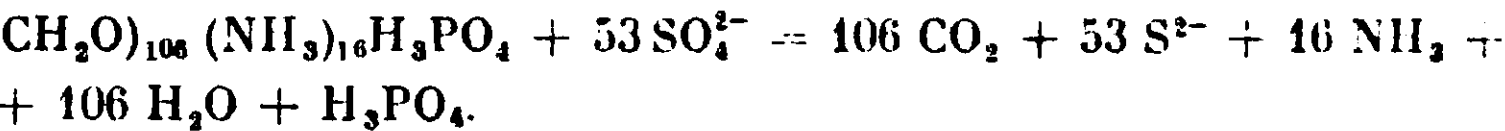
планктона в виде 106 углеводных молекул (CH<sub>2</sub>O), 16 молекул аммиака (NH<sub>3</sub>) и 1 молекулы ортофосфорной кислоты (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>): (CH<sub>2</sub>O)<sub>106</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>16</sub>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. При окислении такого органического вещества соответственно образуется 106 молекул CO<sub>2</sub> и 16 молекул азотной кислоты, на что расходуется 138 молекул или 276 атомов кислорода:



Когда растворенный кислород исчерпывается, окисление органического вещества продолжается за счет кислорода нитратов (процесс денитрификации):



После исчерпания кислорода нитратов окисление органического вещества уже осуществляется за счет кислорода сульфатов (процесс сульфатредукции):



Из изложенного следует важный вывод: соотношения между углеродом, кремнием, азотом и фосфором сохраняются как при созидании, так и при окислении органического вещества в воде океана. Естественно, что при этом надо рассматривать валовое количество растворенных соединений углерода, кремния, связанного азота и фосфора в органической и неорганической формах.

В таблице 7.5 приведены распределение концентраций растворенных органических и неорганических соединений азота и фосфора и их отношение в высокопродуктивных зонах восточной части тропического района Атлантического и Тихого океанов. Из таблицы видно, что стехиометрическими являются только отношения концентраций валового азота к валовому фосфору по всей вертикали от поверхности до дна. Отношение концентрации органического азота к концентрации органического фосфора с глубиной увеличивается в 3 — 4 раза, что указывает на большее обеднение растворенного органического вещества фосфором по сравнению с азотом и на более быстрое превращение органических соединений фосфора в неорганические. Отношения концентраций неорганического азота к неорганическому фосфору по своим значениям несколько меньше стехиометрических (14 и 16), причем в слое фотосинтеза они минимальны (в полтора два раза меньше стехиометрических).

Таблица 7.5. Распределение концентраций растворенных органических и неорганических соединений азота и фосфора (мкг-ат/л) по глубине и их отношения в высокопродуктивных районах Атлантического и Тихого океанов (восточная часть тропической зоны)

Слой, м	N <sub>орг</sub>	N <sub>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></sub> + N <sub>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></sub> + N <sub>NO<sub>2</sub><sup>-</sup></sub>	P <sub>орг</sub>	P <sub>неорг</sub>	N <sub>орг</sub> /P <sub>орг</sub>	N <sub>неорг</sub> /P <sub>неорг</sub>	N <sub>вал</sub> /P <sub>вал</sub>
Атлантический океан							
0—100	6—26 12	8—20 12	0,2—0,9 0,5	0,2—1,8 1,0	24	12	16
100—200	6—20 9	10—28 21	0,2—0,7 0,3	1,0—2,1 1,6	30	13	16
200—500	6—12 8	28—33 32	0,1—0,3 0,2	2,1—2,8 2,3	40	14	16
500—1000	3—7 6	28—33 31	0,05—0,15 0,1	2,1—2,8 2,2	60	14	16
1000—2000	3—7 5	21—31 26	0,03—0,1 0,05	1,7—2,3 1,9	100	13,7	16
2000—4000	4—6 5	21—25 23	0,0—0,05 0,05	1,1—1,9 1,1	100	13,5	16
Тихий океан							
0—100	11—22 15	2—30 9	0,3—0,6 0,5	0,2—2,0 1,0	30	9	16
100—200	10—22 12	20—35 28	0,2—0,6 0,4	1,5—2,8 2,0	30	13	16
200—500	8—15 10	31—48 35	0,1—0,5 0,3	2,2—3,1 2,5	33	14	16
500—1000	6—12 9	33—48 45	0,1—0,4 0,2	2,8—3,4 3,2	45	14	16
1000—2000	4—10 7	35—50 42	0,05—0,15 0,1	2,8—3,5 3,0	70	14	16
2000—4000	4—6 5	32—46 40	0,0—0,1 0,05	2,7—3,1 2,8	100	14	16

Примечания. 1. Здесь и в табл. 7.6 и 7.12 в числителе приведены предельные, в знаменателе — средние значения концентраций. 2. В таблице использованы материалы Ю. Ф. Лукашева (1973а, б, 1977), Л. В. Волостиных (1973), И. В. Соколовой (1978, 1979), В. В. Сапожникова (Сапожников, Мокневская, 1990).

По высокопродуктивной восточной части тропической зоны Тихого океана имеется некоторое количество материалов по растворенному органическому углероду (Бордовский, 1978) (табл. 7.6).

Из таблицы 7.6 следует, что отношение концентраций  $C_{орг}$  к  $N_{орг}$  от слоя фотосинтеза ко дну увеличивается в полтора раза, что указывает на обеднение растворенного органического вещества соединениями азота также в полтора раза.

Стехиометрические соотношения (O : C : N : P), предложенные Ф. А. Ричардсом (Richards, 1965), могут быть использованы для решения многих биохимических и гидрохимических задач: для расчета первичной про-



Таблица 7.6. Распределение концентраций растворенного органического углерода и органического азота (мкг-ат/л) по глубине и их отношен. н в восточной части тропического района Тихого океана

Слой, м	C <sub>орг</sub>	N <sub>орг</sub>	C <sub>орг</sub> /N <sub>орг</sub>
0—100	$\frac{220-400}{280}$	$\frac{11-22}{15}$	17,3
100—200	$\frac{200-300}{240}$	$\frac{10-22}{12}$	20
200—500	$\frac{200-300}{240}$	$\frac{8-15}{10}$	24
500—1000	$\frac{200-270}{220}$	$\frac{6-12}{9}$	24,4
1000—2000	$\frac{160-210}{180}$	$\frac{7-10}{7}$	25,7
2000—4000	$\frac{125-160}{140}$	$\frac{4-6}{5}$	28

дукции органического вещества, продукции кислорода и извлечения из воды кремния, азота и фосфора при фотосинтезе (см. главу 14); для оценки биохимического потребления кислорода, образования двуокси углерода и регенерации азота и фосфора при разложении и окислении органического вещества; для расчета средней концентрации растворенного органического углерода, средней концентрации растворенного кремния и связанного азота, если известна средняя концентрация растворенного фосфора (последнюю задачу можно решить и для максимальных концентраций). Кроме того, использование стехиометрических соотношений Ф. А. Ричардса полезно при оценке качества гидрохимических материалов. Это можно иллюстрировать двумя примерами — оценками концентраций растворенного органического вещества и кремния.

1. Расчет средней концентрации растворенного органического углерода (C<sub>орг</sub>) в любом слое океана для какого-либо ограниченного района или во всем Мировом океане основан на следующих положениях.

Круговорот органических соединений углерода и образующейся при их окислении двуокси углерода, а также круговорот соединений азота и фосфора в неорганической и органической формах целиком определяются продукцией и окислением органического вещества планктона в воде океана. Поступление с суши соединений углерода, азота и фосфора в составе взвешенного вещества уравнивается удалением их в осадки (Бруевич, 1968а). При разложении и окислении органического вещества планктона, в котором отношение C : N : P = 41 : 7,2 : 1 (по массе), это соотношение сохраняется и в воде океана для средних концентраций суммы неорганических и органических соединений этих элементов.

Круговорот неорганических соединений углерода определяется другими процессами. Карбонаты взвесей терригенного происхождения, поступающие в океан с материковым стоком, взаимодействуют с растворенной двуокисью углерода и удаляются из воды в донные отложения. Эта двуокись углерода количественно отвечает сумме поступающей в океан вулканической CO<sub>2</sub> и атмосферной CO<sub>2</sub>, точнее — отрицательной результирующей обмена двуокиси углерода между океаном и атмосферой (океан поглощает CO<sub>2</sub> из атмосферы).

По среднему содержанию валового фосфора (или валового азота) в океане можно оценить и среднее суммарное содержание углерода в органических соединениях и углерода в неорганических соединениях органогенного происхождения, так как  $C : N$  и  $C : P$  — это стехиометрические соотношения (Richards, 1965a). Среднее содержание растворенного валового фосфора в океане известно с достаточной надежностью, оно равно  $74 \text{ мкг/л}$ . Отсюда среднее содержание суммы органического углерода и неорганического углерода биогенного происхождения, отвечающее указанному соотношению, равно  $3,0 \text{ мг С/л}$ . Разность между этой величиной и содержанием неорганического углерода растворенной двуокиси углерода и растворенных бикарбонатов и карбонатов (образующихся при взаимодействии растворенной  $\text{CO}_2$  с карбонатсодержащими взвешьями биогенного происхождения) представляет среднюю концентрацию растворенного  $\text{C}_{\text{орг}}$  в океане.

Среднее содержание растворенной  $\text{CO}_2$  в воде Мирового океана, по моим оценкам, равно  $1,5 \text{ мг/л}$ , или  $0,4 \text{ мг С/л}$ . Образующаяся при окислении органического вещества  $\text{CO}_2$  находится не только в растворенном состоянии, но и переходит в бикарбонаты и карбонаты в результате взаимодействия с карбонатсодержащими взвешьями биогенного происхождения, что видно по увеличению карбонатной щелочности от поверхности ко дну океана. В среднем карбонатная щелочность в Мировом океане увеличивается на  $0,13 \text{ мг-экв/л}$  (от 2,35 до 2,48), что соответствует  $0,9 \text{ мг С/л}$ . Таким образом, концентрация углерода в неорганических соединениях, образующихся при окислении органического вещества, равна  $1,3 \text{ мг С/л}$ , среднее содержание растворенного органического углерода равно  $1,7 \text{ мг С/л}$  ( $3,0 - 1,3 = 1,7$ ), т. е. в 3 раза больше, чем это следует из данных, полученных по методу Д. Мензела и Р. Ваккаро (Menzel, Vaccaro, 1964). Для района перуанского апвеллинга в слое 0—4000 м среднее содержание растворенного валового фосфора равно  $89 \text{ мкг Р/л}$ , сумма растворенного органического и неорганического углерода —  $3,6 \text{ мг С/л}$ ; содержание растворенной  $\text{CO}_2$ , выраженной в углероде, равно  $0,6 \text{ мг С/л}$ ,  $\text{CO}_2$ , перешедшей в бикарбонаты и карбонаты, —  $0,9 \text{ мг С/л}$ . Отсюда средняя концентрация растворенного  $\text{C}_{\text{орг}}$  в слое 0—4000 м равна  $2,1 \text{ мг С/л}$ . Согласно табл. 7.6, построенной по материалам наблюдений в 20-м рейсе ИИС «Дмитрий Менделеев» (Бордовский, 1978), средняя концентрация  $\text{C}_{\text{орг}}$  в этом слое равна  $2,08 \text{ мг С/л}$ .

2. Оценка средней концентрации растворенного кремния в Мировом океане  $2,13 \text{ мг Si/л}$  (Бруевич, Иваненков, 1971) имеет погрешность 5—10%, так как использованные материалы имели такую же погрешность.

Средняя концентрация суммы растворенных соединений азота до сих пор не рассчитана, так как надежные методы определения нитратного, аммонийного и органического азота появились только в последнее десятилетие. Использование соотношений  $C : Si : N : P$  в планктоне дает возможность оценить средние концентрации растворенного кремния и суммы растворенных соединений азота с достаточной надежностью.

Согласно Х. Свердрупу (Sverdrup et al., 1942) (см. табл. 7.4), отношение  $C : Si : N : P$  по массе в фитопланктоне Мирового океана в среднем равно  $42 : 28 : 7 : 1$ . При средней концентрации растворенного валового фосфора в океане  $74 \text{ мкг Р/л}$  среднее содержание растворенного кремния в Мировом океане равно  $2,07 \text{ мг Si/л}$ . Различие в  $0,06 \text{ мг Si/л}$  между данными, полученными двумя независимыми методами, лежит в пределах погрешности этих методов. При среднем содержании растворенного валового фосфора в океане  $2,4 \text{ мкг-ат Р/л}$  и соотношении  $N : P = 16 : 1$  (в атомной форме) среднее содержание суммы растворенных соединений азота в Мировом океане равно  $38,4 \text{ мкг-ат N/л}$ , или  $538 \text{ мкг N/л}$ .

Оценка достоверных значений максимальных концентраций растворенного кремния в некоторых крупных районах Мирового океана вызывает боль-

шие споры вследствие ненадежности его аналитического определения. Например, к таким областям принадлежит субарктический район Тихого океана, занимающий примерно 15% площади и объема вод этого океана.

В части экспедиций получались максимальные концентрации растворенного кремния  $170\text{--}250\text{ мкг-ат Si/л}$  и более при максимальных концентрациях растворенного валового фосфора  $3,5\text{--}3,7\text{ мкг-ат P/л}$ . В большинстве экспедиций 1970-х годов, в которых применялась современная аппаратура и методика определения растворенного кремния, максимальные его концентрации находились в пределах  $145\text{--}155\text{ мкг-ат Si/л}$ . Чтобы решить, какие цифры более соответствуют действительности, полезно использовать соотношения  $C : Si : P$  в планктоне.

Фитопланктон в субарктическом районе Тихого океана на 95—99% состоит из диатомовых (Семина, 1974). Отсюда следует, что для этого района океана уместно использовать соотношение  $C : Si : P$  не для «среднего» планктона, а для диатомового. Если использовать соотношение  $C : Si : P$  в диатомовом планктоне по Х. Свердрупу и др. (см. табл. 7.4) —  $100 : 93 : 2,7$  (в %), или  $4 : 34,8 : 1$  (по массе), или  $106 : 38,5 : 1$  (в атомной форме), максимальные концентрации растворенной кремнекислоты в субарктическом районе Тихого океана должны бы находиться в пределах  $135\text{--}145\text{ мкг-ат Si/л}$ . Эти значения расходятся с теми, что наблюдаются ( $145\text{--}155\text{ мкг-ат Si/л}$ ), на  $8\text{--}10\text{ мкг-ат Si/л}$ . Чем может быть объяснена такая разница?

Ранее (Иванюков, 1978) предполагалось, что эта разница возникает из-за неучета поступления кремния от растворения взвеси терригенного и вулканогенного происхождения. Но возможно и другое объяснение. Х. Свердруп и др. (Sverdrup et al., 1942) занизили соотношение  $C : Si : P$  в диатомовом планктоне, оценив его величинами  $100 : 93 : 2,7$  (в %, см. табл. 7.4). Возможно, правильное было бы принять отношение  $C : Si$  в диатомовом планктоне по А. П. Виноградову —  $100 : 99,3$ , а отношение  $C : P$  — по Х. Свердрупу и др. —  $100 : 2,7$ . Таким образом, наиболее вероятное значение отношений  $C : Si : P$  в диатомовом планктоне равно  $100 : 99,3 : 2,7$ . Отсюда следует, что отношение  $Si : P$  в диатомовом планктоне равно  $37,1 : 1$  (по массе), или  $41,1 : 1$  в атомной форме. При таком отношении  $Si : P$  максимальные концентрации кремнекислоты в воде субарктического района Тихого океана будут находиться в пределах  $144\text{--}152\text{ мкг-ат Si/л}$ . Это находится в согласии с тем, что наблюдается по данным экспедиций, где качество определений кремнекислоты не вызывает сомнений.

Из приведенных примеров видно, каким важным инструментом для решения гидрохимических задач являются геохимические константы — величины отношений валовых концентраций биогенных элементов в воде и в планктоне.

Количественная оценка поступления и удаления из воды океана биогенных элементов дана в главе 14. Исследование годового баланса биогенных элементов приводит к трем основным выводам.

1. В водной толще океана круговорот главных биогенных элементов, находящихся между собой в стехиометрических отношениях, осуществляется двумя процессами — извлечением их из воды при фотосинтезе и возвращением их в воду при окислении и трансформации органического вещества.

2. Количество биогенных элементов, поступающих из внешних источников, равно количеству удаленных в донные отложения биогенных элементов (в составе взвесей биогенного происхождения и при сорбционных процессах).

3. Уравновешенные между собой, поступление с суши биогенных элементов и их удаление в донные отложения составляют очень малую долю от вовлеченных в биохимический круговорот этих элементов внутри водной толщи — всего сотые и тысячные доли процента в пелагиали океана (Бруевич, 1963; Бордовский, 1971, 1974) и десятые доли или единицы процентов в Ми-

ровом океане в целом. Естественно, что в прибрежных районах — на шельфе и на материковом склоне — эта доля повышается; в наиболее продуктивных районах она может составлять несколько процентов и доходит до 10—20%.

По оценкам Е. А. Романкевича (1977), на дно Мирового океана в целом ежегодно поступает не менее  $1 \cdot 10^9$  т органического углерода. Это составляет в среднем 2% от ежегодной валовой продукции фитопланктона при фотосинтезе, которая оценивается величиной  $44 \cdot 10^9$  т С (Бруевич, Иващенко, 1971). Доля поступающего из внешних источников растворенного фосфора и связанного азота по отношению к внутреннему круговороту составляет всего 0,2% для Мирового океана в целом (см. главу 14). Согласно А. П. Лисицину (1974), внешние источники поступления (и удаления) кремния по отношению к извлечению кремния в процессе фотосинтеза оцениваются величиной 0,4%.

## 7.2. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Методы химического анализа соединений биогенных элементов с начала систематических исследований океана постоянно совершенствовались: повышалась их чувствительность, снижалась погрешность, они становились надежнее и удобнее. Обзор развития методов анализа соединений азота, фосфора и кремния, достоинств и недостатков основных методов, с помощью которых получено большое количество исходных материалов по биогенным элементам, дан в сборнике «Методы гидрохимических исследований океана» (1978). Ниже будет рассмотрена только сопоставимость данных, полученных разными методами анализа.

**Соединения азота.** Из всех соединений азота только нитриты определяются с наибольшей чувствительностью, точностью, простотой и надежностью. Хотя метод их определения претерпел некоторые изменения в последние годы, материалы наблюдений по нитритам в разных экспедициях сопоставимы между собой в пределах 1—3%.

Все применявшиеся до начала 1960-х годов методы анализа нитратов не давали надежных результатов, так как они имели погрешность 10—20% и более. Поэтому материалы наблюдений по нитратам, полученные до начала 1960-х годов, имеют только историческое значение. В данной книге использованы материалы, полученные методом восстановления нитратов до нитритов (Morris, Riley, 1963; Grasshoff, 1964; Wood, Armstrong, Richards, 1967; Исаева, Богоявленский, 1967; Сапожников, Гусарова, Лукашев, 1973; Сапожников, 1978). Они сопоставимы между собой в пределах 3—5%.

Данные определения малых концентраций аммонийного азота, обычных для океана, с использованием реактива Несслера в разных экспедициях редко бывают сопоставимы между собой и расходятся на 50% и более. Материалы определений аммонийного азота с использованием реакции Гертло (Сапожников, Медведева, Сычкова, 1975; Сапожников, 1978; Sagi, 1966; Solozano, 1969) надежнее данных, в которых применялась реакция Несслера. Все самые надежные материалы по определению аммонийного азота в океанской воде имеют погрешность около 10%.

**Органический азот** до середины 1970-х годов в СССР определяли в основном по методу Кьельдаля с погрешностью в лучшем случае 10%. При фотохимическом переводе органических соединений азота в нитраты (Сомов и др., 1975; Сапожников, Соколова, 1978) удастся снизить погрешность определений до 5%. Материалы разных экспедиций по органическому азоту с использованием метода Кьельдаля сопоставимы между собой в пределах 10—20%, а с применением фотохимического соединения органического вещества — в пределах 5—10%.

**Соединения фосфора.** Определение фосфатов до середины 1960-х годов проводилось по методу Дениже—Аткинса в разных модификациях с хлори-

дом олова(II) в качестве восстановителя с погрешностью 5—10%. Погрешность анализа увеличивалась при визуальном измерении оптической плотности и была наименьшей при использовании для этой цели спектрофотометра. К увеличению погрешности приводило использование дистиллированной или неправильно приготовленной «бесфосфатной» морской воды. Дистиллированная вода требовала введения поправки на соленость — эта поправка имела разную величину в зависимости от прибора, на котором измерялась оптическая плотность растворов. «Бесфосфатная» морская вода в советских экспедициях готовилась прибавлением хлорида железа(III) к морской воде для осаждения из нее фосфатов. Эта операция требует много времени для полного удаления железа из раствора в осадок. Некоторые аналитики использовали быстро приготовленную «бесфосфатную» воду, которая содержала большие концентрации железа. Как выяснилось (Богоявленский, Боровикова, 1973), железо мешает определению фосфатов и приводит к завышению результатов анализа, и тем больше, чем выше концентрация железа.

Погрешность определения фосфатов по методу Дениже—Аткинса увеличивается при повышении температуры. Кроме того, время сохранения окраски стандарта и пробы воды невелико, а самое главное — неодинаково после истечения определенного времени (примерно 5 мин при 30° С, в течение которого окраска, достигнув максимума, остается неизменной). Это требует быстрого проведения всех операций при измерении оптической плотности растворов. Несоблюдение этого требования увеличивает погрешность анализа.

С середины 1960-х годов в практику гидрохимических работ вошел метод определения фосфатов по Морфи — Райли (Murphy, Riley, 1962), в котором в качестве восстановителя используется аскорбиновая кислота. Этот метод лишен недостатков, присущих методу Дениже—Аткинса, но требует высокого качества аскорбиновой кислоты. Материалы разных экспедиций по фосфатам с использованием этого метода сопоставимы в пределах 3—5%. При точном выполнении анализов по методу Дениже—Аткинса и по методу Морфи — Райли получаются результаты, сходимые в пределах  $\pm 5\%$ .

В настоящее время нет надежного прямого метода определения органических соединений фосфора, поэтому оценки их концентраций основаны на окислении всех органических соединений фосфора до ортофосфатов и определении валовой концентрации фосфатов в пробе. Концентрацию органического фосфора рассчитывают по разности между валовым и неорганическим фосфором с погрешностью ~10%.

Для минерализации органических соединений фосфора предложено несколько методов. К ним относятся: нагревание пробы в присутствии избытка серной, азотной, хлорной кислот или их смесей, обработка в автоклаве с персульфатом калия, серной кислотой и т. п.

В последнее время наибольшее распространение получили два метода определения валового фосфора: окисление персульфатом калия и УФ-сжигание (Люцарев и др., 1973). Для вод открытого океана оба метода дают сопоставимые результаты в пределах 10—20%, и применение их одинаково удобно. Метод УФ-сжигания не рекомендуется применять для вод с высоким содержанием взвешенного органического вещества, так как при этом получаются заниженные результаты.

**Соединения кремния.** Растворенную кремнекислоту длительное время (с середины 1920-х годов) определяли по методу Динера — Ванденбульке с образованием желтого кремнемолибденового комплекса (КМК). Материалы определений растворенного кремния с пикриновой кислотой в качестве стандарта (до начала 1950-х годов) несопоставимы с последующими данными, где стандартом служил силикат натрия. Также несопоставимы с современными старые материалы, в которых не введена (или введена неверно) поправка на соленость, если стандарт (силикат натрия) готовился на дистилляте.

Таблица 7.7. Количество станций (в тыс.) с определениями соединений азота, фосфора и кремния в океанах

Биогенные элементы	Океаны				
	Тихий	Атлантиче- ский	Индийский	Северный Ледовитый	Мировой
Нитриты	7	8	5	1	21
Нитраты	8	6	4	1	19
Аммиак	0,8	0,6	0,4	0,1	1,9
Органический азот	0,3	0,2	0,05	0,01	0,56
Органический фосфор	0,5	0,5	0,3	0,2	1,5
Фосфаты	11	12	7	2	32
Кремниевая кислота	10	10	5	2	27
Итого	37,6	37,3	21,75	6,31	102,96

Надежные результаты по кремниевой кислоте с использованием желтого КМК стали поступать с середины 1950-х годов, когда стандарты (силикат натрия) стали готовить на «бескремневой» морской воде (чтобы не вводить поправку на соленость), а для измерений оптической плотности растворов применять спектрофотометры. Материалы, полученные таким образом, сопоставимы с современными в пределах 10%.

Ф. А. Армстронг (Armstrong, 1951), а затем Дж. Муллин и Дж. Райли (Mullin, Riley, 1955) предложили метод определения растворенной кремниевой кислоты, основанный на восстановлении желтого КМК до голубого. Этот метод обладает высокой чувствительностью, но он применим только при малых и средних концентрациях кремния (до 75—100  $\mu\text{г-ат Si/l}$ ). При более высоких концентрациях начинает сказываться неподчинение закону Ламберта — Бера. Точность метода определения растворенной кремниевой кислоты по голубому КМК в модификации Стрикленда для малых концентраций не превышает 10%, а для средних и больших концентраций — 3—5%. Точность определений по желтому КМК в модификации Сугавары для средних и больших концентраций также не хуже 3—5%.

Для превращения аморфного кремнезема в растворимые соединения применяют его обработку фтористоводородной и серной кислотами по А. И. Пономареву (1951) или по А. Н. Богоявленскому и Г. И. Сычковой (1973) с дальнейшим колориметрическим окончанием. Сопоставимость результатов  $\pm 20\%$ .

**Сравнительный анализ использованных данных.** Количество станций с измерениями концентрации нитритов, нитратов, фосфатов, кремниевой кислоты в Мировом океане к настоящему времени измеряется десятками тысяч. В наибольшей степени изучены Атлантический и Тихий океаны, в меньшей степени — Индийский и хуже всего — Северный Ледовитый океаны. В первых трех океанах наибольшее количество станций ( $\sim 2/3$ ) приходится на северную часть и менее  $1/3$  — на южную. В Северном Ледовитом океане лучше изучена южная часть — Баренцево, Норвежское, Гренландское и Чукотское моря. Теплый период года соответствующего полушария изучен в большей степени по сравнению с холодным. Особенно это относится к полярным областям северного и южного полушарий. В табл. 7.7 приводятся сведения о количестве использованных материалов для данной работы по отдельным океанам и Мировому океану в целом.



В общей сложности обработке подверглись более 1,5 миллионов отдельных измерений различных форм биогенных элементов.

Качество материалов, которые на протяжении полувека получали исследователи разных стран, было неодинаковым. Значительная часть данных по биогенным элементам до 1960-х годов имела погрешность от  $\pm 10$  до  $\pm 20\%$ . В отдельных экспедициях к ним добавлялись грубые и систематические ошибки из-за упущений аналитиков. Снижало надежность определений по фосфатам, питратам и аммонийному азоту применение металлических батометров с плохой защитой от коррозии их внутренней поверхности. В конце 1950-х годов при обобщении данных Международного геофизического года многими исследователями был проведен критический анализ сопоставимости гидрохимических материалов ввиду больших расхождений между данными разных экспедиций. С тех пор стало обязательным выявление сомнительных материалов и исключение их из обработки. Так поступали советские авторы монографии «Химия Тихого океана» (1966), Атласа океанов (1974, 1977) и Атласа Антарктики (1968), американские авторы Океанографического атласа Индийского океана (Wyrski et al., 1971).

Только с начала 1960-х годов, когда химики-аналитики стали использовать более совершенные методы анализа, позволившие снизить погрешности определений до  $\pm 3 - \pm 5\%$ , высокопроизводительную измерительную аппаратуру и батометры из антикоррозионных материалов или с антикоррозионной защитой, достоверность материалов по биогенным элементам существенно улучшилась.

Критерии оценки достоверности материалов по биогенным элементам, как и по другим химическим показателям, были разработаны в конце 1950 — начале 1960-х годов и в дальнейшем совершенствовались (Иваненков, 1964а, 1966, 1967, 1975, 1977в, 1978; Богоявленский, 1964а, б. в; Богоявленский, Боровикова, 1973).

Основной принцип сравнительного анализа гидрохимических данных состоит в том, что их величины должны находиться в соответствии с общепринятыми в химической океанологии представлениями о химической макро- и микроструктуре вод, о закономерностях распределения химических элементов, о колебаниях химического состава и об изменчивости распределения химических элементов под влиянием химических, биологических и физических процессов в океане.

Выше уже отмечалось, что при окислении органического вещества планктона кислород, углерод, азот и фосфор потребляются и выделяются в стехиометрических отношениях. Это означает, что концентрации этих элементов, величины активности водородных ионов, отражающие содержание растворенной двуокиси углерода, связаны между собой определенными соотношениями по всей вертикали водной толщи океана. Зная эти соотношения и концентрацию надежно определенного одного из указанных элементов, можно оценить достоверность величин других. Это относится к средним концентрациям в слое толщиной не менее 100 — 200 м, лучше в слое около 1000 м и более, а также к максимальным концентрациям. К отдельным измерениям на каком-либо горизонте это положение малоприменимо, так как указанные соотношения рассчитаны по средним величинам, и отклонения от средних величин могут достигать 10 — 20% и более.

Если из нескольких рассматриваемых параметров, находящихся в функциональной связи между собой, значения одного не подчиняются установленным закономерностям, это означает, что данное значение сомнительно и его надо подвергнуть тщательному и всестороннему анализу.

При сравнительном анализе гидрохимических материалов полезно применять «принцип доказательства от противного». Конкретные примеры приведены в работе, специально посвященной этому вопросу (Иваненков, 1975).



Кроме того, необходимо просто хорошо знать закономерности распределения химических элементов, пределы колебаний величин этого распределения под влиянием химических, биологических и физических процессов в исследуемом районе океана по литературным источникам.

Необходимо помнить, что измерения химических параметров в пробах воды выполняются, как правило, один раз и ошибки здесь неизбежны, т. е. публикуемый первичный цифровой материал требует всестороннего критического анализа. Прежде чем делать новые суждения и выводы о закономерностях распределения химических элементов, изменчивости этого распределения или скоростях химических процессов (особенно если новые выводы противоречат ранее установленным), нужно убедиться в качестве исходных данных на основе ранее накопленных знаний.

### 7.3. ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В МИРОВОМ ОКЕАНЕ

Основные процессы, определяющие круговорот и распределение биогенных элементов в воде океана — это фотосинтез и окисление (разложение) органического вещества. При фотосинтезе в слое 0—80 м фитопланктон извлекает из воды углерод, азот, фосфор, кремний, серу, кальций, калий, магний, железо, марганец и другие химические элементы и переводит их в органические соединения. Далее они циркулируют, входя в пищевые цепи морских животных во всей толще вод, но главным образом в пределах верхнего 500—1000-метрового слоя, где сосредоточена основная масса живого вещества.

Если фотосинтез возможен только в тонком освещенном слое океана, то бактериальное разложение и окисление органического вещества (метаболизм, детрита) идет во всей водной толще океана. В этом процессе органическое вещество частично минерализуется до конечных продуктов — двуокиси углерода, аммиака, нитритов, нитратов, молекулярного азота, фосфатов, кремниевой кислоты, сульфатов и других — и частично трансформируется до стойких к окислению органических соединений. Скорость разложения и окисления органического вещества в океане пропорциональна температуре воды (Скопичев, 1950): с изменением температуры на  $10^{\circ}\text{C}$  скорость окисления органического вещества изменяется в 2,2 раза ( $Q_{10} = 2,2$ ). Так как температура океанских вод максимальна в верхнем слое, однородном по температуре, солености и плотности вод (слой 0—50, 0—80 м в зависимости от стратификации вод), именно в этом слое минерализуется до 95% органического вещества в тропиках (Иваненков и др., 1972) и значительно меньше в умеренных и высоких широтах, где температура поверхностного слоя воды ниже, чем в тропиках.

Концентрация конечных продуктов окисления органического вещества в океанской воде пропорциональна количеству окисляющегося органического вещества.

В областях океана, где происходит обогащение слоя фотосинтеза биогенными элементами в неорганической форме (в результате динамического подъема вод, конвективного и турбулентного перемешивания), создаются благоприятные условия для фотосинтеза и биологическая продуктивность этих районов повышается. В районах апвеллингов (мощного подъема подповерхностных вод в слой фотосинтеза, когда вертикальная адвекция вод увеличивается на 2—3 порядка) биологическая продуктивность повышается в десятки раз, а вылов рыбы — во многие сотни раз по сравнению с олиготрофными районами (Вяноградов, 1978). Это приводит к тому, что под слоем фотосинтеза в высокопродуктивных районах количество биогенных элементов в неорганической и органической формах значительно больше, чем в малопродуктивных районах.

Таблица 7.8. Средние концентрации и запас биогенных элементов в океанах (Бруевич, Иваненков, 1971)

Океан	Объем год, 10 <sup>10</sup> м <sup>3</sup>	Средняя концентрация, мг/л				Запас, 10 <sup>10</sup> т			
		O <sub>2</sub>	Si	N	P	O <sub>2</sub>	Si	N	P
Северный Ледовитый	16 980	9,45	0,42	0,08	0,03	1,6	0,07	0,043	0,005
Атлантический	337 699	7,52	1,15	0,31	0,06	25,4	3,88	1,047	0,200
Индийский	291 945	5,66	1,90	0,47	0,07	16,5	5,55	1,372	0,204
Тихий	723 699	4,32	2,72	0,51	0,08	31,3	19,68	3,691	0,579
Мировой	1 370 323	5,46	2,13	0,45	0,07	74,8	29,18	6,123	0,988

Примечания: 1. Расчет биогенных элементов производился на молекулярный кислород, кремниекислоту, нитраты и фосфаты. 2. Таблица дана с дополнениями по нитратному азоту.

Для многих расчетов необходимо знать средние концентрации и общее количество растворенных в Мировом океане биогенных элементов. Эти сведения приведены в табл. 7.8.

Так как круговорот биогенных элементов в водной толще океана определяется процессами фотосинтеза и окисления органического вещества (и эти процессы идут в стехиометрических отношениях), то продукция фитопланктона при фотосинтезе и извлечение биогенных элементов (и продукция кислорода) пропорциональны общему количеству биогенных элементов в водной толще отдельных океанов и Мирового океана в целом.

Из таблицы 7.8 следует, что от общего количества кремния, азота и фосфора, растворенных в воде Мирового океана, на Северный Ледовитый океан в среднем приходится 0,2%, на Атлантический — 17,1%, на Индийский — 20,7% и на Тихий океан — 62%. По-видимому, именно в таких пропорциях между океанами и происходит извлечение из воды углерода, кремния, азота и фосфора при фотосинтезе и продуцировании кислорода.

Пропорции между океанами по извлечению углерода при фотосинтезе, которые следуют из работы О. И. Кобленц-Мишке и др. (1968, 1970) (Северный Ледовитый океан — менее 1%, Атлантический ~ 29%, Индийский ~ 25% и Тихий океан ~ 46%), определены, по-видимому, недостаточно надежно, так как основаны на недостаточном для Мирового океана количестве измерений интенсивности фотосинтеза.

Количество измерений содержания биогенных элементов по сравнению с количеством измерений продукции фитопланктона на 3 порядка больше. Погрешность измерений концентрации биогенных элементов на 1—2 порядка меньше погрешности измерения интенсивности фотосинтеза (Кобленц-Мишке, 1977, с. 184). Все это дает право утверждать, что средние концентрации биогенных элементов в океанах и их общее количество (см. табл. 7.8) определены достаточно точно и надежно. Поэтому пропорции между океанами по извлечению углерода и других биогенных элементов в слое фотосинтеза, определенные исходя из запасов кремния, нитратов и фосфатов, более соответствуют действительности, чем рассчитанные О. И. Кобленц-Мишке и др. (1968, 1970) по первичной продукции. На основе этих положений приводятся табл. 7.9 с новыми данными о количестве C, Si, N, P, извлекаемых при фотосинтезе, и количество продуцируемого при этом кислорода в отдельных океанах.

Из таблицы 7.9 следует, что средняя годовая продукция органического вещества фитопланктона в Северном Ледовитом океане равна 6,8 г C/м<sup>2</sup>, в Атлантическом — 81,8, в Индийском — 121,3, в Тихом — 151,7 и в Мировом океане — 121,8 г C/м<sup>2</sup>.

Таблица 7. 9. Количество углерода, кремния, азота и фосфора, извлекаемых при фотосинтезе, и количество продуцируемого при этом кислорода ( $10^9$  т/год)

Океан	Извлечение из воды				Продукция кислорода
	C	Si	N	P	
Северный Ледовитый	<0,1	<0,1	0,02	<0,01	0,3
Атлантический	7,6	5,3	1,32	0,18	26,3
Индийский	9,1	6,4	1,60	0,22	31,9
Тихий	27,3	19,2	4,78	0,67	95,5
Мировой	44,0	31,0	7,72	1,07	154,0

Примечание. Данными аналогичных таблиц по отдельным океанам, приводившимися ранее (Бруевич, Иваненков, 1971; см. Бруевич, 1978, с. 39), теперь пользоваться не следует.

Таблица 7. 10. Количество неорганических соединений азота и фосфора, образующихся при окислении органического вещества за год в Мировом океане (средние значения)

Слой, м	Годовое БПК			Образование неорганических соединений азота и фосфора			
	мг/л	мкг-ат/л	$10^9$ т $O_2$	N, мкг-ат/л	N, $10^9$ т	P, мкг-ат/л	P, $10^9$ т
0—100	2,19	196	113,25	11,36	5,74	0,70	795,0
100—200	0,23	20,5	12,08	1,19	0,61	0,081	85,1
200—500	0,05	4,5	9,06	0,26	0,46	0,025	63,8
500—1000	0,03	2,70	9,06	0,16	0,46	0,0126	63,8
1000—2000	0,006	0,536	3,02	0,03	0,15	0,0022	21,2
2000—4000	0,003	0,268	3,02	0,015	0,15	0,0013	21,2
>4000	0,0014	0,125	1,51	0,007	0,07	0,0009	10,6

На окисление органического вещества ежегодно расходуется в среднем  $151 \cdot 10^9$  т кислорода (см. главу 5), т. е. средняя величина биохимического потребления кислорода во всей толще вод Мирового океана равна 0,11 мг  $O_2$ /л, или 0,08 мг/л. Если известны величины БПК по стехиометрическим отношениям  $O : N : P = 276 : 16 : 1$  (в атомной форме), нетрудно рассчитать, какое количество неорганических соединений азота и фосфора образуется при окислении органического вещества (табл. 7.10).

Естественно, что в высокопродуктивных районах океана количества неорганического азота и фосфора, образующиеся при минерализации органического вещества за год, в 5—10 и более раз больше величин, указанных в табл. 7.10, а в малопродуктивных — в 2—3 раза меньше.

О поступлении в те или иные слои кремния, образующегося при растворении створок диатомовых, сведений в литературе пока нет. Известно только, что в антарктическом и субантарктическом районах, где господствуют диатомовые водоросли, в донных осадках захороняется всего 0,4% от извлекаемого за год кремния при фотосинтезе (Лисицын, 1974). Остальные 99,6% растворяются в водной толще.

Главные черты вертикального распределения неорганических соединений биогенных элементов заключаются в том, что в любом районе Мирового океана минимальные концентрации находятся в слое фотосинтеза, т. е. там, где

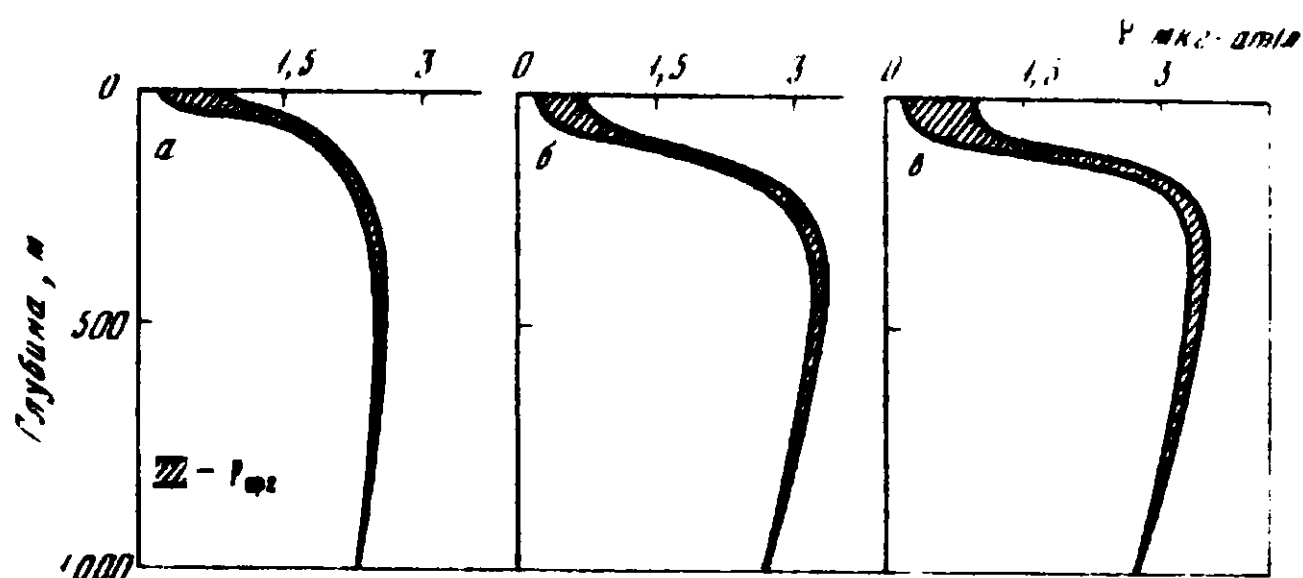


Рис. 7.1. Распределение органического и неорганического фосфора в высокопродуктивных районах Атлантического (а), Индийского (б) и Тихого (в) океанов

а — по материалам 3-го рейса НИС «Академик Курчатов» (Волостных, 1973); б — по материалам 22-го рейса НИС «Академик Курчатов» (Гусарова, 1977); в — по материалам 20-го рейса НИС «Дмитрий Менделеев» (Гусарова, 1978); кривые справа от штриховки —  $P_{\text{вал}}$ , слева —  $P_{\text{орг}}$

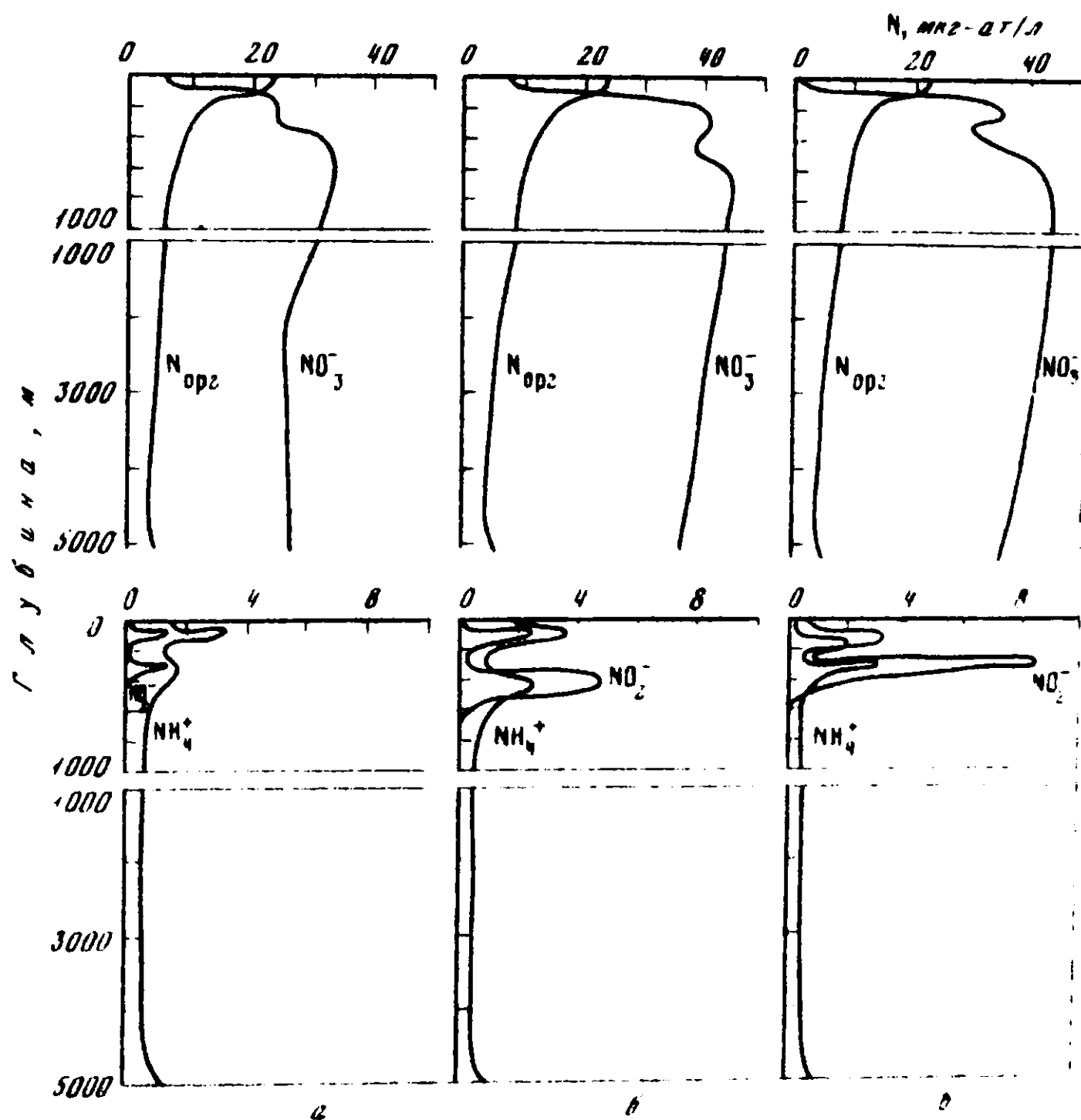


Рис. 7.2. Распределение органических и неорганических форм азота в высокопродуктивных районах Атлантического (а), Индийского (б) и Тихого (в) океанов

а — по материалам 3-го рейса НИС «Академик Курчатов» (Лукашев, 1973); б — по материалам 22-го рейса НИС «Витязь» (Лукашев, 1977); в — по материалам 20-го рейса НИС «Дмитрий Менделеев» (Гусарова, 1978)

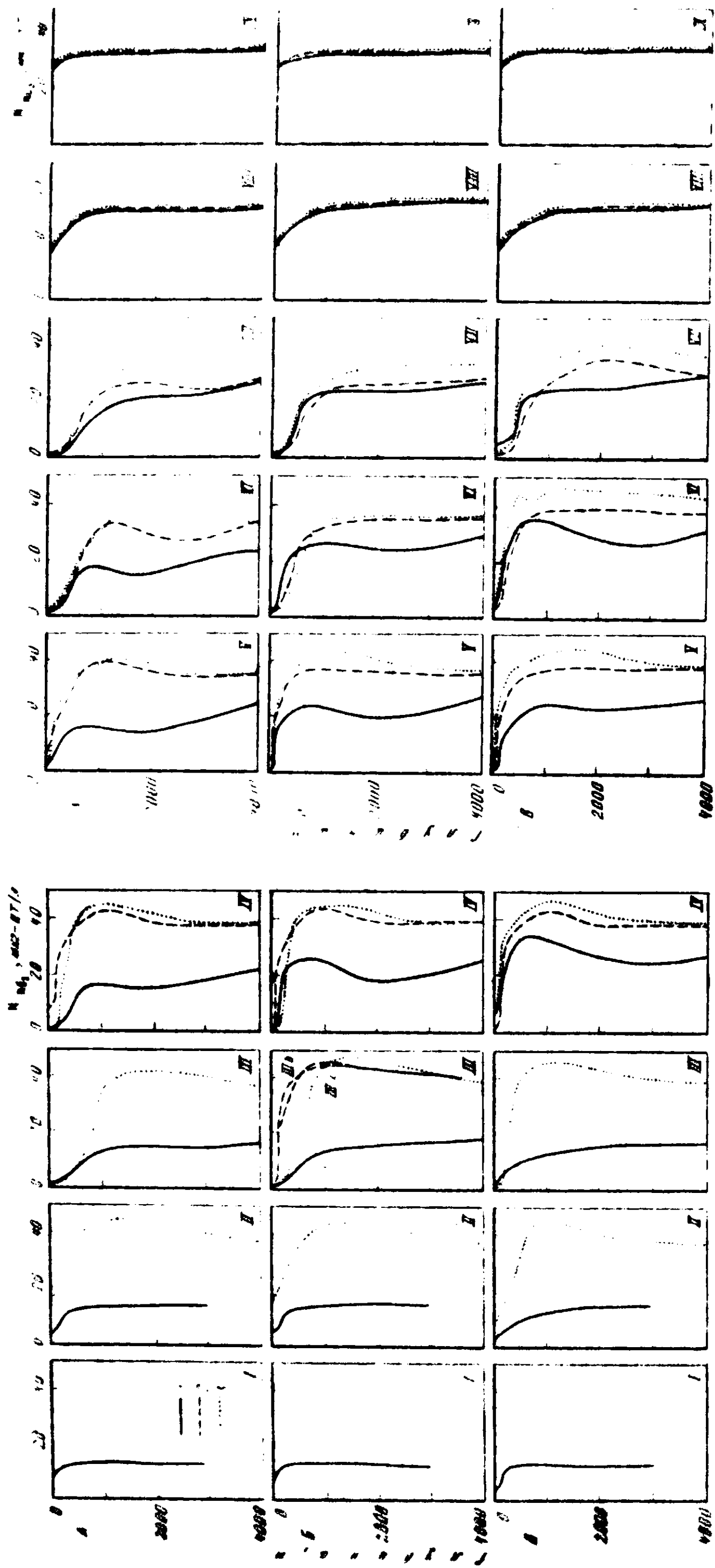
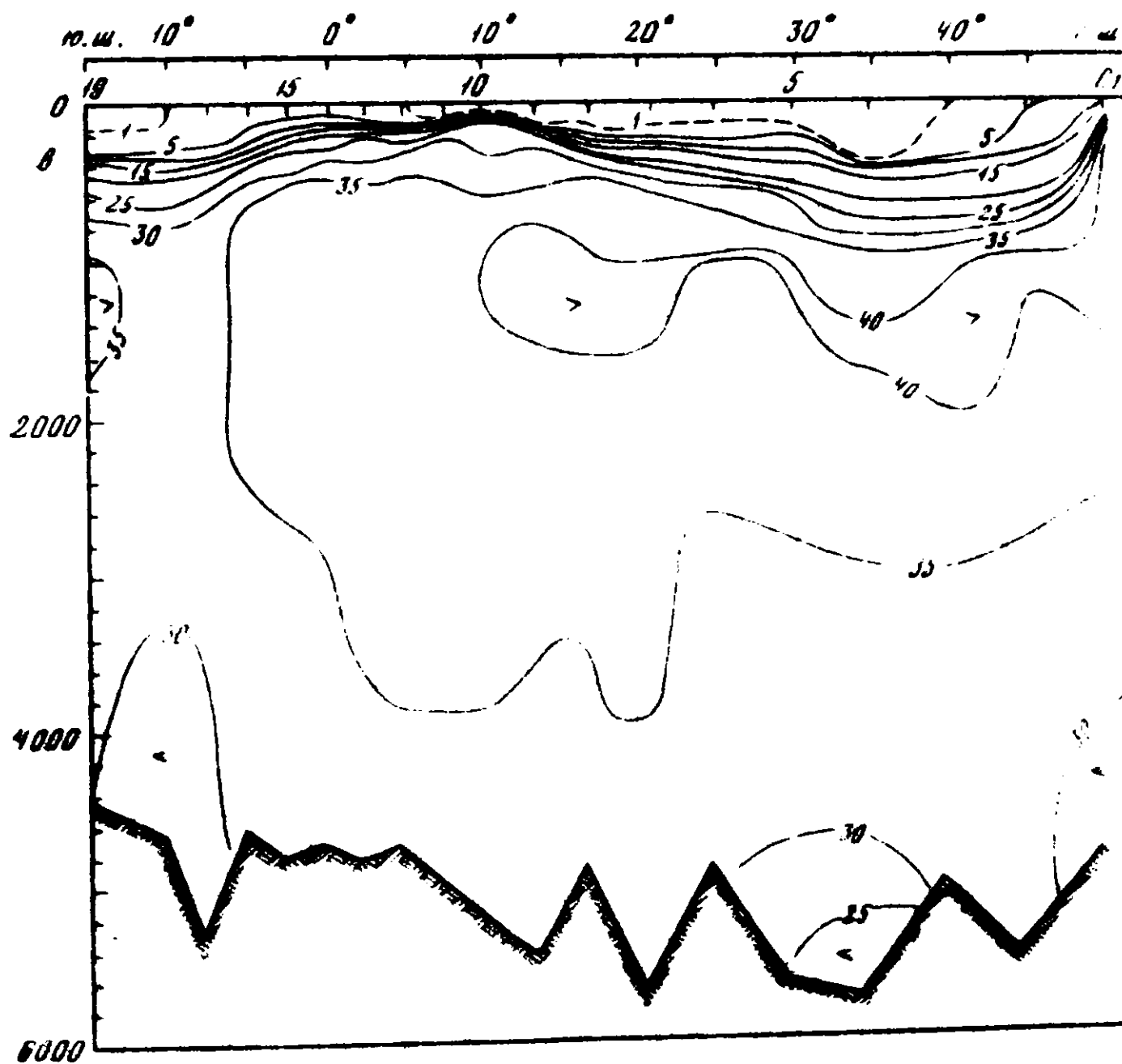
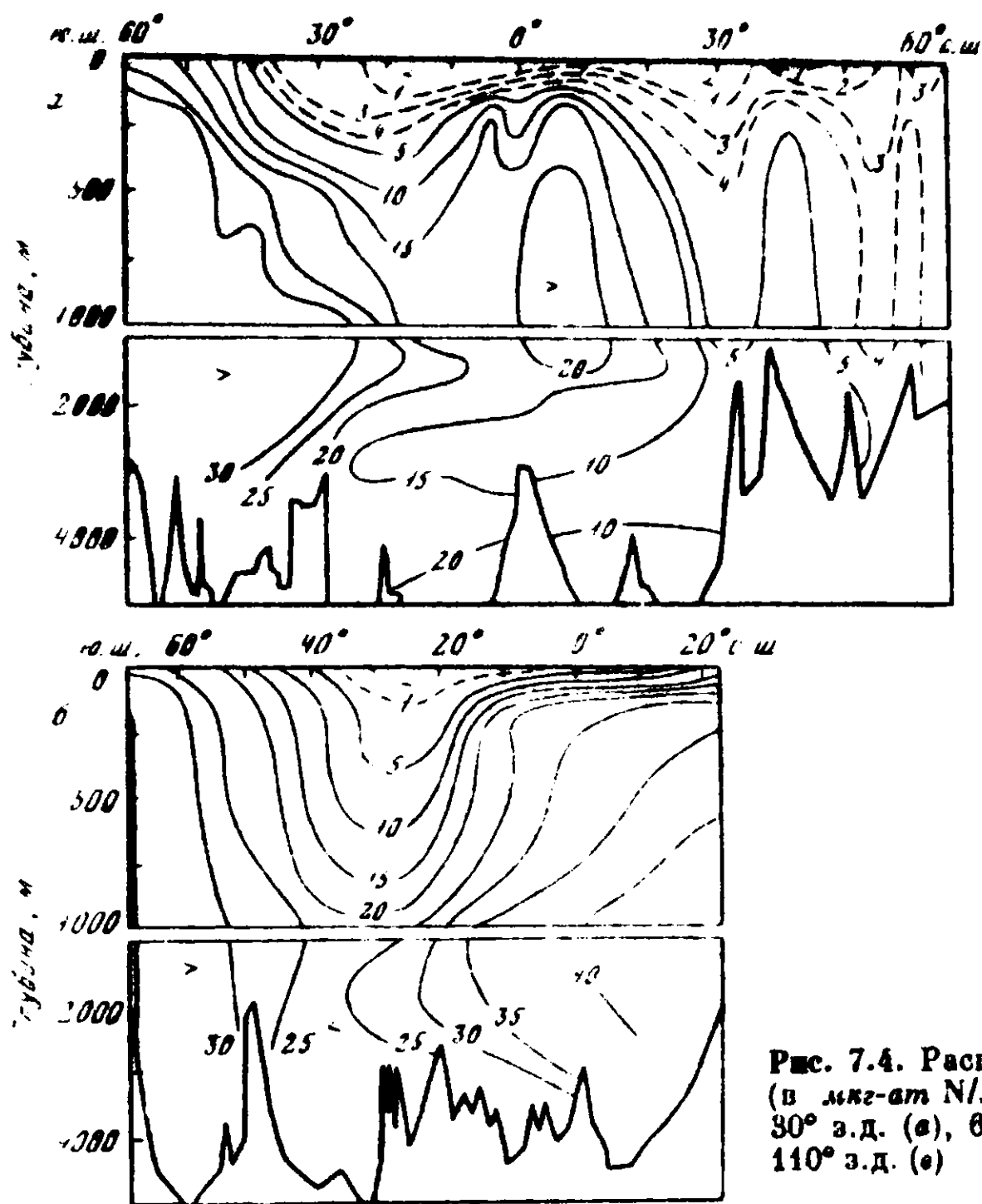


Рис. 7.3. Типовые кривые вертикального распределения нитратного азота в западной (А), центральной (Б) и восточной (В) частях тихоокеано-океанографических районов в Атлантическом (1), Индийском (2) и Тихом (3) океанах (местоположение районов показано на рис. 3.6)



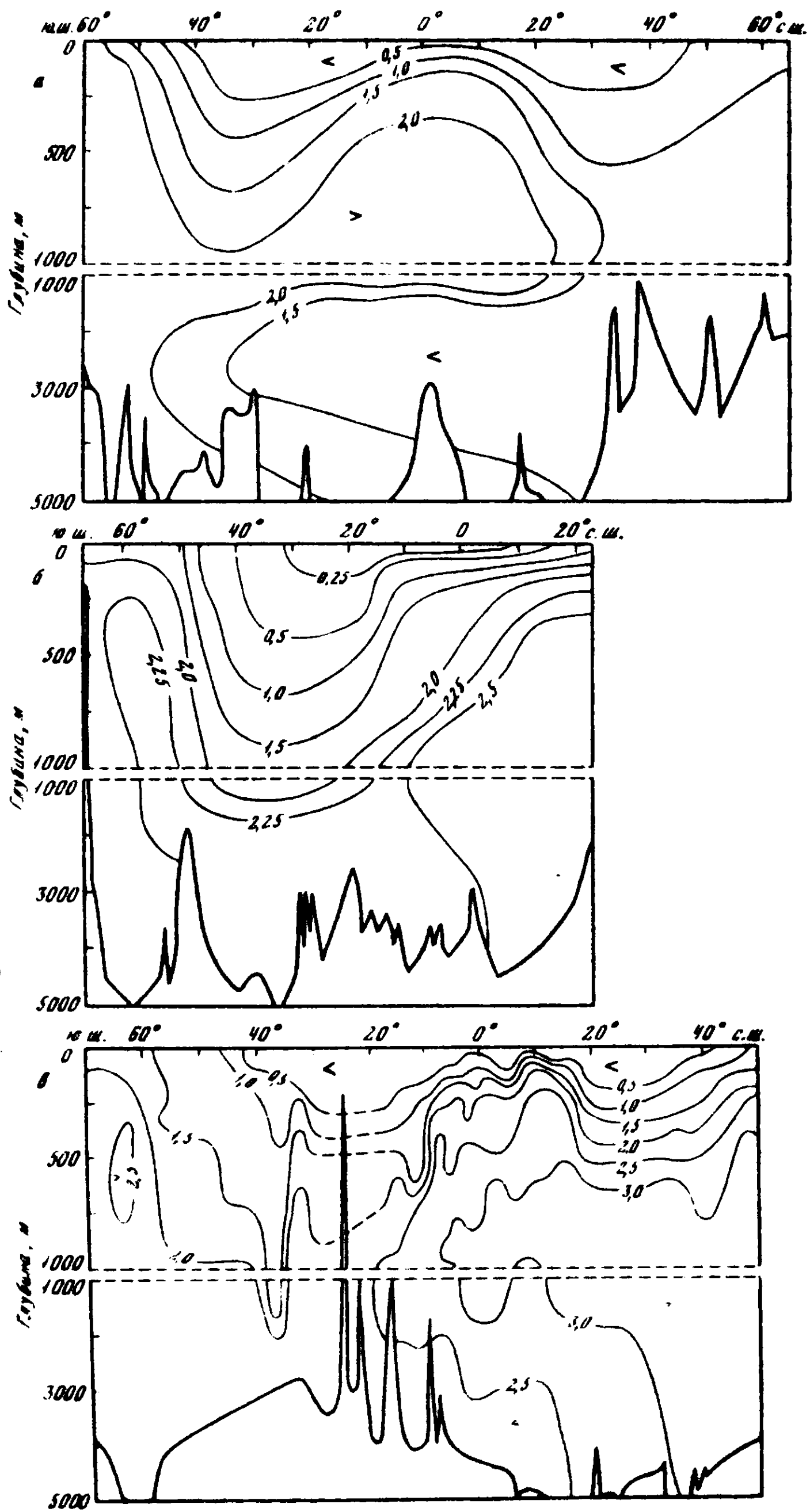


Рис. 7.5. Распределение фосфатов (в мл-ат Р/л) на разрезах по 80 в.д. (а), 65° в.д. (б) и 145—110° в.д. (в)



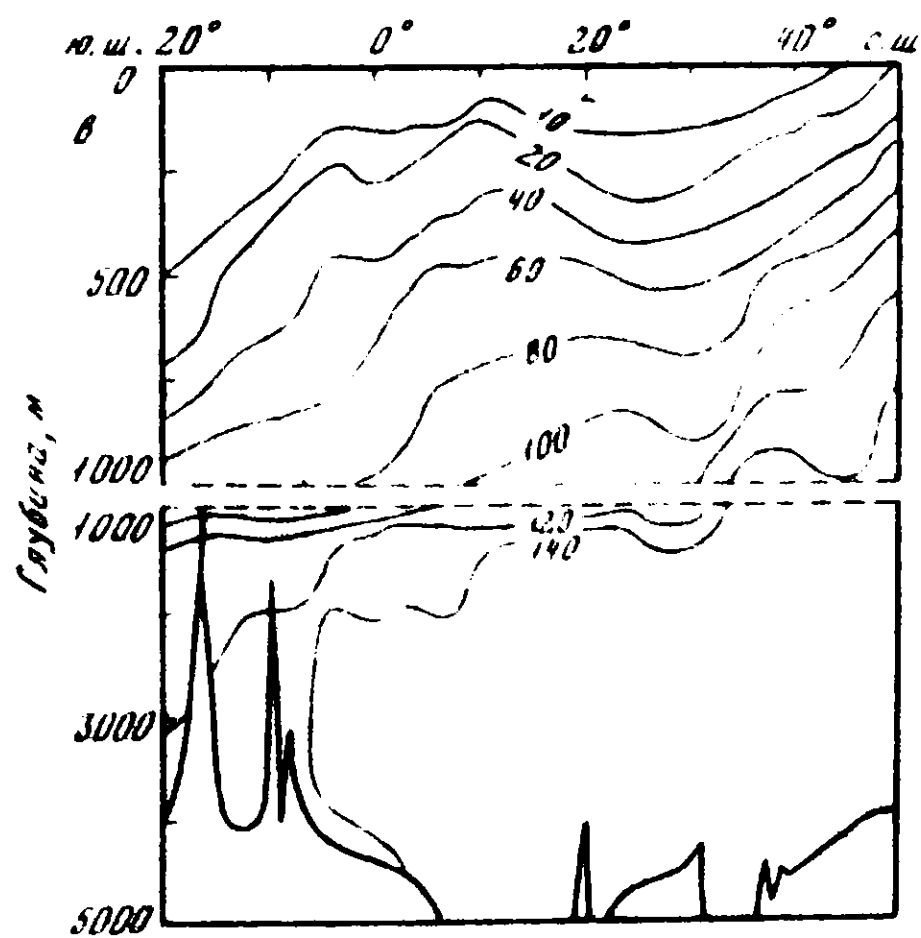
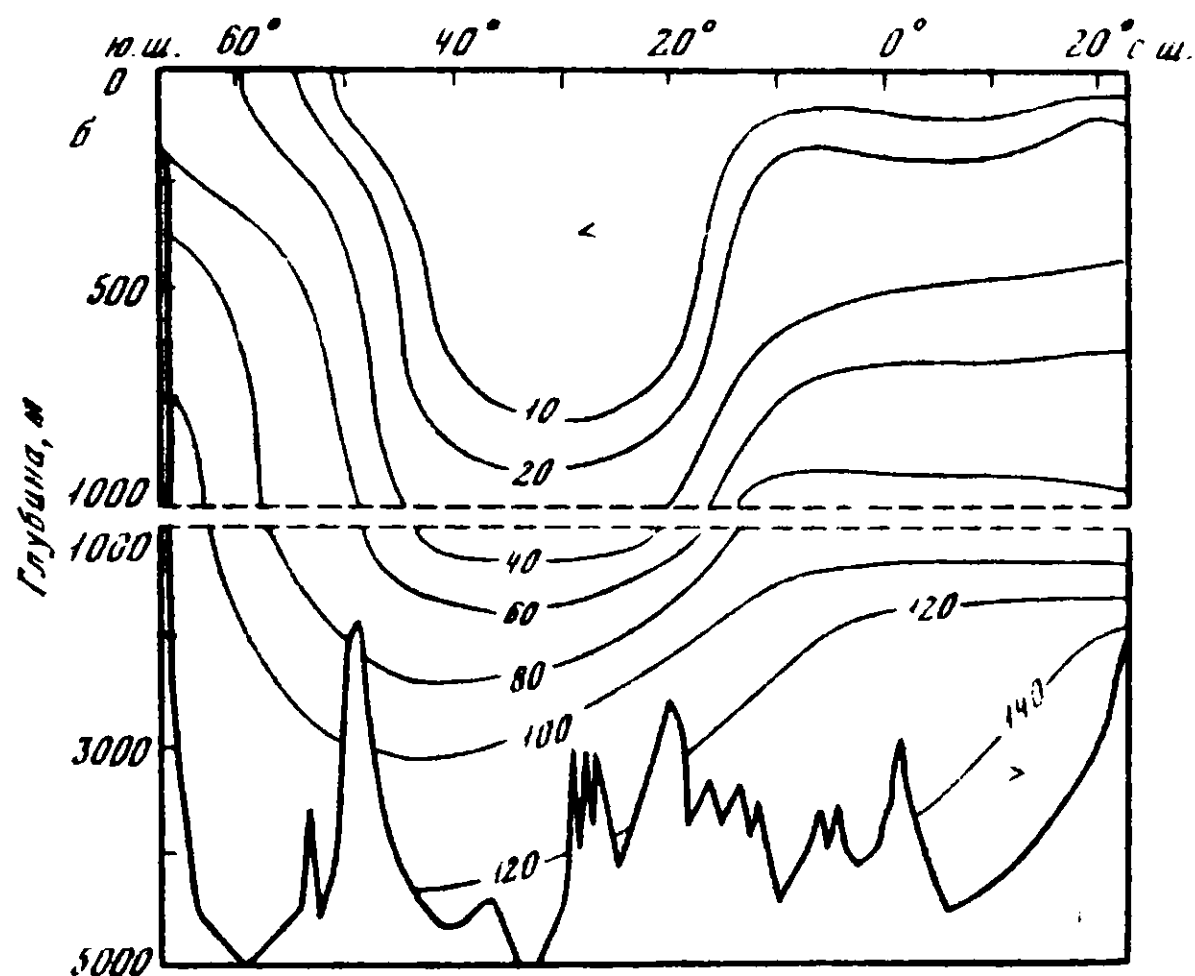
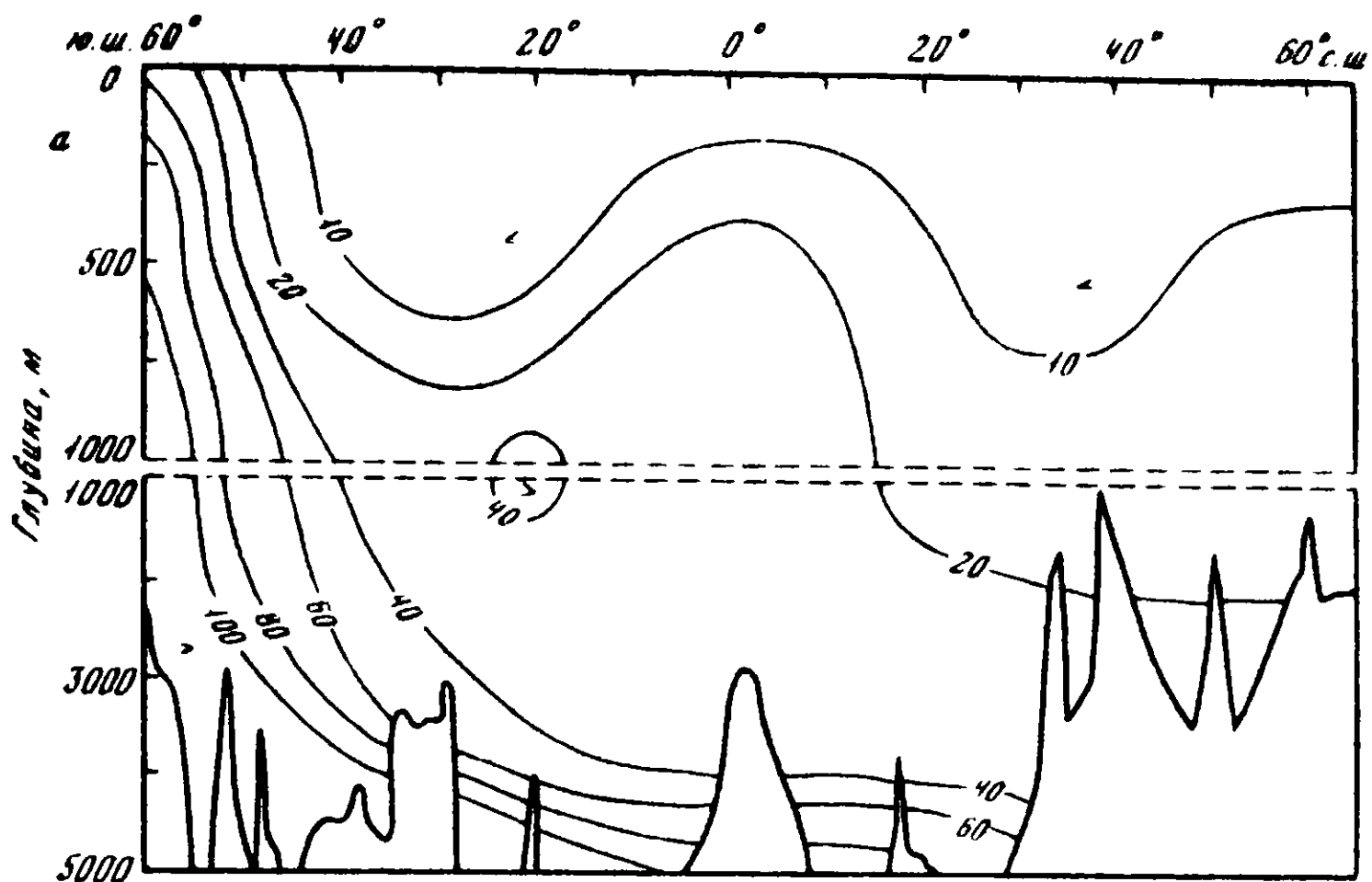


Рис. 7.6. Распределение растворенной кремниевой кислоты (в мг-а/л Si/a) на разрезах по 30° в.д. (а), 65° в.д. (б) и 145—110° в.д. (в)

они потребляются. Это видно из рис. 3.10, 3.11, 7.1—7.6. Напротив, в органической форме биогенные элементы в этом слое присутствуют в максимальном количестве (см. табл. 7.5 и 7.6).

Азот, фосфор и кремний в воде океана находятся в неорганических и органических соединениях в виде истинных растворов (в ионной форме) и в составе коллоидов и взвесей терригенного и органогенного происхождения. В настоящее время нет надежных способов четкого отделения коллоидов от истинных растворов и взвесей в морской воде. Поэтому наиболее тонкие коллоиды при фильтрации проб воды относят к растворам, а более грубые — к взвесям. Таким образом, валовое количество любого из главных биогенных элементов, например, фосфора, выражается так:  $P_{\text{вал}} = P_{\text{р.н.}} + P_{\text{р.о.}} + P_{\text{в.н.}} + P_{\text{в.о.}}$ , где индексы означают: «вал» — валовый; «р. н.» — растворенный неорганический; «р. о.» — растворенный органический; «в. н.» — взвешенный неорганический; «в. о.» — взвешенный органический.

Сумму  $P_{\text{р.н.}} + P_{\text{р.о.}}$  называют общим растворенным фосфором, который определяют в фильтрате. Сумму  $P_{\text{в.н.}} + P_{\text{в.о.}}$  называют общим взвешенным фосфором и его определяют на фильтре. Сумму  $P_{\text{р.о.}} + P_{\text{в.о.}}$  называют суммарным органическим фосфором.

Аналитически определяют  $P_{\text{р.н.}}$  в нефилтрованных и филтрованных пробах, а также после перевода органических соединений фосфора в неорганические в нефилтрованных и филтрованных пробах и по соответствующим разностям находят  $P_{\text{р.о.}}$ ,  $P_{\text{в.о.}}$  и  $P_{\text{в.н.}}$ .

Неорганические фосфор и кремний во взвеси терригенного происхождения в воде океана находятся в следовых количествах. Только в приустьевых районах больших рек и в районах океана, где из воздуха оседает пыль, принесенная из пустынь Сахары, Аравийской и других, эти формы фосфора и кремния достигают 1—2% от их валового количества в воде и определяемы аналитически.

Органические азот и фосфор и аморфный кремнезем в максимальных концентрациях находятся в слое фотосинтеза. В столбе воды 0—4000 м эти соединения в среднем распределяются следующим образом: в слое 0—100 м их содержится 70—75%, в слое 0—200 м — 80—85%, остальные 15—20% — в слое 200—4000 м.

Подавляющая часть органических азота и фосфора (~95%) находится в растворенном состоянии, и в составе взвесей их менее 5% (Романкевич, 1977; Богданов, см. главу 10 настоящей книги). В исключительно высокопродуктивных районах в период «цветения» фитопланктона органический фосфор во взвеси может достигать 40% от суммарного органического фосфора (Иваненков, 1964а).

Распределение органического фосфора показано на рис. 7.1 и органического азота — на рис. 7.2. Для построения этих рисунков выбраны высокопродуктивные районы, так как к ним приурочены наибольшие концентрации органического фосфора и азота. В олиготрофных районах содержание органического азота в 3—5 раз меньше, чем в высокопродуктивных, а концентрация органического фосфора настолько мала, что находится в пределах погрешности метода определения даже в слое фотосинтеза. Из приведенных рисунков (а также табл. 7.5, 7.6) можно сделать следующие выводы.

1. В высокопродуктивных районах океанов содержание суммарного органического фосфора в слое фотосинтеза достигает 30—50% от валового содержания фосфора; в слое 200—500 м из-за минерализации органического вещества содержание органического фосфора снижается до 5—10% от валового; на глубинах 500—1000 м доля органического фосфора уменьшается до 2—5% от валового и, в слое 1000—4000 м она составляет менее 2—5% от валового, т. е. находится в пределах погрешности определения органического фосфора.

2. В высокопродуктивных районах океанов содержание органического азота в слое фотосинтеза превосходит сумму аммонийного, нитритного и нитратного азота в 2—3 раза; в слое 50—100 м доли органического и неорганического азота примерно равны; в слое 100—200 м органический азот составляет 25—30% от валового связанного азота, в слое 200—500 м — 20%, на глубинах 500—1000 м — 15—17% и в слое 1000—4000 м — 10—15% от валового содержания связанного азота.

3. Для мало- и среднепродуктивных районов океана сходные закономерности можно установить на основе данных табл. 7.11, если рассматривать долю органического азота от валового количества связанного азота, а не абсолютные значения их концентраций.

Таблица 7.11 дает представление о закономерностях распределения форм неорганического связанного азота (аммонийного, нитритного и нитратного) в различных по продуктивности частях всех девяти химико-океанографических районов Атлантического океана. Эти закономерности характерны и для сходных районов других океанов (к югу от тропика Рака).

Аммонийный азот — первый промежуточный продукт трансформации органического азота — в максимальных концентрациях присутствует только в слое фотосинтеза во всех районах океана. Наибольшие концентрации аммонийного азота, достигающие нескольких  $\text{мкг-ат N/л}$ , характерны для высокопродуктивных районов. В олиготрофных районах содержание аммонийного азота даже в слое фотосинтеза находится преимущественно в пределах 0,1—0,2  $\text{мкг-ат N/л}$ . С глубиной содержание аммонийного азота уменьшается, но различие между эвтрофными и олиготрофными районами и на средних, и на больших глубинах сохраняется.

Нитриты как продукт окисления аммонийного азота (Бруевич, 1954) присутствуют в максимальных концентрациях только в верхнем слое скачка плотности, на глубинах 50—150 м. Концентрация нитритного азота в слое его максимума зависит от концентрации нестойкого органического вещества и от содержания аммонийного азота. В высокопродуктивных районах содержание нитритного азота в слое максимума может достигать 0,1—2  $\text{мкг-ат N/л}$ , а в олиготрофных районах — всего 0,01—0,05  $\text{мкг-ат N/л}$ . Глубже 200—300 м содержание нитритов падает до аналитического нуля.

В районах с исключительно высокой биологической продуктивностью, например в апвеллингах у западных берегов Африки, Южной и Центральной Америки, в Аравийском море и Бенгальском заливе, на глубинах 300—800 м, где концентрация кислорода падает до 0,2  $\text{мл/л}$  и менее, в результате восстановления нитратов образуется глубинный максимум нитритов с концентрацией до 3—10  $\text{мкг-ат N/л}$  (Иваненков, Розанов, 1961; Соколова, 1978).

Максимальные концентрации биогенных элементов в неорганической форме, в зависимости от стратификации и систем циркуляции вод, приурочены или к промежуточной, или к глубинной структурной зоне. В органической форме биогенные элементы в промежуточных и особенно в глубинных водах находятся в минимуме.

Каковы причины существования промежуточного максимума нитратов, фосфатов, кремнекислоты и двуокиси углерода и как эти максимумы связаны с минимумом кислорода? Чтобы ответить на этот кардинальный вопрос химической океанологии (который для всего океана до сих пор не решен), обратимся к рис. 3.7—3.9 и 7.3. В арктическом и антарктическом районах промежуточный минимум кислорода и максимум нитратов, фосфатов и кремнекислоты отсутствуют. В теплый период года в этих районах есть две зоны — верхняя (от 0 до 200—300 м с максимумом кислорода и минимумом биогенных элементов в слое фотосинтеза) и нижняя (от 200—300 м до дна, 3000—4000 м), однородная, с большим (по отношению к верхнему слою) содержанием биогенных элементов и меньшей концентрацией кислорода. В зимний пе-

Таблица 7.11. Концентрация соединенный азота (мг/л) в водах Атлантического океана

Структурная зона	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>			NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>			NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>			NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		
	I			II			III			I		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III

Арктический район												
Поверхностная	0,1—3	0,1—2	0,1—2	3—10	2—5	2—4	0,2—2	0,1—0,5	0,1—0,2	0,1—0,5	0,05—0,2	0,01—0,05
Промежуточная	3—5	2—4	2—4	2—5	2—4	2—3	0,2—1	0,1—0,3	0,1—0,2	<0,01	<0,01	<0,01
Глубинная	5—7	4—6	4—6	2—3	2—3	2—3	0,1—0,5	0,1—0,2	<0,1	<0,01	<0,01	<0,01
Придонная	5—7	4—7	4—7	2—3	2—3	2—3	0,1—0,2	0,1—0,2	<0,1	<0,01	<0,01	<0,01
Субарктический район												
Поверхностная	1—10	0,3—5	0,1—2	5—15	3—10	2—5	0,2—2	0,1—0,5	0,1—0,2	0,1—0,5	0,05—0,2	0,01—0,05
Промежуточная	5—12	5—10	5—8	3—7	2—5	2—3	0,2—1	0,1—0,3	0,1—0,2	<0,01	<0,01	<0,01
Глубинная	10—13	8—12	8—10	2—5	2—3	2—3	0,1—0,5	0,1—0,3	<0,1	<0,01	<0,01	<0,01
Придонная	10—13	10—12	8—10	2—3	2—3	2—3	0,1—0,5	0,1—0,2	<0,1	<0,01	<0,01	<0,01
Северный субтропический район												
Поверхностная	5—15	0,5—5	0,2—2	5—15	4—10	3—5	0,5—2	0,1—0,5	0,1—0,2	0,2—1	0,1—0,5	0,01—0,05
Промежуточная	10—20	8—15	4—15	5—10	5—7	2—3	0,2—1	0,1—0,3	0,1—0,2	<0,01	<0,01	<0,01
Глубинная	15—25	15—20	15—20	5—7	4—5	2—3	0,2—0,5	0,1—0,3	<0,1	<0,01	<0,01	<0,01
Придонная	15—20	15—20	15—20	3—5	3—5	2—3	0,1—0,5	0,1—0,2	<0,1	<0,01	<0,01	<0,01
Северный тропический район												
Поверхностная	8—20	0,5—5	0,2—1	6—26	5—15	3—5	0,5—5	0,1—0,5	0,1—0,2	0,2—2	0,1—0,5	0,01—0,05
Промежуточная	20—33	10—20	5—20	5—12	3—6	3—4	0,5—2	0,1—0,3	0,1—0,2	0,1—3	<0,01	<0,01
Глубинная	21—31	15—20	15—20	4—6	3—5	2—4	0,2—0,5	0,1—0,3	<0,1	<0,01	<0,01	<0,01
Придонная	15—20	15—20	15—20	4—6	3—5	2—4	0,1—0,5	0,1—0,3	<0,1	<0,01	<0,01	<0,01
Экваториальный район												
Поверхностная	2—10	0,5—5	0,2—1	6—20	5—10	4—8	0,5—2	0,1—0,5	0,1—0,2	0,2—1	0,1—0,5	0,01—0,05
Промежуточная	10—28	10—25	5—20	5—10	4—6	3—4	0,2—1	0,1—0,3	0,1—0,2	<0,01	<0,01	<0,01
Глубинная	20—25	20—25	20—25	4—6	3—5	2—4	0,2—0,5	0,1—0,3	<0,1	<0,01	<0,01	<0,01
Придонная	15—20	15—20	15—20	4—6	3—5	2—4	0,1—0,5	0,1—0,2	<0,1	<0,01	<0,01	<0,01

Таблица 7.11 (окончание)

Структурная зона	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>			N <sub>org</sub>			NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>			NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>		
	I			II			I			II		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
Южный тропический район												
Поверхностная	10—25	0,5—5	0,2—0,1	10—25	5—15	3—5	0,5—5	0,1—0,5	0,1—0,2	0,2—2	0,1—0,5	0,01—0,05
Промежуточная	30—33	10—20	5—20	5—15	4—6	3—4	0,5—2	0,1—0,3	0,1—0,2	0,1—5	<0,01	<0,01
Глубинная	25—29	15—20	15—20	5—7	3—5	2—4	0,2—0,5	0,1—0,3	<0,1	<0,01	<0,01	<0,01
Придонная	20—25	20—25	20—25	4—6	3—5	2—4	0,1—0,5	0,1—0,3	<0,1	<0,01	<0,01	<0,01
Южный субтропический район												
Поверхностная	10—25	0,5—13	0,2—1	10—25	5—15	3—5	0,5—3	0,1—0,5	0,1—0,2	0,2—2	0,1—0,5	0,01—0,05
Промежуточная	30—33	15—25	5—15	5—15	4—6	3—4	0,5—2	0,1—0,3	0,1—0,2	<0,01	<0,01	<0,01
Глубинная	25—29	15—20	15—20	5—7	3—5	2—4	0,2—0,5	0,1—0,3	<0,1	<0,01	<0,01	<0,01
Придонная	20—25	20—25	20—25	4—6	3—5	2—4	0,1—0,5	0,1—0,3	<0,1	<0,01	<0,01	<0,01
Субантарктический район												
Поверхностная	5—20	5—15	5—10	5—15	5—10	3—5	0,5—2	0,1—0,5	0,1—0,2	0,1—0,5	0,05—0,2	0,01—0,15
Промежуточная	20—25	15—25	10—25	5—10	4—6	4—5	0,2—1	0,1—0,3	0,1—0,2	<0,01	<0,01	<0,01
Глубинная	25—32	25—32	25—32	4—5	4—5	4—5	0,1—0,5	0,1—0,3	<0,1	<0,01	<0,01	<0,01
Придонная	25—32	25—32	25—32	4—5	4—5	4—5	0,1—0,5	0,1—0,3	<0,1	<0,01	<0,01	<0,01
Антарктический район												
Поверхностная	20—25	20—25	20—25	5—15	5—10	3—5	0,5—2	0,1—0,5	0,1—0,2	0,1—0,5	0,05—0,2	0,01—0,05
Промежуточная	25—30	25—30	25—30	5—10	4—6	4—5	0,5—1	0,1—0,3	0,1—0,2	<0,01	<0,01	<0,01
Глубинная	30—32	30—32	30—32	4—5	4—5	4—5	0,1—0,5	0,1—0,3	<0,1	<0,01	<0,01	<0,01
Придонная	30—32	30—32	30—32	4—5	4—5	4—5	0,1—0,5	0,1—0,3	<0,1	<0,01	<0,01	<0,01

Примечание: I — высокопродуктивные, II — среднепродуктивные, III — малопродуктивные районы.

ряд из за мощной конвекции концентрации всех химических элементов в верхнем и нижнем слоях этих районов становятся практически одинаковыми. Арктический и антарктический районы — это классические примеры такого распределения химических параметров, когда вертикальное перемешивание охватывает практически всю водную толщу (особенно зимой), а горизонтальная адвекция вод иного происхождения практически не меняет их однородность.

Максимум нитратов, фосфатов и кремниевой кислоты на промежуточных глубинах появляется и существует только в тех районах океана, в которых в промежуточную, глубинную или в придонную структурную зону поступают воды с пониженной концентрацией этих биогенных веществ.

Одно из объяснений существования промежуточного максимума биогенных элементов состоит в том, что на глубинах этого максимума скорость минерализации органического вещества больше по сравнению с выше- и нижележащими слоями. Другое предположение состоит в том, что на глубинах промежуточного максимума биогенных элементов скапливаются большие количества органического вещества. Но представленные в табл. 5.1, 7.5, 7.6 и 7.10 данные не подтверждают этих мнений.

Ранее (Иваненков, 1977б; см. раздел 5.4 данной монографии) было сформулировано общее положение о причинах существования минимумов кислорода в Мировом океане. Так как кислород и биогенные элементы связаны между собой стехиометрическими отношениями, это положение будет пригодно и для объяснения существования симбатных максимумов биогенных элементов, перешедших в раствор при окислении органического вещества. Максимум нитратов, фосфатов,  $\text{CO}_2$  и кремниевой кислоты существует в океане на тех глубинах, где отношения скорости их поступления к скорости их расходования будут максимальны по сравнению с выше- и нижележащими слоями.

Поступление нитратов, фосфатов и двуокиси углерода в рассматриваемый слой происходит в результате минерализации органического вещества, а также благодаря адвекции из других районов в слое. Как показано в табл. 7.10, скорость минерализации органического вещества и образования неорганических соединений биогенных элементов монотонно уменьшается с глубиной (ниже 300 м) почти по линейному закону без экстремумов, т. е. она не может быть главной причиной образования промежуточного максимума биогенных элементов. Глубже слоя фотосинтеза неорганические формы биогенных элементов не привлекаются непосредственно из воды морскими организмами. Некоторое их расходование в водной толще возможно в результате сорбции их взвесями. Но этот процесс не настолько значителен, чтобы им можно было объяснять образование экстремумов биогенных элементов.

Таким образом, многообразие в распределении биогенных элементов ниже слоя фотосинтеза определяется не столько различиями в скорости и масштабе процессов минерализации органического вещества, сколько физическими процессами переноса вод — горизонтальной и вертикальной адвекцией вод, турбулентным перемешиванием и стратификацией вод и системой их циркуляции.

Водная толща океана ниже слоя фотосинтеза представляет собой зону аккумуляции биогенных элементов, так как в ней нет их потребителей. Об этом уже писал С. В. Бруевич (1937) более сорока лет назад. Если бы во всех районах океана стратификация вод и вертикальное перемешивание были такими же, как в арктическом и антарктическом (или как в северо-западной части Средиземного моря), в зоне аккумуляции вертикальное распределение биогенных элементов было бы однородным, без максимумов и минимумов. Но этого в океане нет. Наоборот, есть большое разнообразие в условиях стратификации и перемешивания вод, а перенос вод приводит к перераспределению биогенных элементов, кислорода и других химических соединений между районами с разным уровнем биологической продуктивности.

В Тихом океане адвекция в северном направлении вод антарктического происхождения, обедненных биогенными элементами по сравнению с водами южнотихоокеанского и особенно северотихоокеанского происхождения, приводит к существованию придонного и глубинного минимумов биогенных элементов и тем самым к промежуточному максимуму нитратов, фосфатов и кремниевой кислоты во всех районах этого океана севернее южной субтропической конвергенции. В Индийском океане картина сложнее, так как, кроме придонных антарктических вод, вызывающих минимум биогенных элементов в придонной структурной зоне в северной части океана (и тем самым их максимум в глубинной зоне), в этот океан на глубинах 2000—3000 м с запада проникают сильнообедненные биогенными элементами глубинные североатлантические воды. Их поступление приводит к образованию в западной части глубинного минимума биогенных элементов, что, в свою очередь, разделяет единый слой больших концентраций биогенных элементов и предопределяет образование двух максимумов биогенных элементов — в промежуточной и придонной структурных зонах.

В придонном слое толщиной в 1—2 м концентрация биогенных элементов в органической и неорганической формах возрастает по сравнению с вышележащими слоями из-за физико-химических процессов (сорбция, диффузия) на границе вода—дно. Наиболее ярко это проявляется в высокопродуктивных районах, т. е. на шельфе, на материковом склоне и на океанском ложе у подножия материкового склона. В этих районах грунтовые растворы верхнего слоя осадков максимально обогащены органическим углеродом, органическим фосфором, аммонийным азотом, фосфатами и кремниевой кислотой — их содержание во много раз больше по сравнению с придонной водой (Бруевич, Зайцева, 1964, 1966; Шишкина, 1972; Бордовский, 1978) и несколько обеднены нитратами и органическим азотом (который превращается в аммонийный азот). В табл. 7.12 приведены материалы по содержанию биогенных элементов в придонном слое на перуанском шельфе и материковом склоне и в грунтовых растворах верхнего слоя осадков по наблюдениям в марте 1978 г. на НИС «Дмитрий Менделеев» (Бордовский, 1978).

Общие закономерности распределения нитратов, фосфатов и кремниевой кислоты по площади Мирового океана видны при анализе карт их распределения (рис. 7.7—7.9)<sup>1</sup>.

Северный Ледовитый океан во всей водной толще обладает наименьшей концентрацией всех биогенных элементов (см. также табл. 7.9), а Тихий океан — наибольшей. Индийский океан по концентрации биогенных элементов близок к Тихому океану. Северная часть Атлантического океана (севернее 50° с. ш.) в этом отношении близка к Северному Ледовитому океану, а южная часть (южнее южной субтропической конвергенции, ~ 40—45° ю. ш.) по концентрациям биогенных элементов (так же как и по другим химическим и физическим параметрам) практически одинакова с Индийским и Тихим океанами в их субантарктическом и антарктическом районах. Восточная часть тропической Атлантики в верхнем 1000-метровом слое имеет черты сходства с восточной частью тропической области Тихого океана, однако концентрации биогенных элементов в Атлантике меньше, чем в рассматриваемом слое

<sup>1</sup> Карты построены автором с использованием следующих карт: для Тихого океана по фосфатам использовались данные В. В. Сапожникова и В. В. Мокневской (1966) и В. В. Сапожникова (1974); по кремниевой кислоте — А. Н. Гусаровой (1966, 1974, 1977), по нитратам — Н. В. Соколовой и В. В. Сапожникова (1978); для Атлантического океана по фосфатам использовались данные Б. В. Волостных (1973, 1977) и В. Н. Иваненкова (1977б), по кремниевой кислоте — В. Н. Иваненкова (1977б), по нитратам — Ю. Ф. Лукашова (1973а, б, 1977); для Индийского океана по фосфатам, кремниевой кислоте и нитратам использовались данные В. Н. Иваненкова и Ф. А. Губина (1960) и К. Виртки и др. (Wyrčki et al., 1971), все эти карты были заново переработаны и дополнены новыми материалами.



Таблица 7.12. Концентрация биогенных элементов (мг-экв/л) в придонном слое и в грунтовых растворах в районе Перуанского апвеллинга в марте 1978 г. (Бордовский, 1978)

Исследуемый слой	Сорг	Nорг	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Pорг	Pнеорг	Si	pH	Alk, мэкв/л
На шельфо (20—200 м)										
>5 м над дном	208—283. 242	11—18 15	0,1—1,0 0,6	0,2—5,9 3,0	15—21 16	0,2—0,4 0,3	2,0—3,0 2,5	16—37 26	7,7—7,8 7,75	2,32 2,32
1—2 м над дном	233—342 292	19—20 19	0,1—1,2 0,7	2,3—6,9 4,5	4—17 12	0,2—0,4 0,3	2,0—3,0 2,5	18—38 28	7,7—7,8 7,75	2,32 2,32
Грунтовый раствор верхнего слоя осадков	332—2040 1186	17—23 20	48—206 150	—	10—27 12	7—13 10	7—11 9	220—940 700	—	2,53—9,78 5,25
На материковом склоне (200—1500 м)										
20 м над дном	200—250 233	4—5 5	0,2—0,6 0,4	0,3—0,4 0,4	45—46 45	0,1 0,1	3,3—3,5 3,4	100—110 105	7,74—7,82 7,75	2,38—2,40 2,39
1—2 м над дном	233—258 242	4—5 5	0,2—0,6 0,5	0,7—1,4 1,0	41—45 43	0,1—0,2 0,2	3,2—3,4 3,3	115—145 130	7,71—7,79 7,75	2,39—2,40 2,40
Грунтовый раствор верхнего слоя осадков	483—1166 825	(20) (20)	40—100 80	—	13—17 15	1—13 7	3,8—10 7	600—880 700	—	—

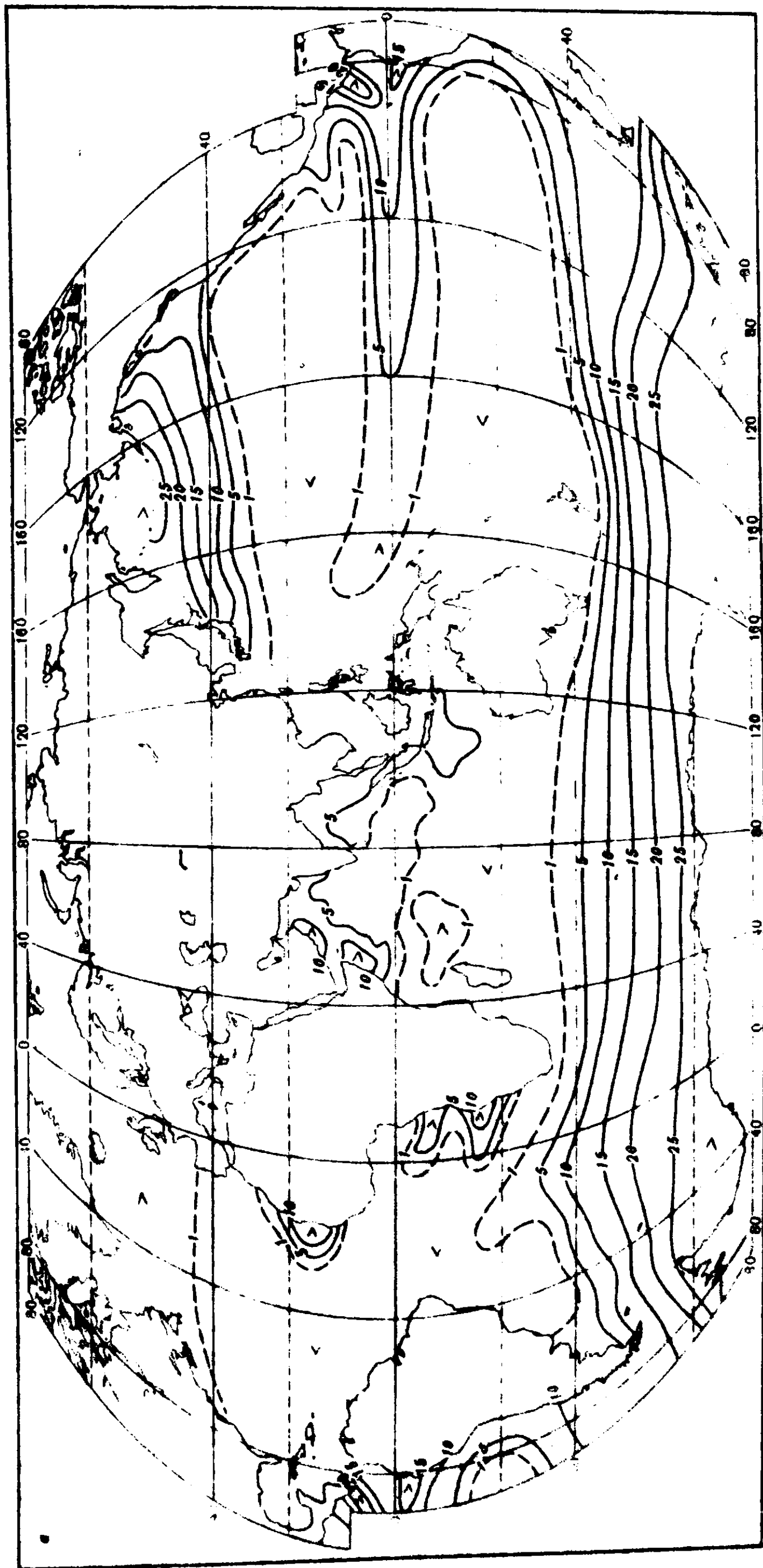


Рис. 7.7. Распределение нитратов (в  $\mu\text{моль N}/\mu$ ) в океане  
 - - на поверхности океана вдоль северного полушария

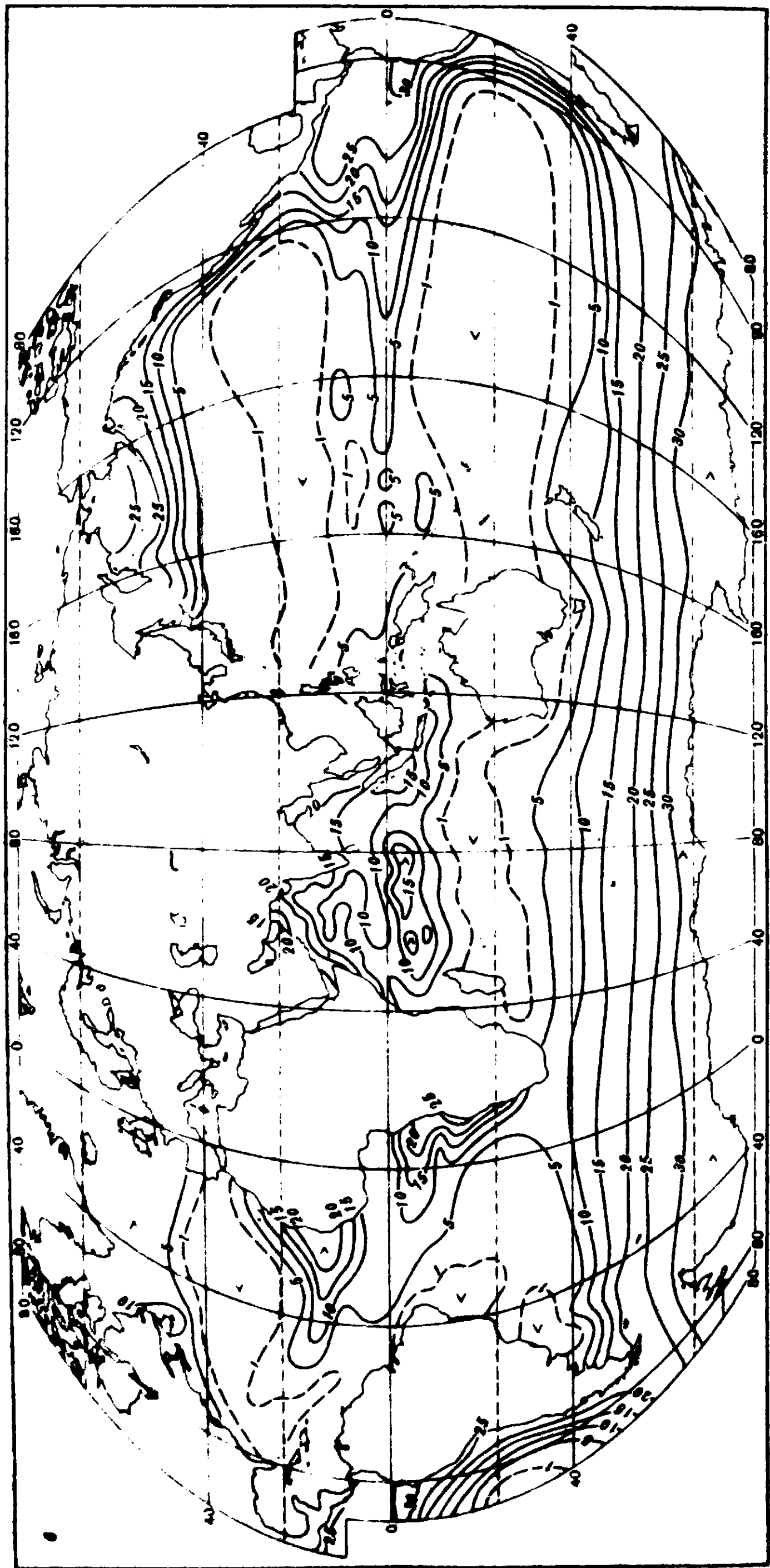


Рис. 7.7. { Продолжение  
б — изотермы на глубине 100 м

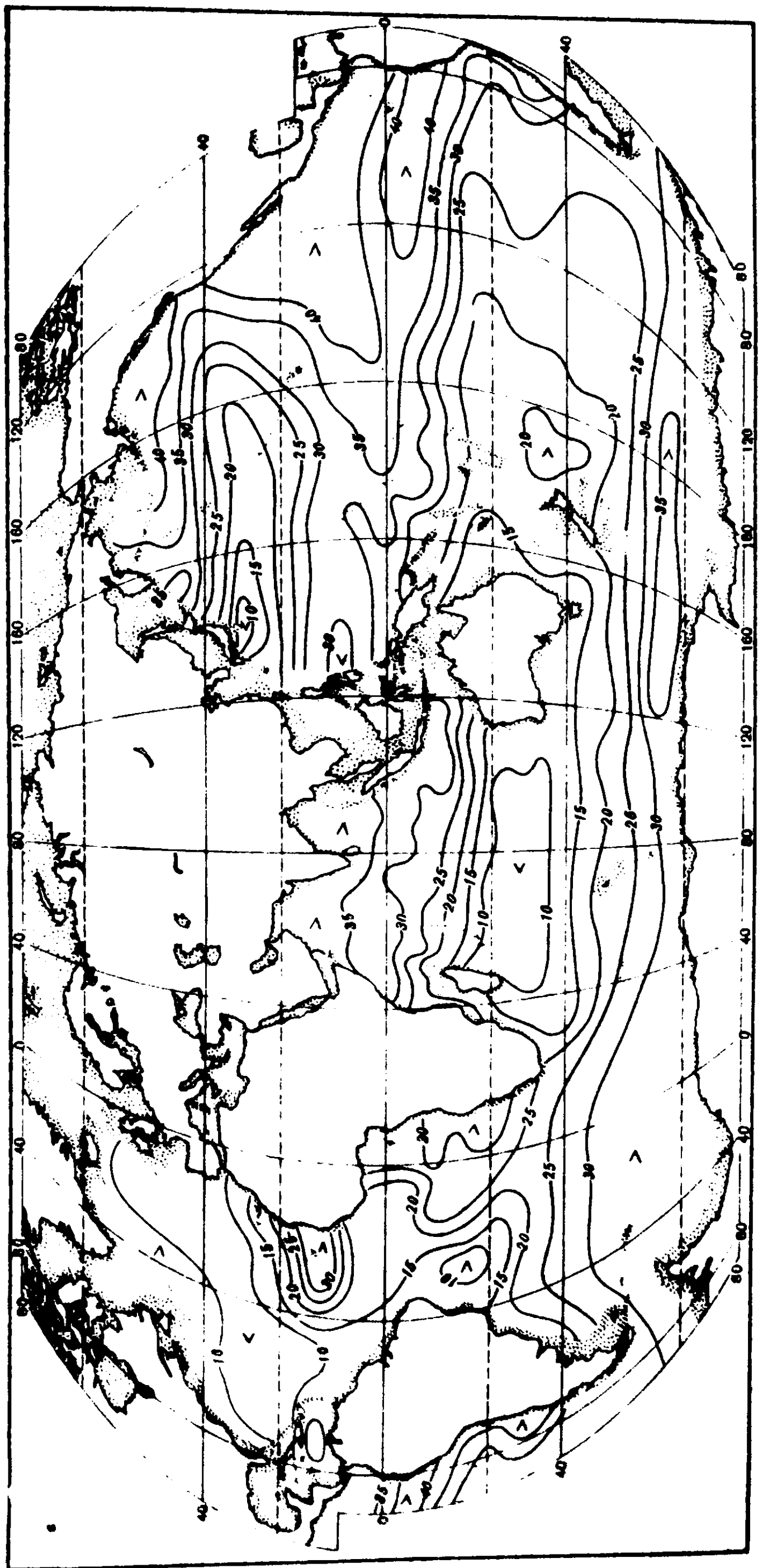


Рис. 7.7. Продолжение  
 \* — метры на глубине 500 м

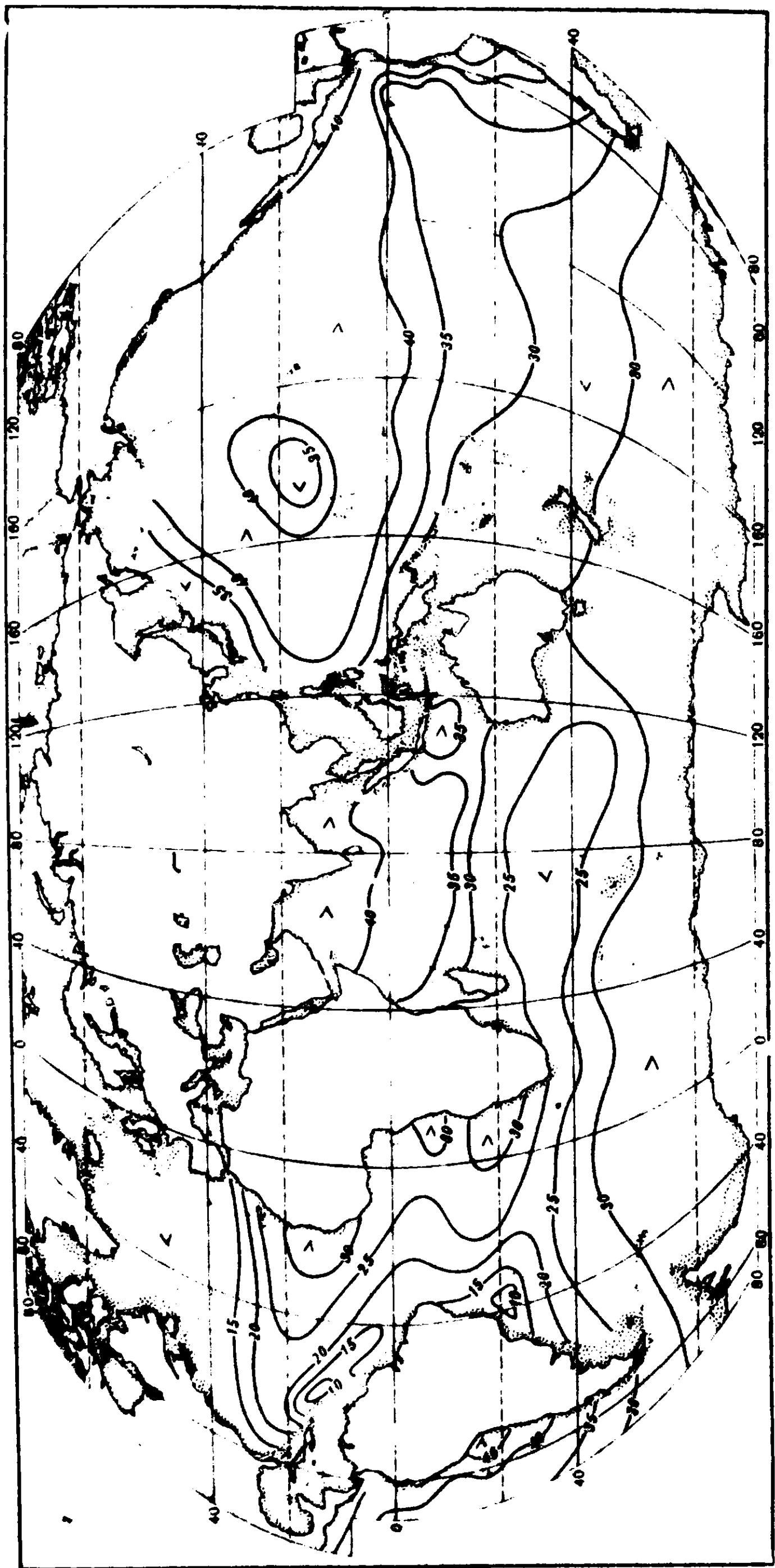


Рис. 7.7. Продолжение

— изотермы на глубине 1000 м

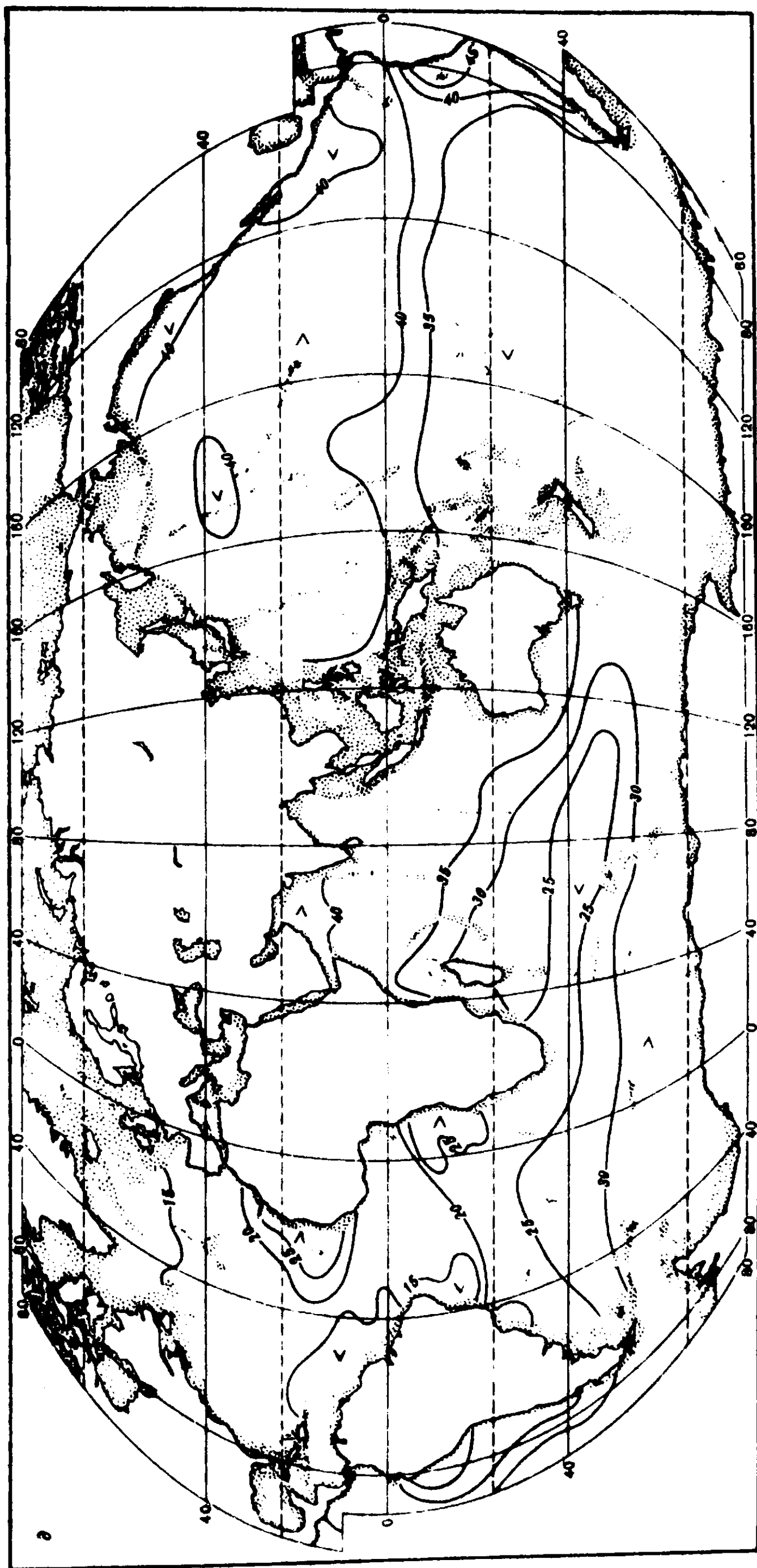


Рис. 7.7. Продолжение

0 — изотры на глубине 2000 м

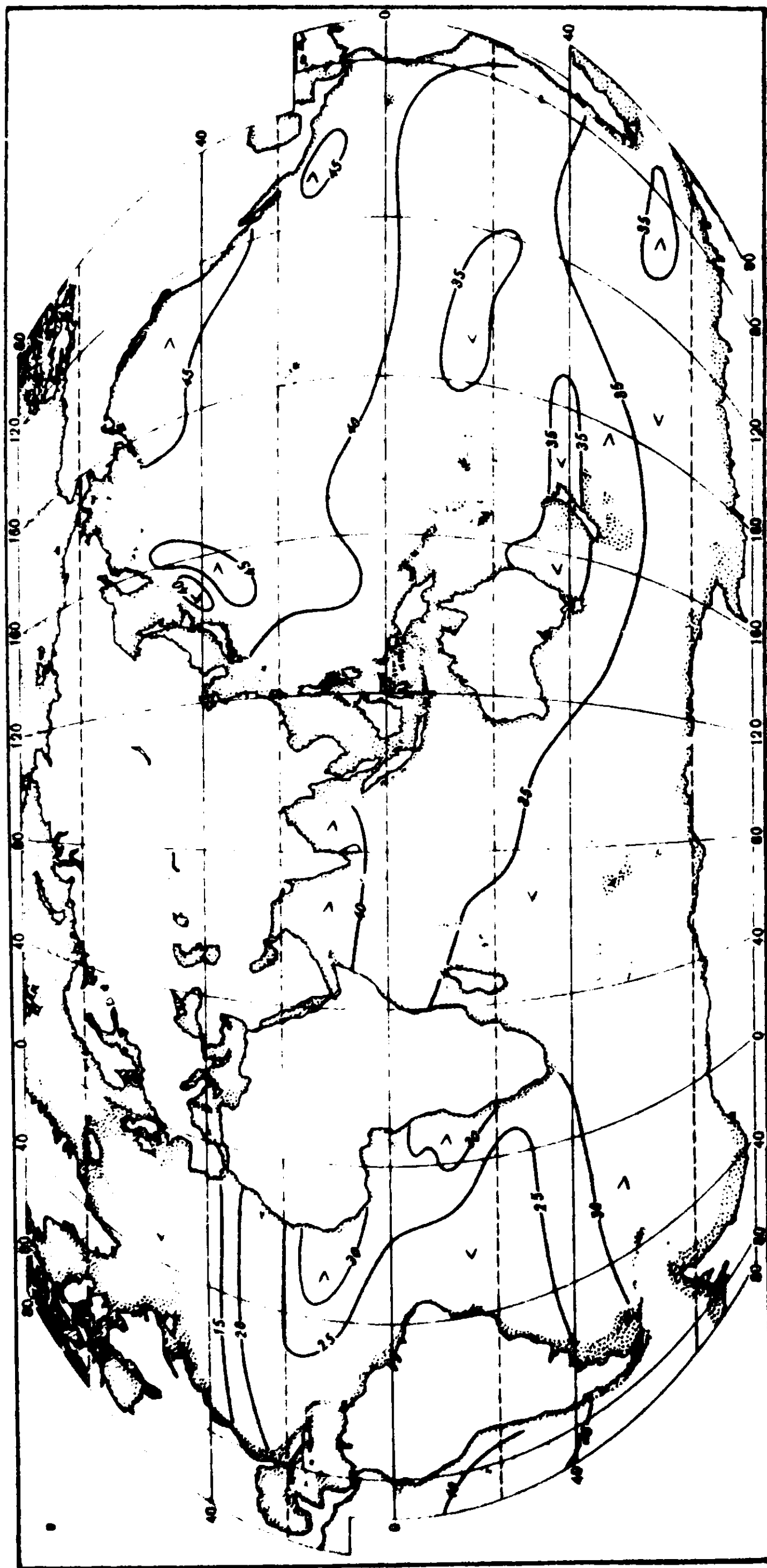


Рис. 7.7. Продолжение

— максимум изотерм



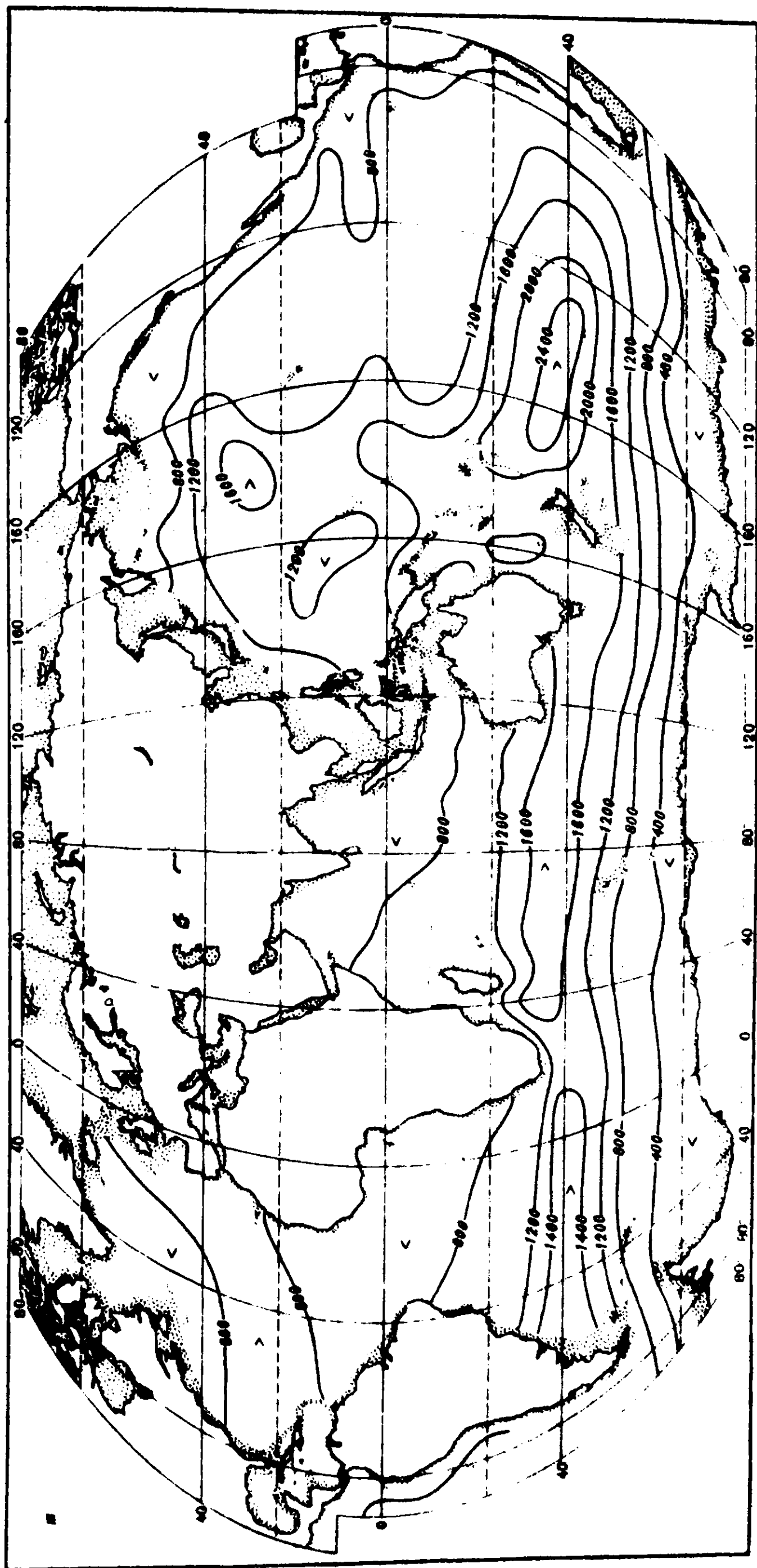


Рис. 7.7. Продольное

и — глубина максимальных пикетов

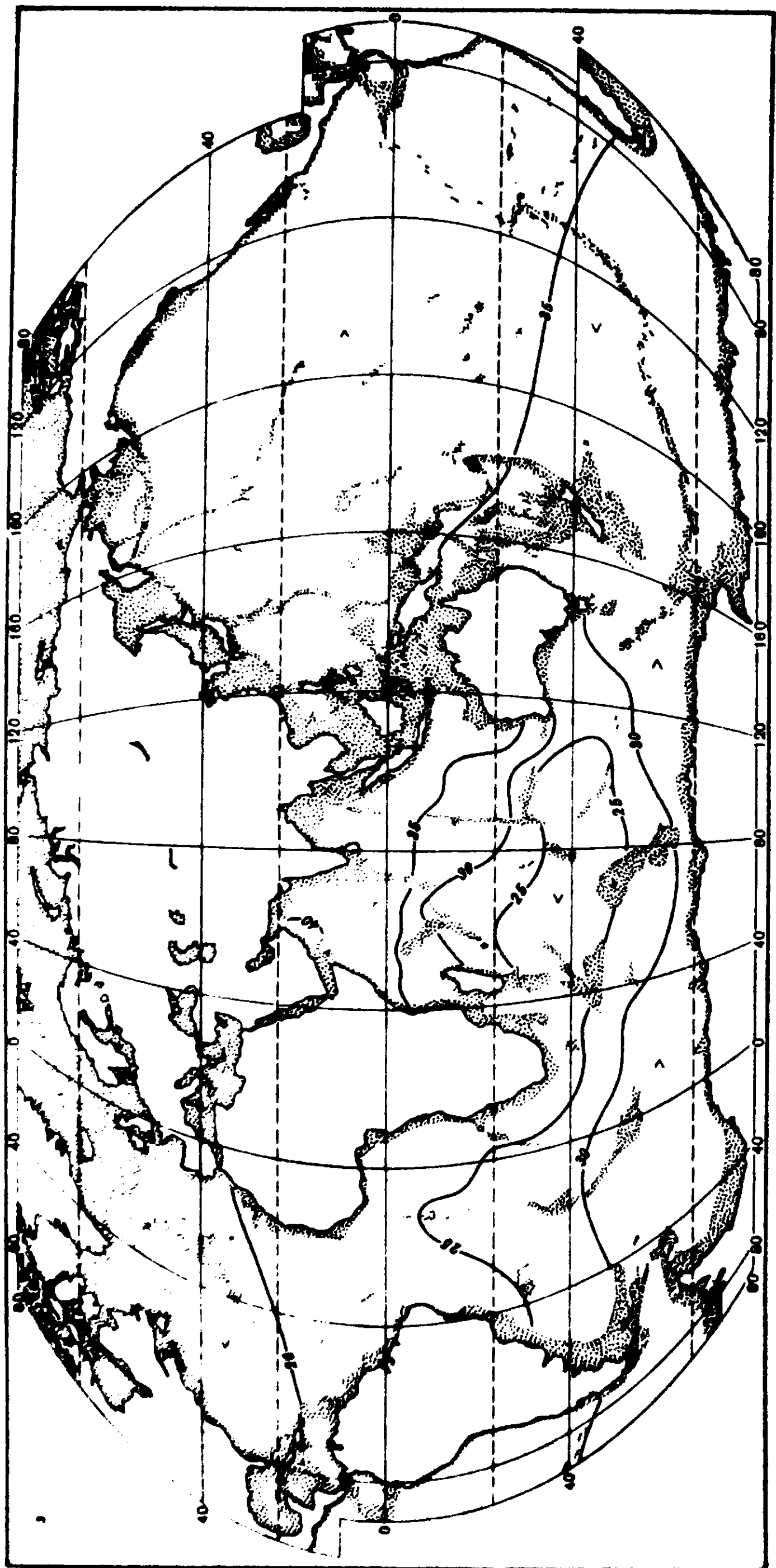


Рис. 7.7. Продолжение  
• — контуры на глубине 3000 м

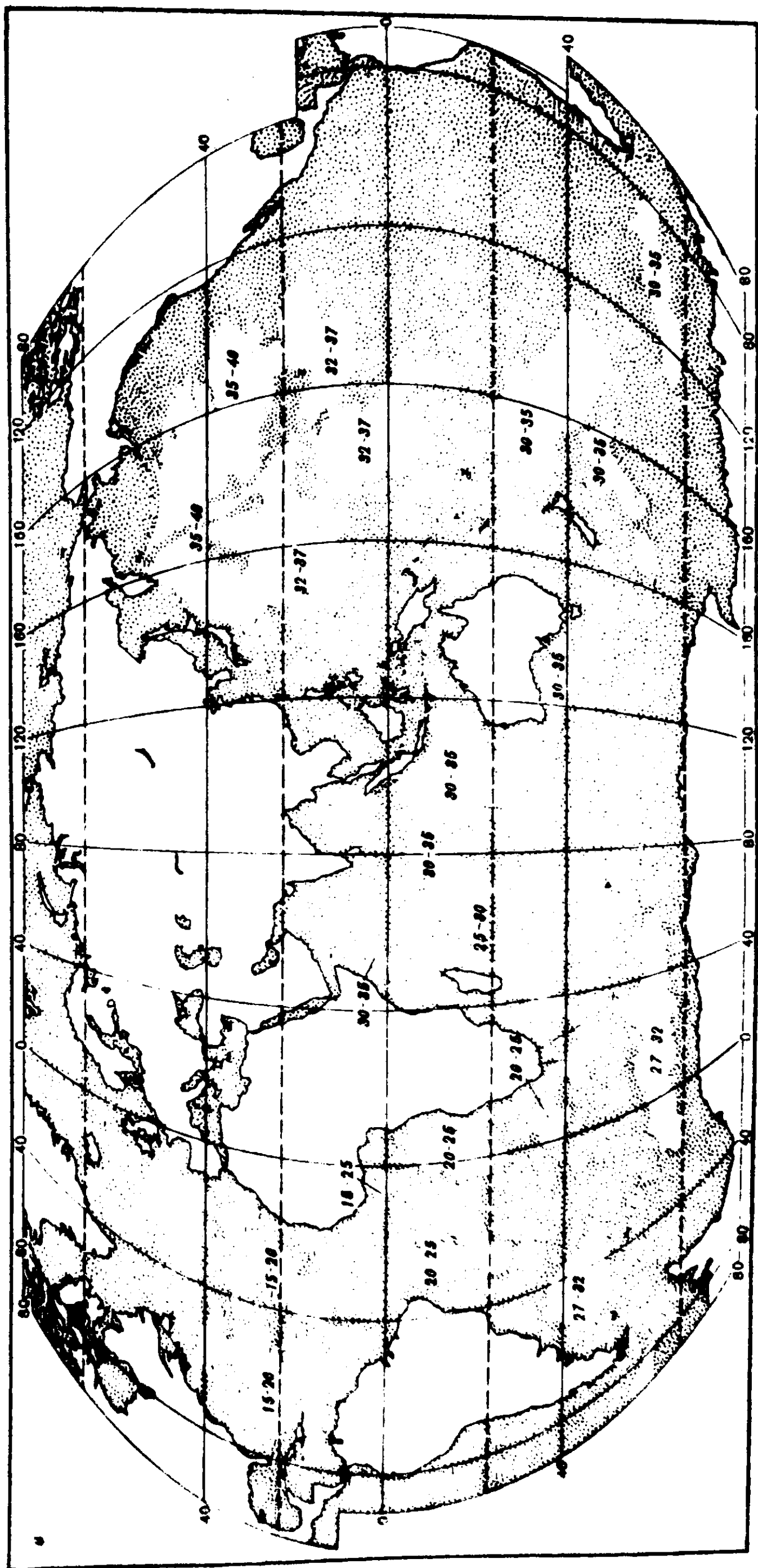


Рис. 7.7. Окончание  
 а — изотермы на глубине 5000 м

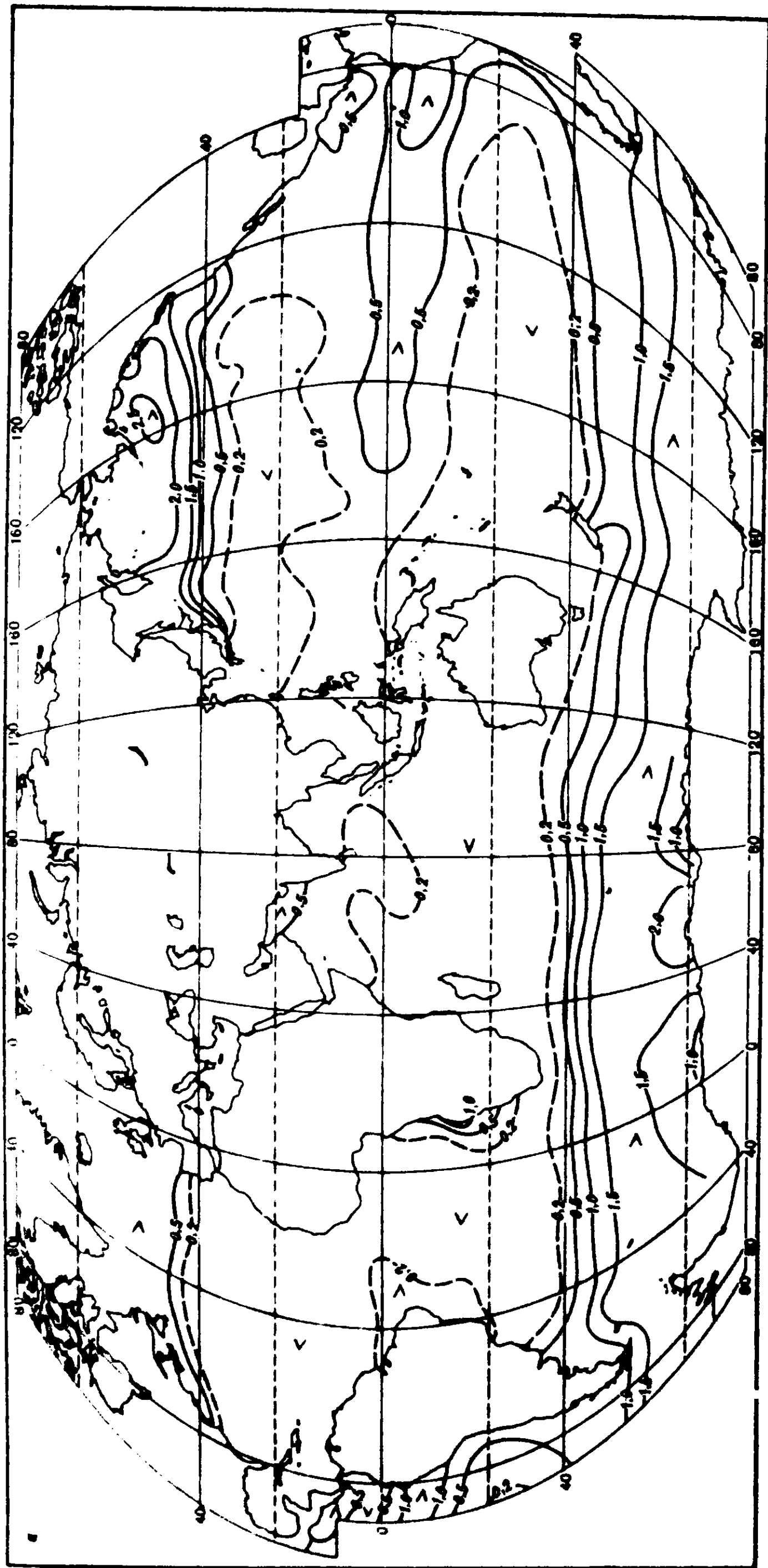


Рис. 7.8. Распределение фосфатов (в  $\text{мг-л}$   $\text{P/l}$ ) в океане  
 а — на поверхности океана зимой северного полушария

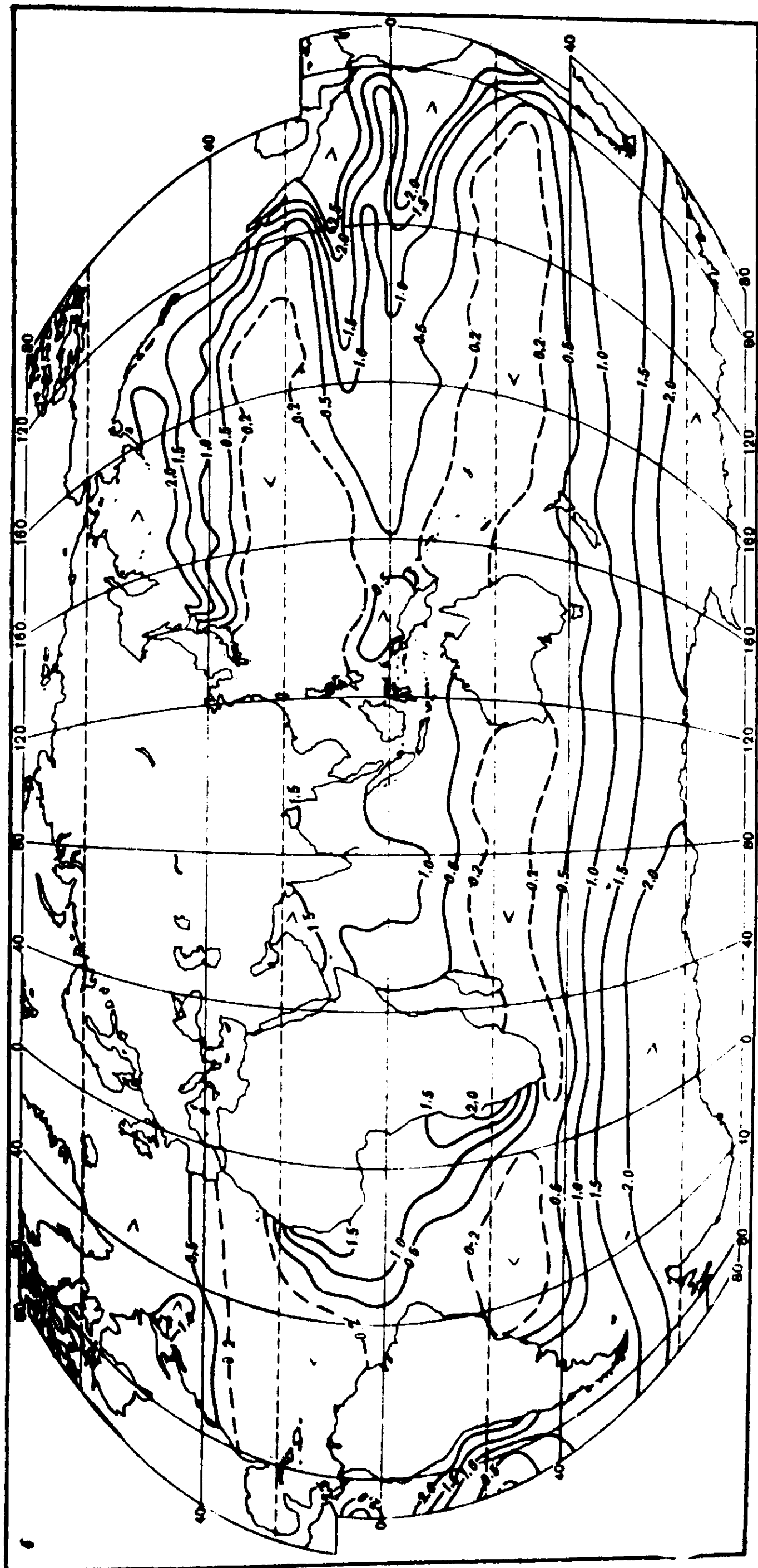


Рис. 7.8. Продолжение

6 — фосфаты на глубине 100 м

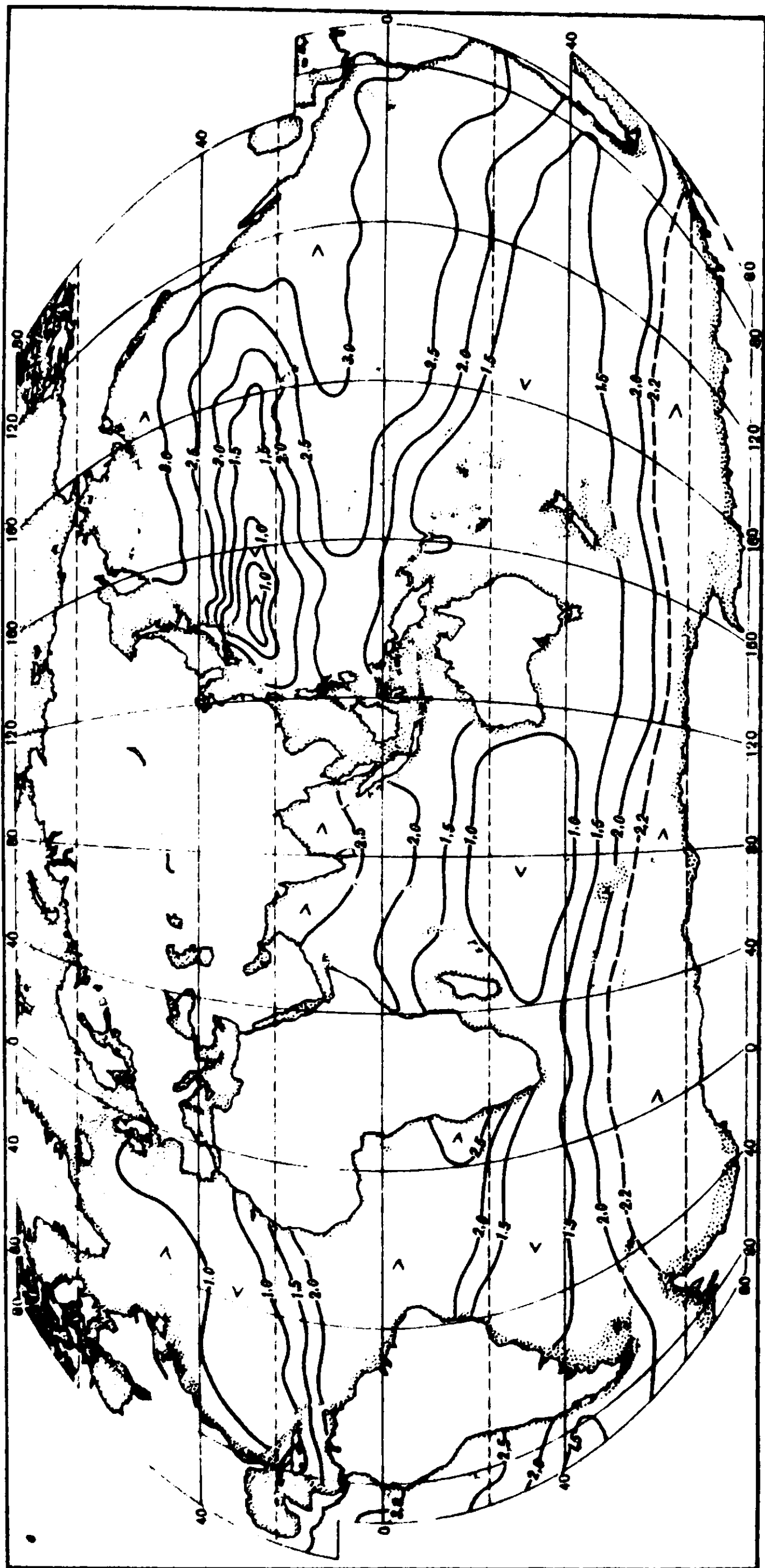


Рис. 7.8. Продолжение

— фосфаты на глубине 500 м

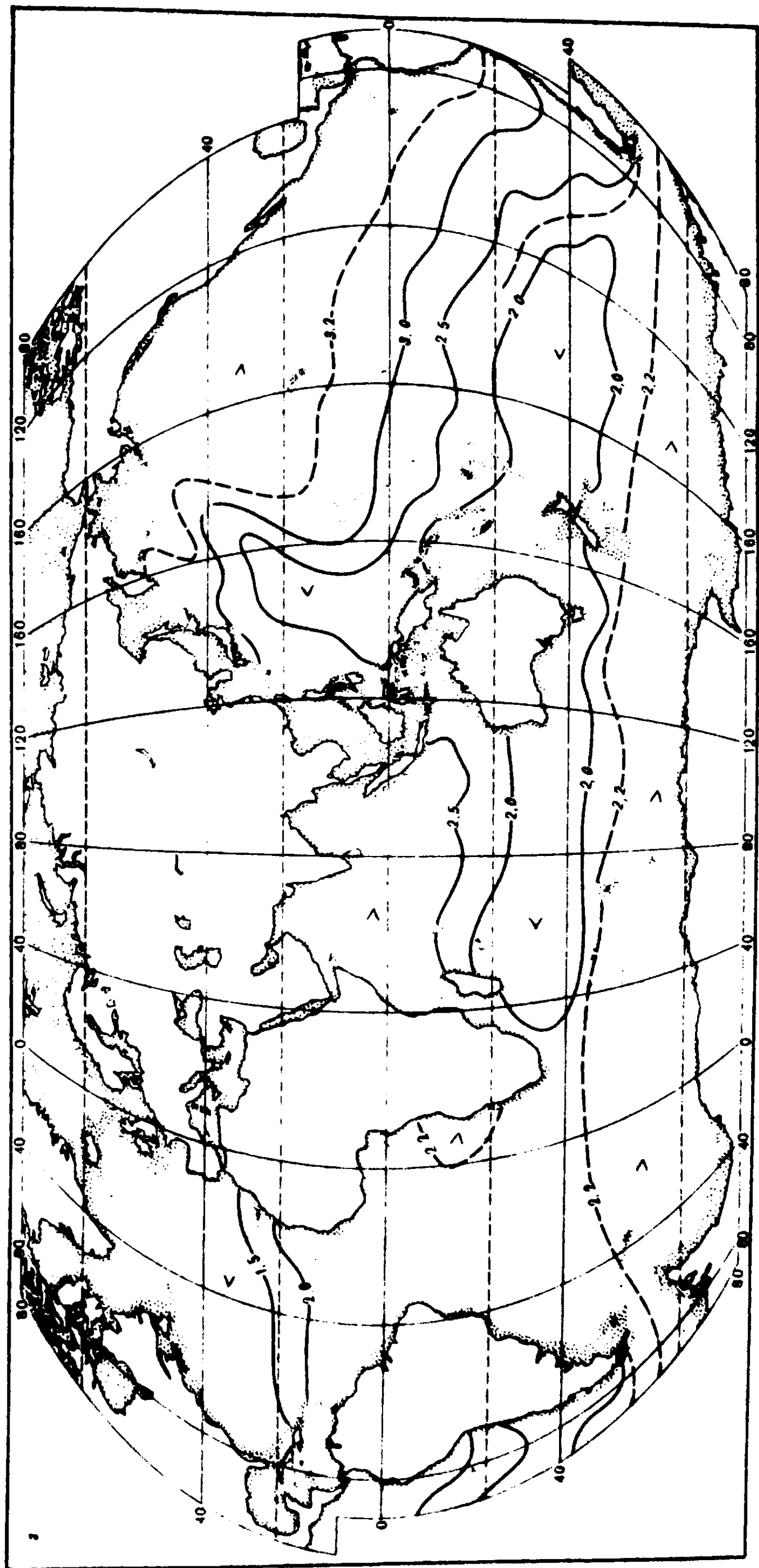


Рис. 7.8. Продолжение

— фосфаты на глубине 1000 м



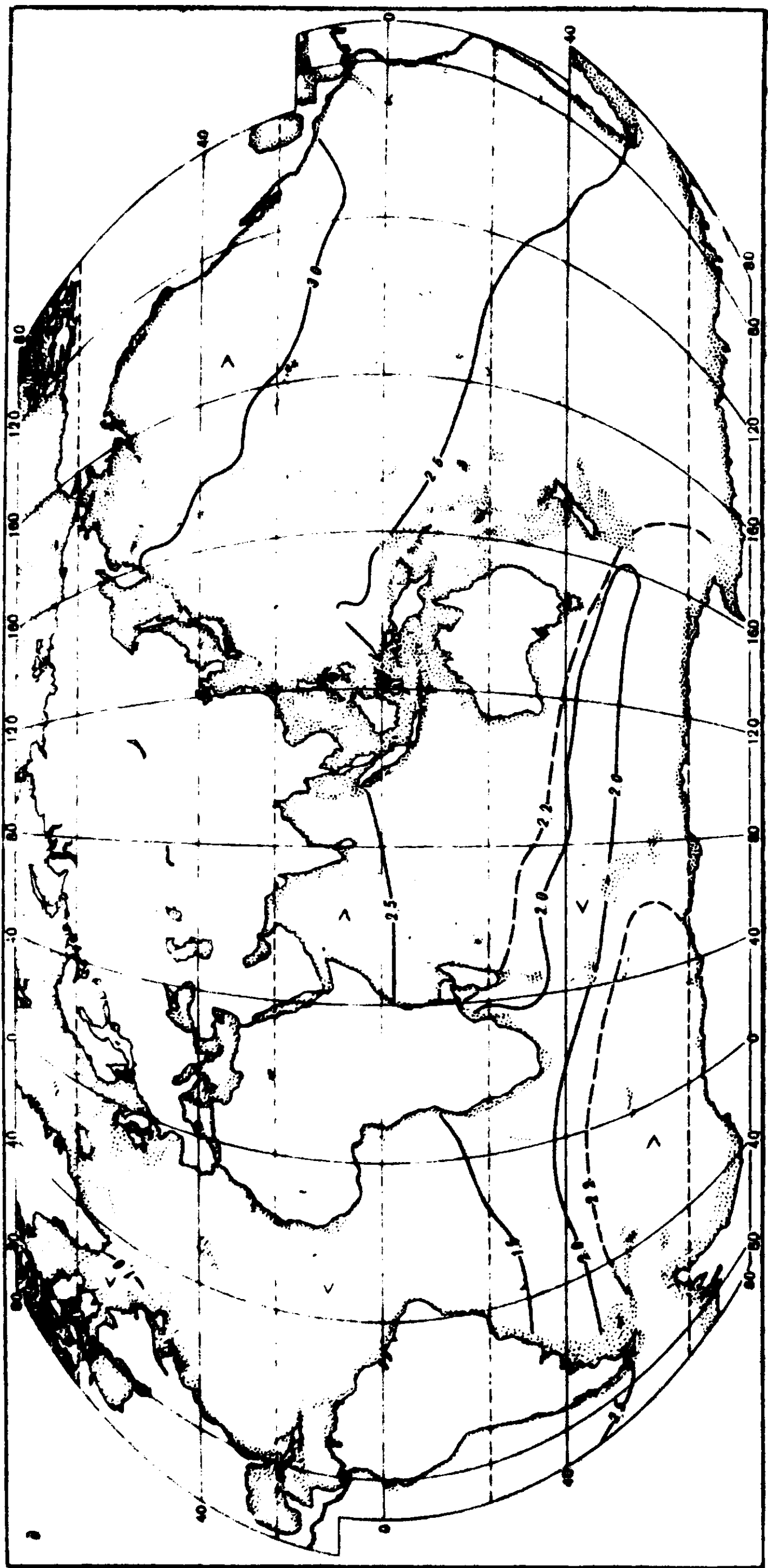


Рис. 7.8. Продолжение

● — фосфаты на глубине 2000 м

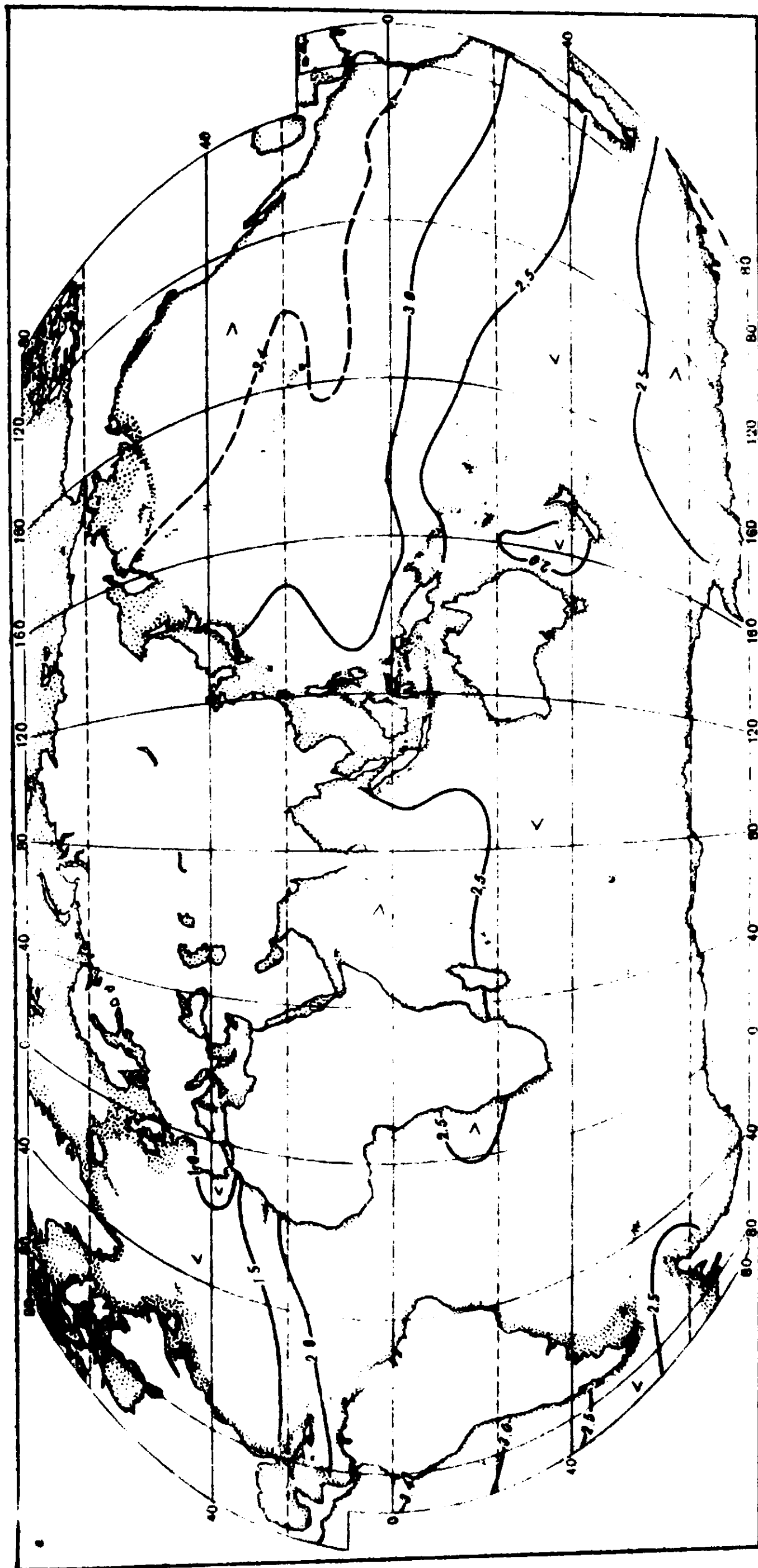


Рис. 7.8. Продолжение

— максимум фосфатов

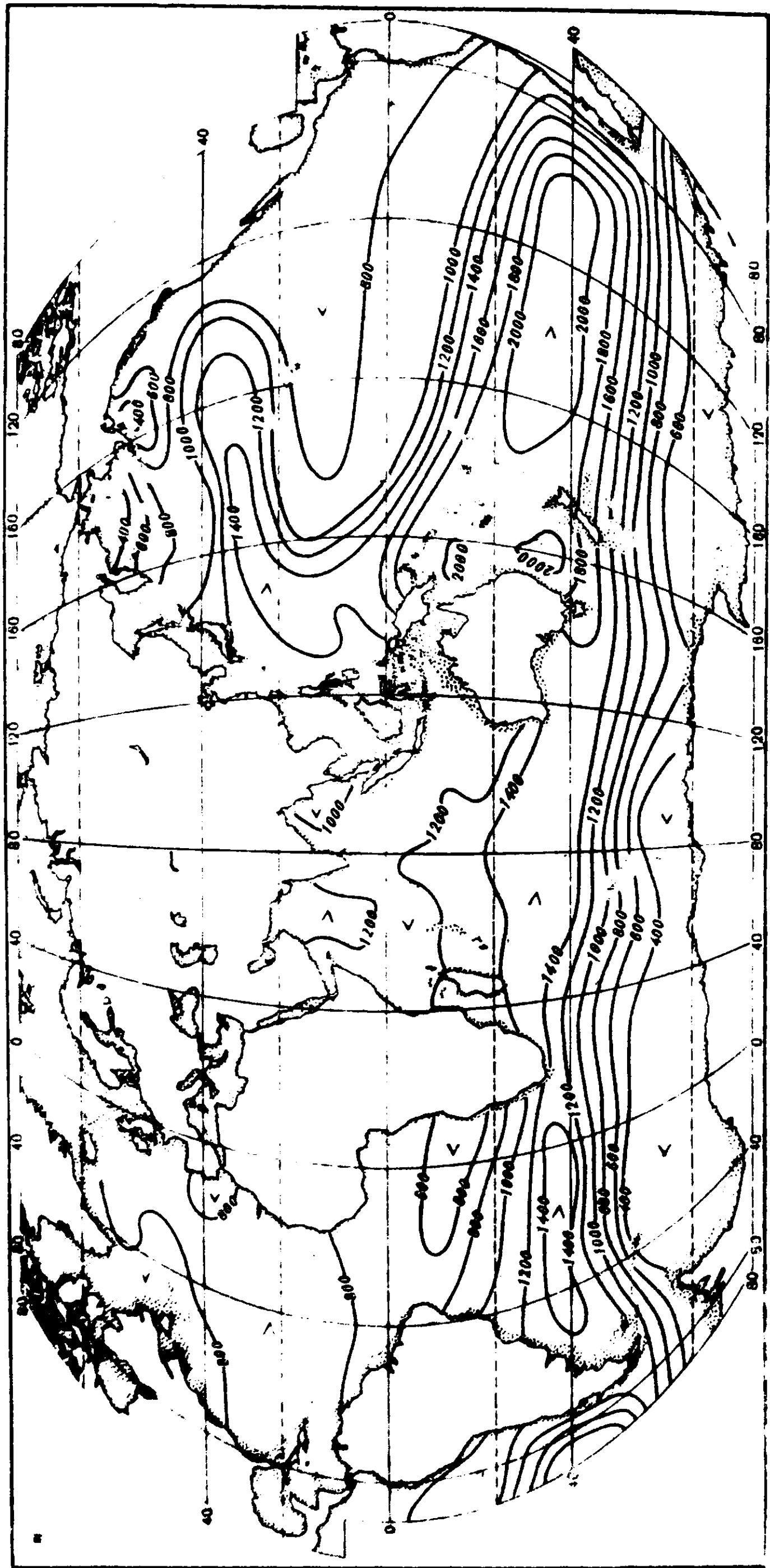


Рис. 7.8. Продолжение  
ж — глубина максимума фосфатов

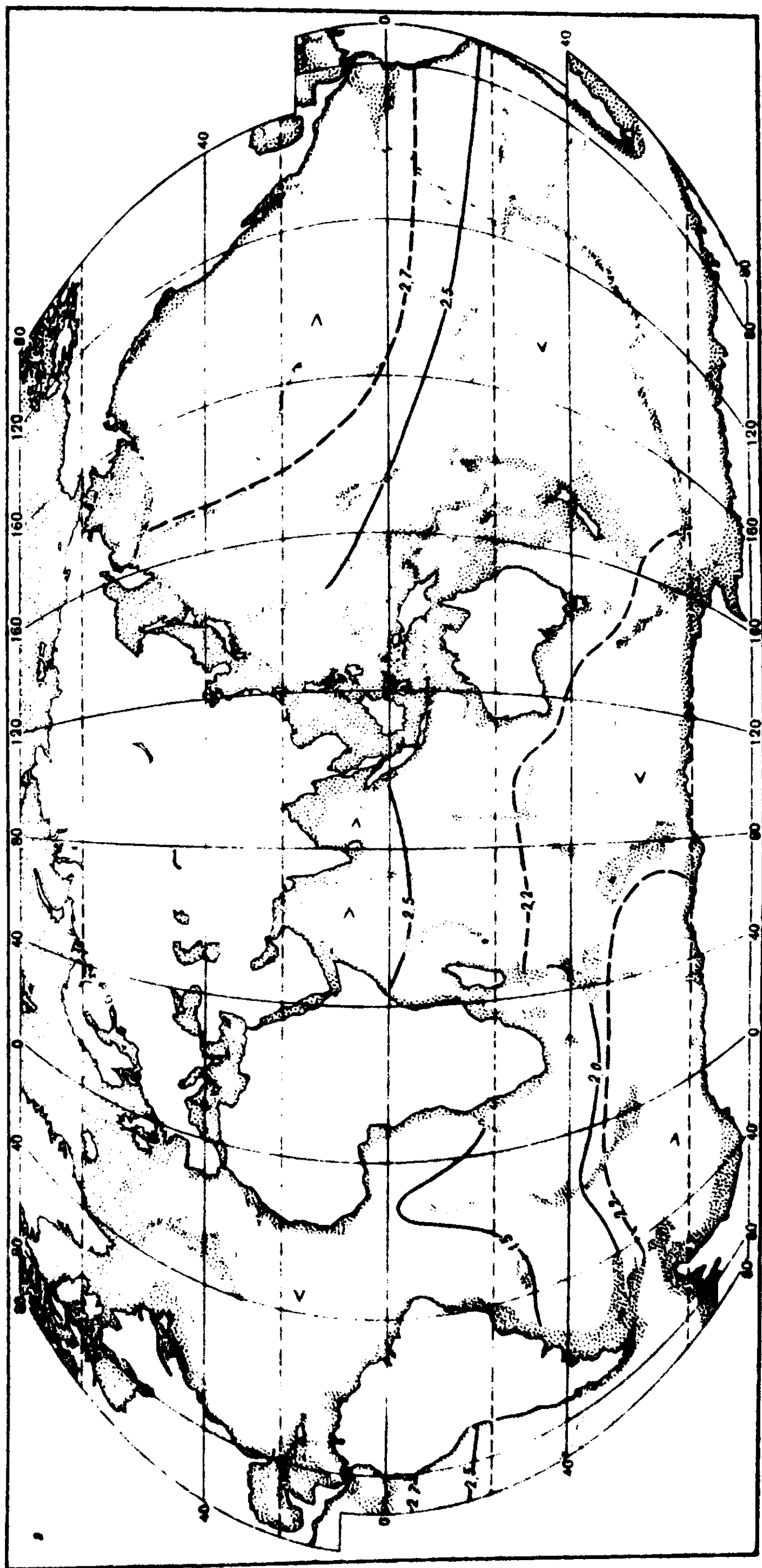


Рис. 7.8. Продолжение

— фсфаты на глубине 3000 м

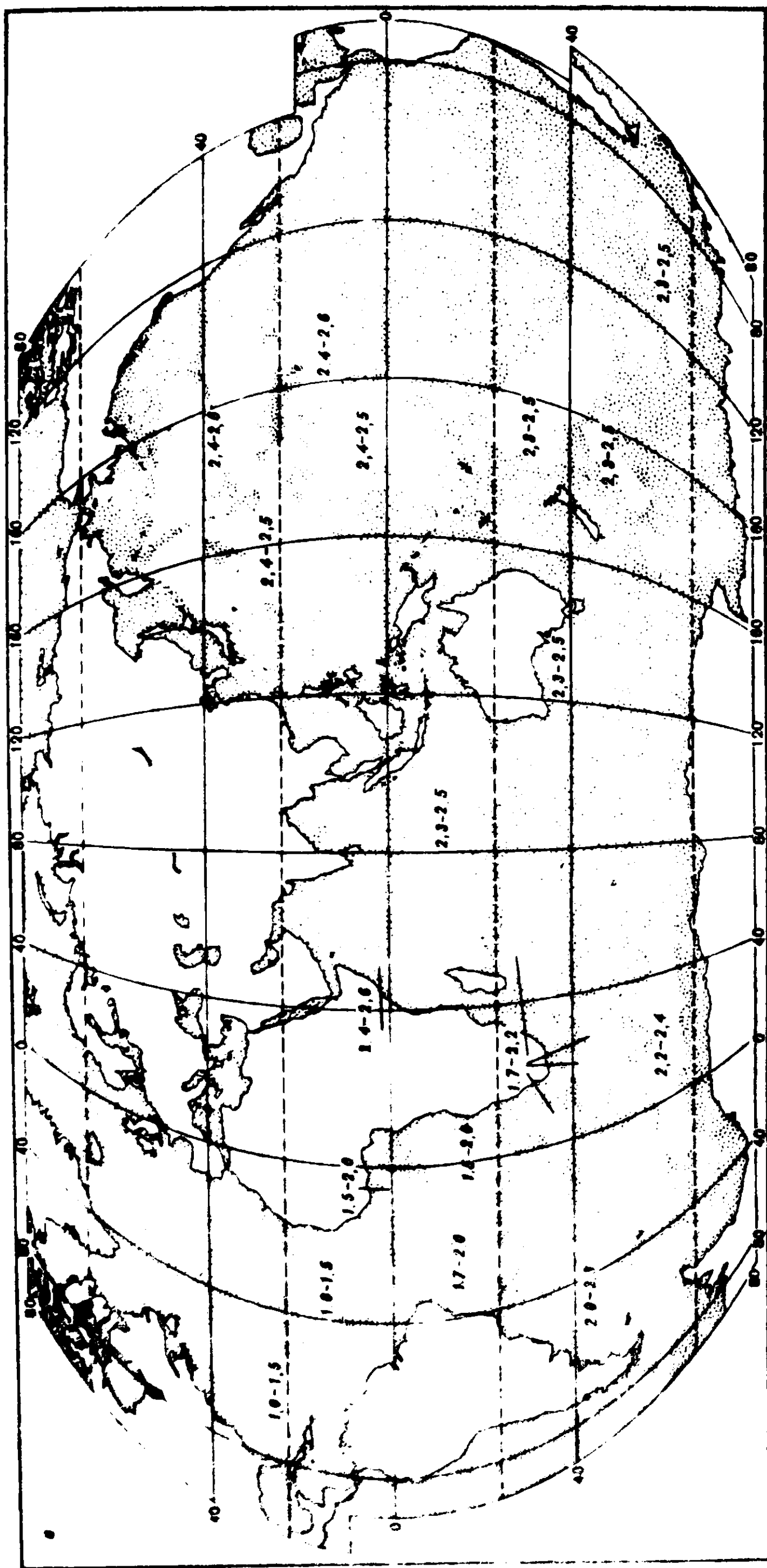


Рис. 7.8. Окончание

и — фосфаты на глубине 5000 м

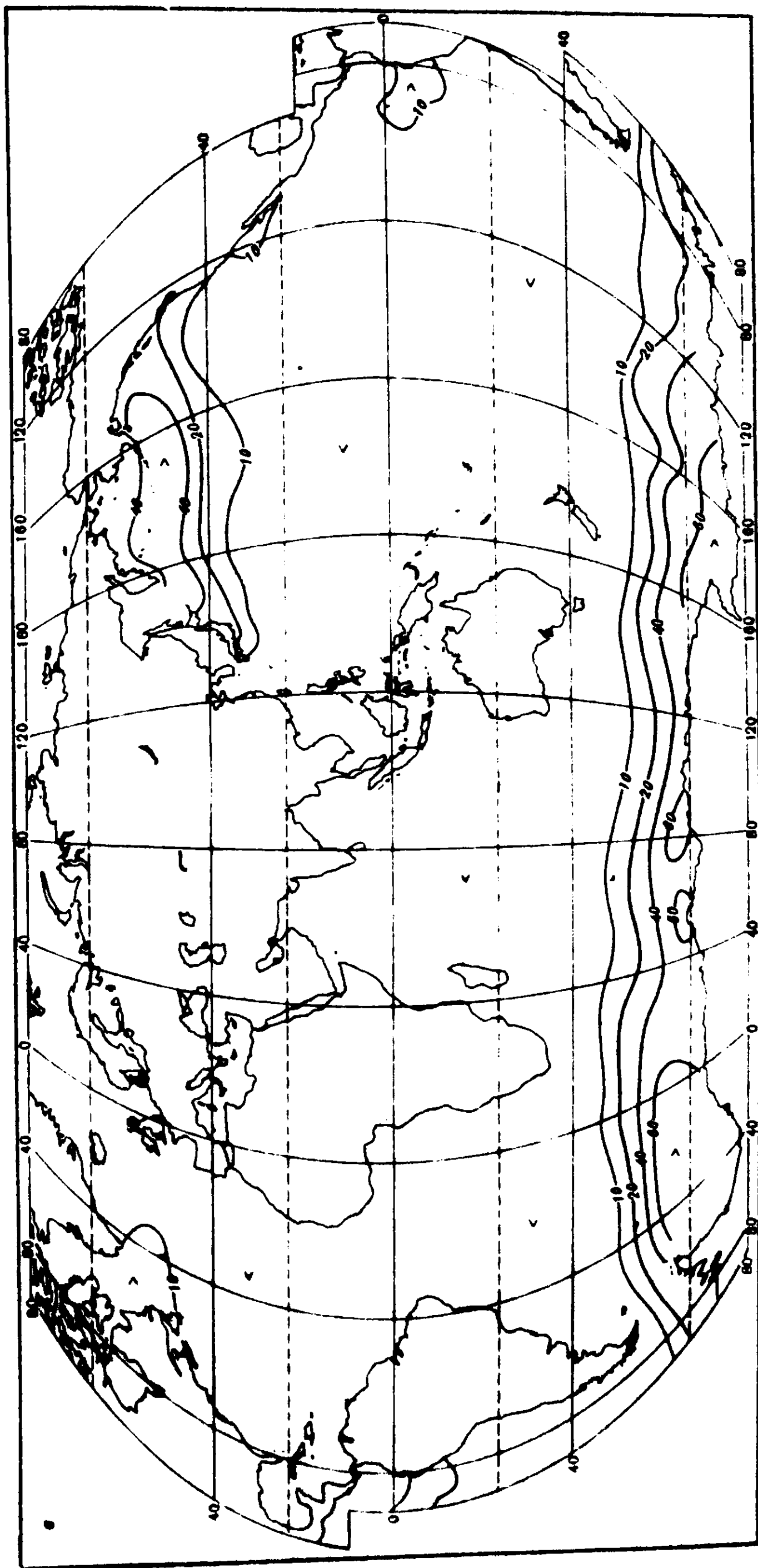


Рис. 7.9. Распределение растворенной кислорода (в мг/л) в океане

с — на поверхности океана, < — на глубине 100 м

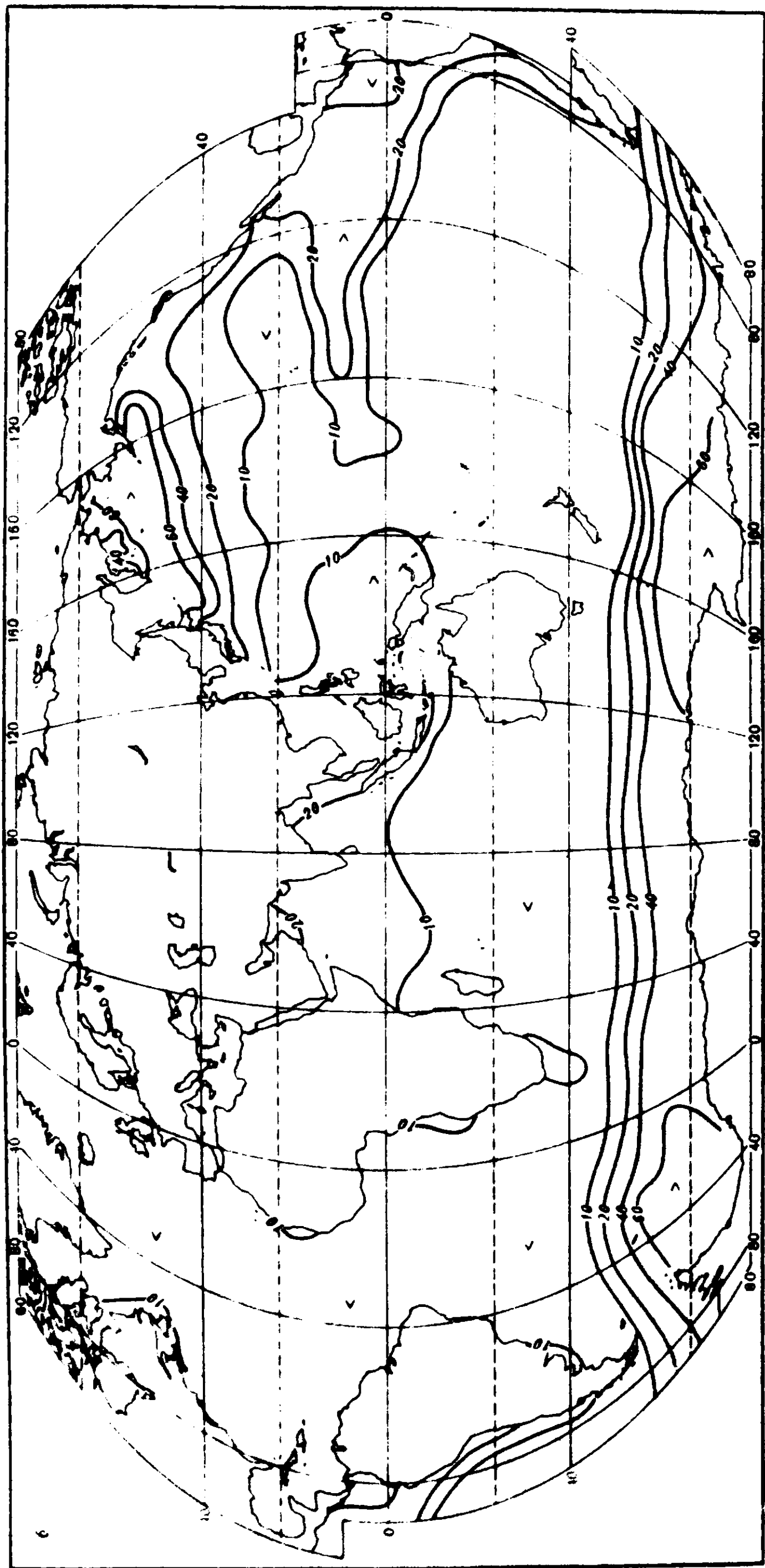


Рис. 7.9. Продолжение

б — граница склона на глубине 100 м



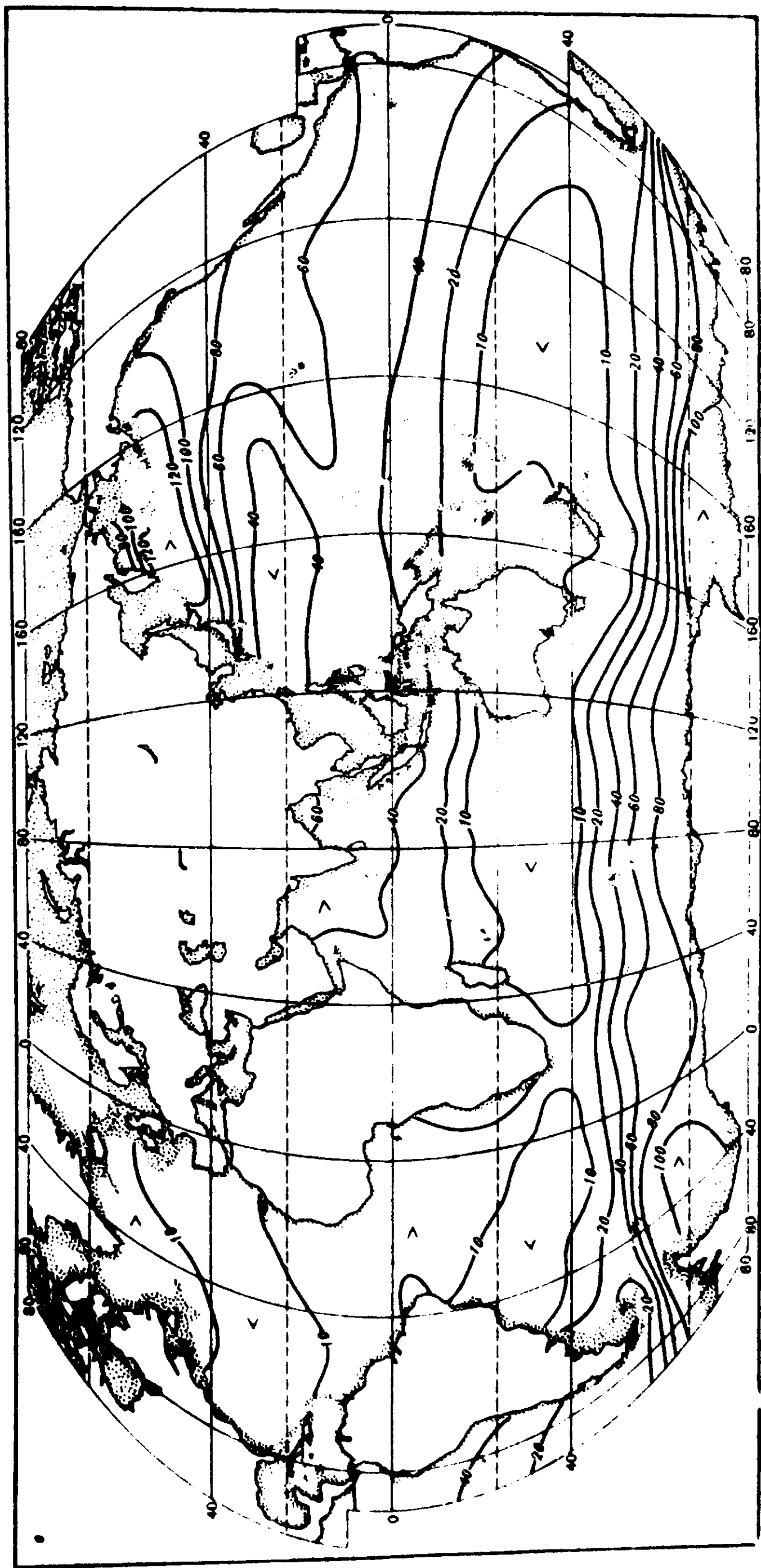


Рис. 7.9. Продолжено

• — глубина 500 м

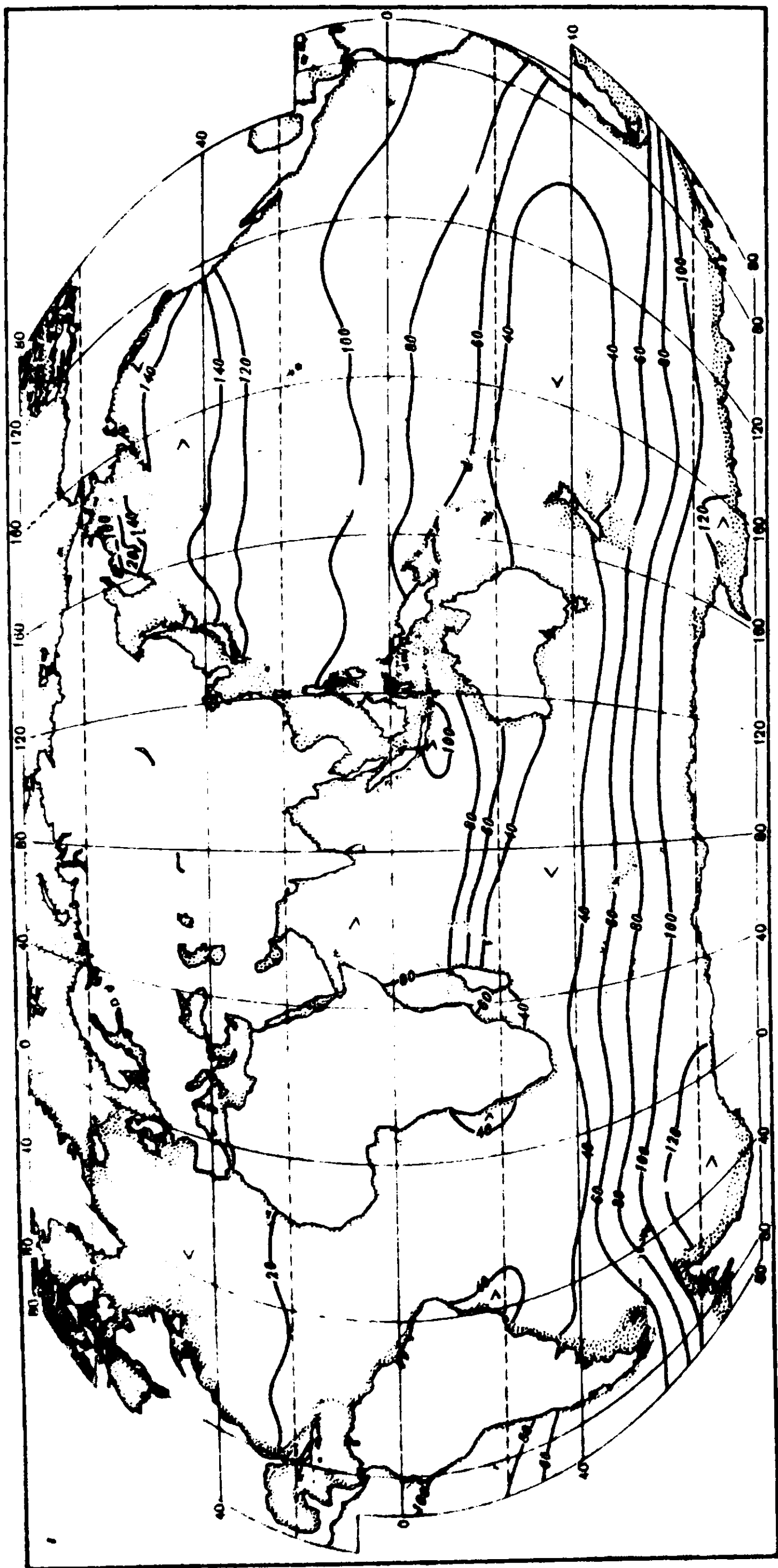


Рис. 7.9. Продолжение  
 — изобаты на глубине 1000 м

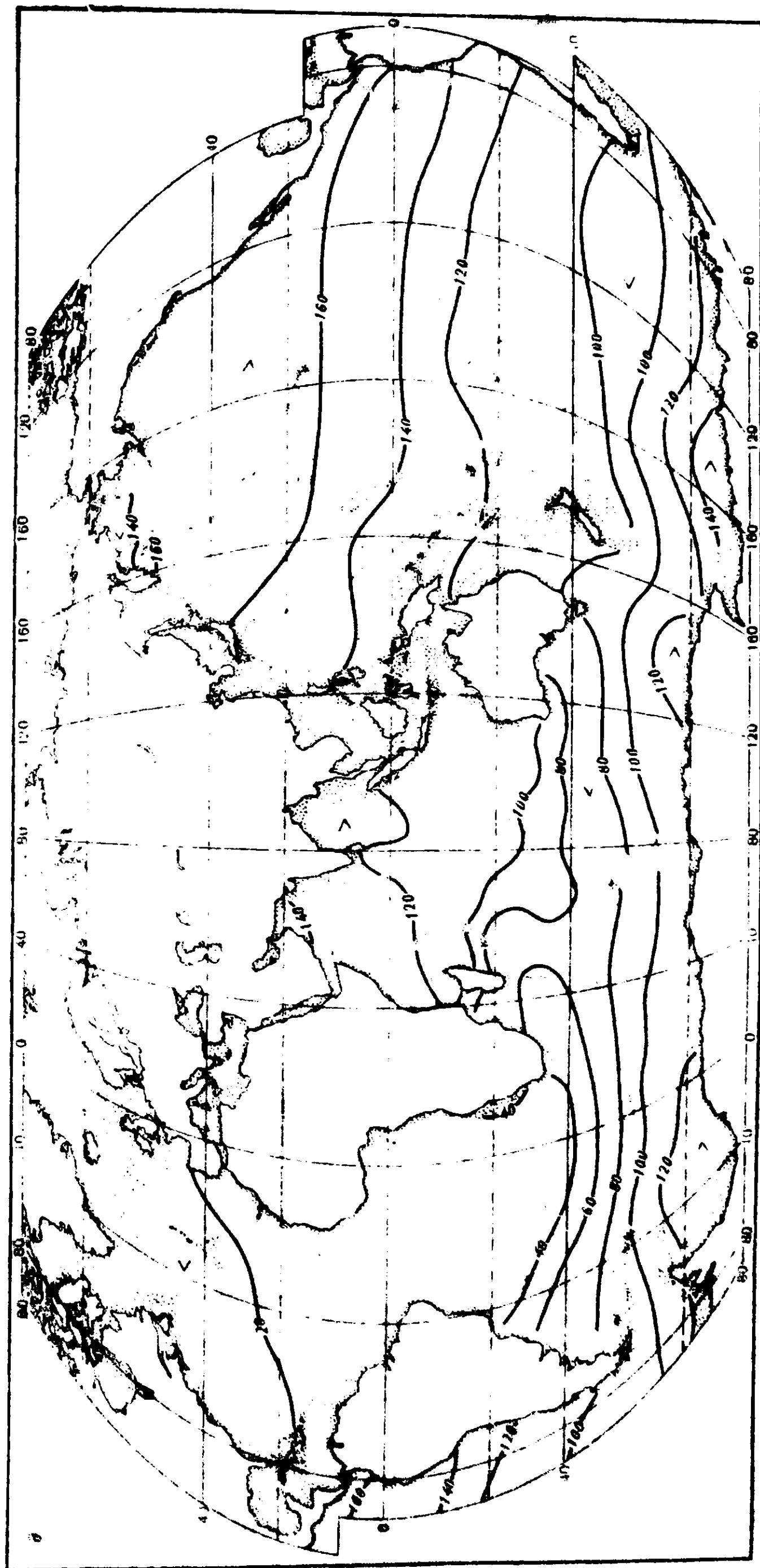


Рис. 7.9. Продолжение  
 0 — Кривая глубины на глубине 2000 м

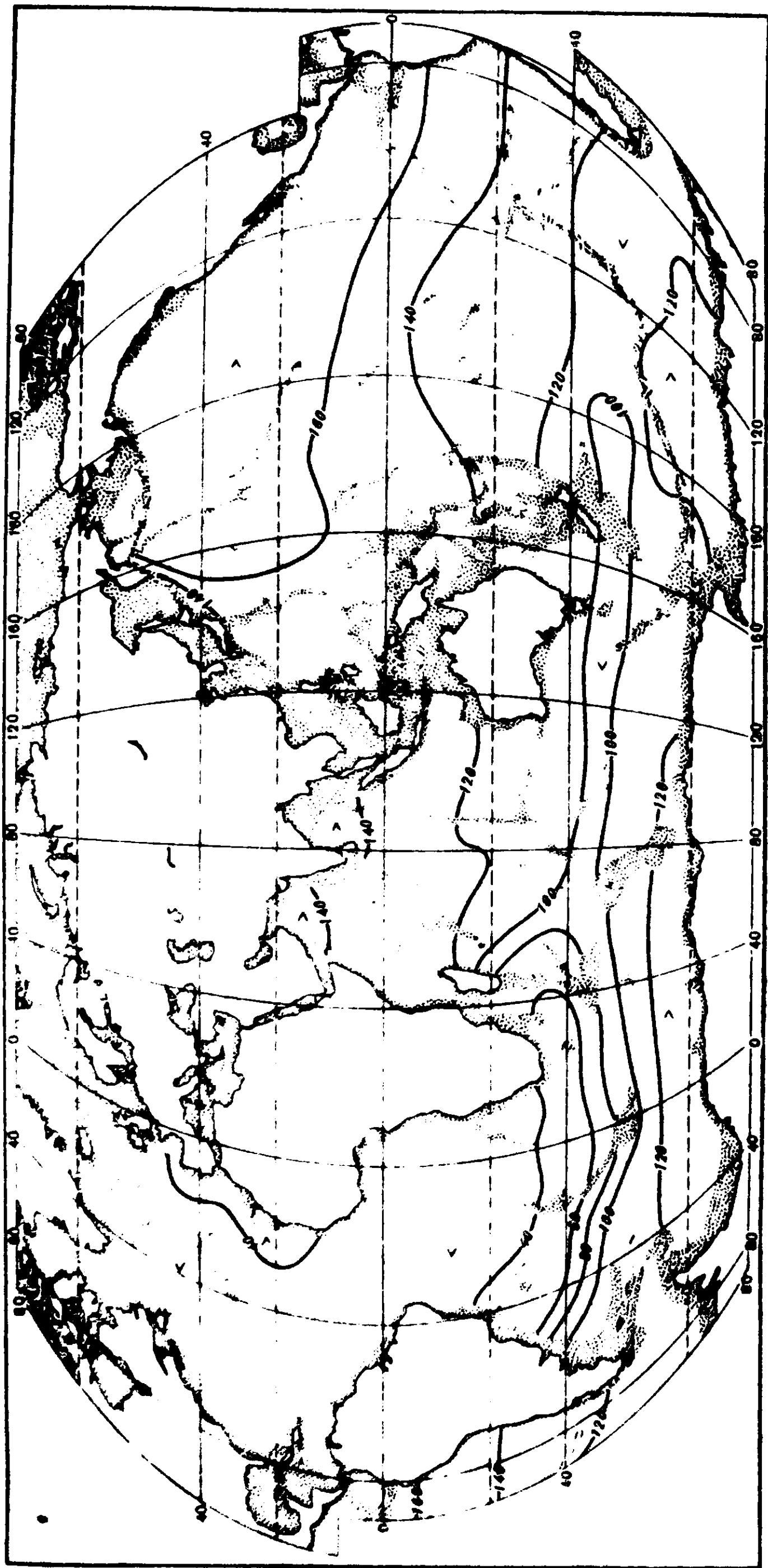


Рис. 7.9. Продолжение

$\sigma$  — прогибислота на глубине 3000 м

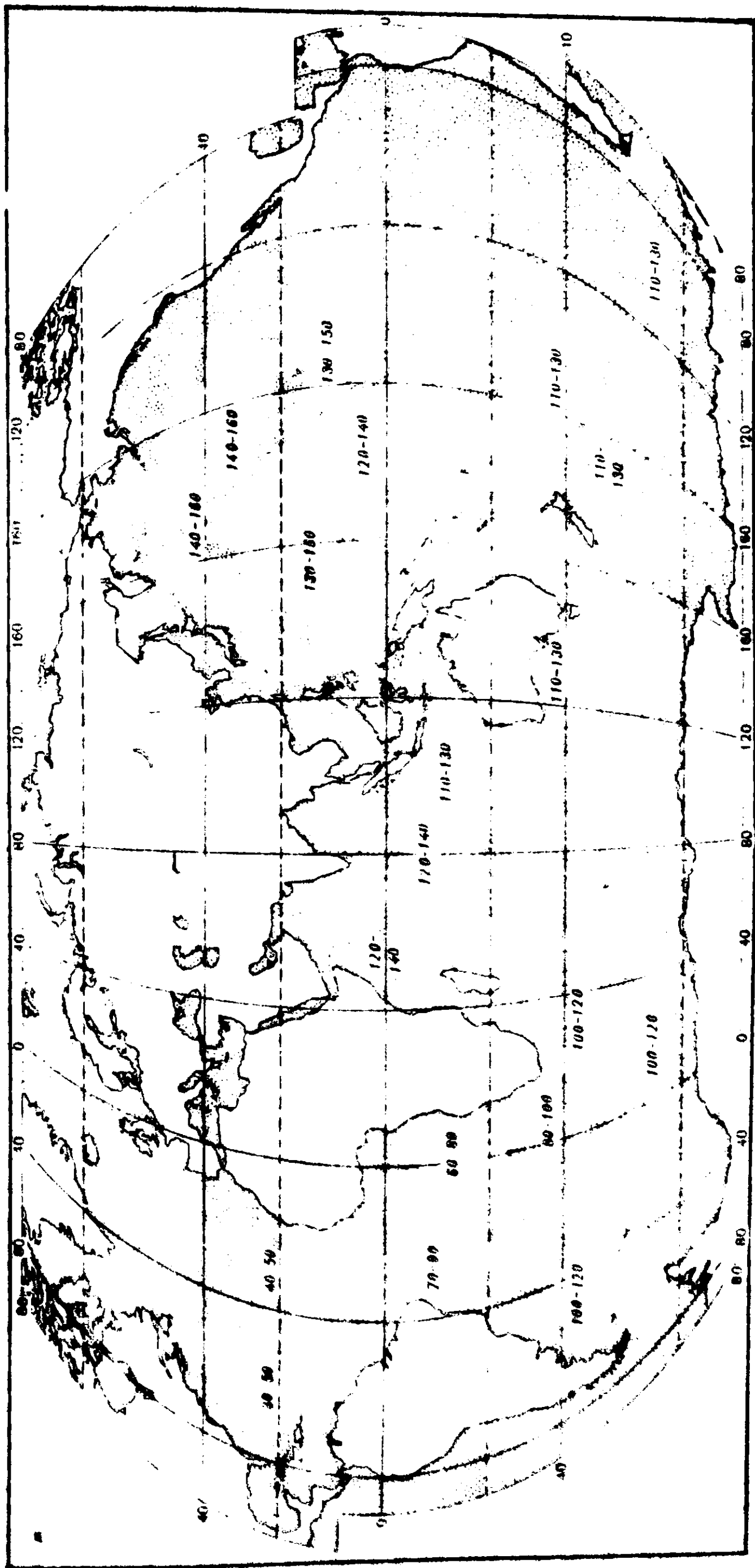


Рис. 7.9. Омоношение  
м — глубина 5000 м

Тихого океана. Глубже 1000 м атлантические воды в тропической области имеют только им присущие черты — весьма малое содержание биогенных элементов. В чем причина различий и сходства между океанами в содержании биогенных элементов? Конечно, не в величине поступления биогенных элементов с материковым стоком и не в «старении» вод, а в различиях и сходстве географических, климатических, физических, биологических и геологических условий.

Относительный вклад поступления биогенных элементов с материковым стоком максимален для Северного Ледовитого и Атлантического океанов (где средние концентрации биогенных элементов существенно меньше, чем в Тихом и Индийском океанах), в то время как в Тихом и Индийском океанах относительное поступление биогенных элементов с материковым стоком минимально (Алекин, 1974), а средние их концентрации в воде этих океанов максимальны.

Классический пример сходства географических, климатических, физических, биологических и геологических условий в субантарктическом и антарктическом районах Атлантического, Индийского и Тихого океанов очевиден и не требует пояснений, поэтому и концентрации нитратов, фосфатов, кремниевой кислоты в атлантическом, индийском и тихоокеанском секторах субантарктического и антарктического районов практически одинаковы на одних и тех же горизонтах в одних и тех же широтных зонах (см. рис. 3.8, 3.9 и 7.3—7.9).

Восточные части тропической области Атлантического и Тихого океанов сходны по географическим, климатическим и физическим условиям, поэтому они сходны и по химическим, и продукционным параметрам. Здесь располагаются максимальные для каждого из океанов концентрации биогенных элементов под единицей площади. Это отчетливо видно на указанных выше рисунках.

Для понимания причин различий в содержании биогенных элементов между отдельными частями Мирового океана необходимо знать, что способствует их накоплению в слое аккумуляции, а что ведет к его обеднению. Накоплению способствуют: большая биологическая продуктивность, резкая стратификация вод, система циклонической циркуляции вод, значительный водообмен с районами, в которых содержание биогенных элементов велико. К обеднению слоя аккумуляции биогенными элементами ведут малая биологическая продуктивность поверхностного слоя, слабая стратификация вод, антициклоническая система их циркуляции, широкий водообмен с районами, где количество биогенных элементов мало, при отсутствии или малом водообмене с районами, в которых имеются большие концентрации биогенных элементов. В арктическом, а также в субарктическом и северном субтропическом районах Атлантического океана есть все перечисленные условия, приводящие к их обеднению биогенными элементами. Они характерны и для Средиземного моря, также обедненного этими элементами.

В северной части Тихого и Индийского океанов, в восточных частях экваториально-тропической области Тихого и Атлантического океанов сосредоточены очаги накопления максимальных концентраций в силу указанных выше благоприятных для этого условий.

Антарктическая зона трех океанов по своим географическим, климатическим и частично физическим условиям могла бы быть аналогична арктической зоне, но из-за широкого меридионального водообмена с очагами максимальных концентраций биогенных элементов в Тихом, Индийском и Атлантическом океанах она коренным образом отличается по их содержанию от арктического района.

Предположение о накоплении биогенных элементов при одновременном уменьшении концентрации кислорода в Тихом океане по мере распростра-

нения в северном направлении придонных антарктических вод и их «старения», которое высказывалось многими исследователями, вызывает возражения. Придонные антарктические воды распространяются на север не только в Тихом, но и в Индийском и Атлантическом океанах. Но в Атлантическом океане придонные антарктические воды по мере движения на север и «старения» обогащаются кислородом и обедняются биогенными элементами. Отсюда ясно видно, что причина рассматриваемого явления заключается не только в «старении» вод. Аналогичный вопрос возникает в отношении глубинных вод Тихого океана. Если полагать, что самые «старые» воды находятся в его северной части, то почему «старые» северотихоокеанские глубинные воды по мере своего движения к югу и еще большего «старения» обогащаются кислородом и обедняются биогенными элементами? Подобный вопрос можно было поставить и по поводу глубинных севериндийских вод. К обсуждению этой проблемы мы вернемся в разделе 7.6.

#### 7.4. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В АТЛАНТИЧЕСКОМ ОКЕАНЕ

О закономерностях распределения нитратов можно судить по рис. 7.3, 7.4 и 7.7. В Атлантическом океане в слое фотосинтеза в вегетационный период в антарктическом и субантарктическом районах, а также в районах западно-африканских апвеллингов нитраты составляют 30—70% от общего количества связанного азота. В зимний период в умеренных и полярных широтах их доля в слое фотосинтеза повышается до 80—90%. Во всех других районах Атлантики на нитраты в слое фотосинтеза приходится всего единицы процентов от связанного азота. Последний находится преимущественно в органической форме (90—95% в растворенном состоянии и 5—10% в составе взвеси) и частично в виде аммонийного и нитритного азота (см. табл. 7.11). Таблица показывает, что минимальные концентрации всех форм связанного азота свойственны олиготрофным районам, а максимальные — эвтрофным. Наибольшие концентрации органического азота приурочены к слою фотосинтеза и вообще к поверхностному слою вод. С глубиной содержание органического азота уменьшается по мере окисления органического вещества (Лукашев, 1973а, б, 1977).

Содержание аммонийного азота также максимально в поверхностном слое и его тем больше, чем более продуктивен район. Для аммонийного азота в тропической области Атлантики, в районах с высокой продукцией характерен подповерхностный максимум на глубинах преимущественно 100—150 м, т. е. в слое максимального вертикального градиента плотности. Он совпадает по глубине с промежуточным максимумом нитритного азота. Происхождение их одинаково — на этих глубинах наблюдается максимум биомассы зоопланктона и других животных, их метаболитов и детрита. Разложение и окисление органического вещества приводят к образованию подповерхностных максимумов аммонийного и нитритного азота.

В Атлантическом океане есть три очага формирования больших концентраций нитратного азота: антарктический и субантарктический районы, восточная часть южнотропического района и восточная часть северно-тропического района. Имеются также три очага малых концентраций нитратов — субарктический, северный субтропический и южный субтропический, которые прослеживаются до глубин 2000—2500 м. На больших глубинах (см. рис. 7.7, а и и) от них сохраняются всего два очага: очаг низких концентраций — в субарктическом и северном субтропическом районах — и очаг высоких концентраций — в антарктическом и субантарктическом районах. Перераспределение нитратов между этими очагами их больших и малых концентраций в результате горизонтального и вертикального переноса вод и создает ту за-



кономерную среднюю картину распределения нитратов в Атлантическом океане, которая показана на приводимых рисунках.

Естественно, что на этом среднем фоне проявляется мелкомасштабная, суточная, синоптическая, сезонная и многолетняя изменчивость в распределении нитратов, аммонийного, нитритного и органического азота. При отборе проб воды батометрами через 5 м на кривой распределения любого биогенного элемента, в том числе и нитратов, заметна микромасштабная неоднородность (микроструктура) в этом распределении (см. раздел 7.7). Но ни микроструктура вод, ни изменчивость с любыми периодами не могут изменить среднюю фоновую картину распределения нитратов, которая была описана выше и представлена на приводимых рисунках.

Усредненная картина распределения фосфора в неорганической растворенной форме в водах Атлантического океана показана на рис. 3.8, 7.5, 7.8 и в табл. 7.13. Распределение органического и неорганического фосфора и отношений их концентраций в районах с максимальной первичной продукцией (апвеллинги у западноафриканских берегов) представлено также в табл. 7.5.

По относительному содержанию органического и неорганического фосфора (в %) в различных слоях Атлантический океан подобен другим океанам. Максимальное содержание органического фосфора находится в слое фотосинтеза, и в зависимости от продуктивности района в вегетационный период оно может достигать 30—70% от валового количества фосфора. Органический фосфор находится преимущественно в растворенном виде. Только в период цветения фитопланктона фосфор во взвеси может составлять 30—50% от всего органического фосфора.

В наиболее продуктивных районах Атлантического океана максимальное содержание органического фосфора в слое фотосинтеза находится в пределах 0,4—0,9 мкг-ат Р/л. Но на большей части океана концентрация органического фосфора в слое фотосинтеза невелика — 0,1—0,5 мкг-ат Р/л (Волостных, 1973). В районах с циклонической циркуляцией вод концентрация органического фосфора уже на глубинах около 500 м становится меньше 0,1 мкг-ат Р/л. В районах с антициклонической циркуляцией содержание Р<sub>орг</sub> около 0,1 мкг-ат Р/л можно встретить на глубинах до 1000 м. Глубже 1000 м концентрация Р<sub>орг</sub> обычно находится в пределах 0,05—0,1 мкг-ат Р/л. В некоторых случаях на больших глубинах можно обнаружить и большие концентрации Р<sub>орг</sub>, совпадающие на глубине с максимумами N<sub>орг</sub> и C<sub>орг</sub>. Это проявление микроструктуры в распределении органического вещества.

Таблица 7.13. Количество фосфатов (мг-ат Р/дм³) в восточной части Атлантического океана в различных слоях

Район	Слой, м				
	0—100	100—1500	1500—3000	3000 — дно	0 — дно
Субарктический	0,6	14	17	1	32,6
Северный субтропический	0,3	15	17	23	55,3
Северный тропический	0,4	25	24	30	79,4
Экваториальный	0,7	30	24	28	82,7
Южный тропический	0,7	30	23	31	84,7
Южный субтропический	0,4	26	23	36	90,4
Субантарктический	0,8	29	32	41	102,8
Антарктический	1,7	33	34	46	114,7

Вертикальное распределение фосфатов (см. рис. 3.8) дано для западной, центральной и восточной частей выделенных девяти химико-океанографических районов, так как между восточными и западными частями океана есть заметная разница в концентрациях фосфатов, особенно в тропической и субтропической областях океанов. Эти различия определяются противоположно направленными течениями в циклонических и антициклонических круговоротах и различиями в величинах биологической продуктивности. Они проявляются в наибольшей степени в Тихом и Атлантическом океанах. Приводимый разрез по фосфатам построен для центрального меридиана океана —  $30^\circ$  з. д. При совместном рассмотрении графиков, разреза и карт видны следующие закономерности в распределении фосфатов.

В поверхностном слое 0—100 м от арктического и субарктического районов в южном направлении содержание фосфатов убывает и становится минимальным в обширной тропической области примерно между  $40^\circ$  с. ш. и  $40^\circ$  ю. ш. и далее возрастает до максимальных значений в антарктическом районе. Причем в восточной части северотропического и южнотропического районов при повороте на запад пассатных течений образуются мощные постоянные апвеллинги, поставляющие биогенные элементы в слой фотосинтеза. Здесь создаются благоприятные условия для максимальной биологической продуктивности. Эти районы — мощные очаги образования максимальных концентраций биогенных элементов, в том числе и фосфатов. На картах 0 и 100 м (см. рис. 7.8, а и б) эти очаги существуют раздельно, но в слое 200—1000 м и более они объединяются в широкую экваториально-тропическую зону больших концентраций фосфатов (более  $2,0 \text{ мкг-ат Р/л}$  на глубине 500 м (см. рис. 7.8, в)). Максимум фосфатов (см. рис. 7.8, е) в субтропическом и в северном субтропическом районах находится в пределах от 0,9 до  $1,5 \text{ мкг-ат Р/л}$  и располагается на глубинах 700—900 м (см. рис. 7.8, ж).

Во всех районах к югу от  $20^\circ$  с. ш. максимум фосфатов имеет величину  $2,1\text{—}2,5 \text{ мкг-ат Р/л}$ , а в двух районах — районе пролива Дрейка из-за поступления тихоокеанских вод и в восточной части южнотропического района — превышает эти величины (более  $2,5 \text{ мкг-ат Р/л}$ ). На рис. 7.8, ж отчетливо проявляется связь положения максимума фосфатов с системами циркуляции вод. В циклонических круговоротах (антарктический район и южный тропический район) максимум фосфатов находится на глубинах  $<400$  и  $<600$  м соответственно. В антициклонических круговоротах — в северном субтропическом и южном субтропическом — максимум фосфатов находится наиболее глубоко, соответственно  $>800$  и  $>1400$  м.

В глубинной структурной зоне, на глубине 2000 и 3000 м (см. рис. 7.8, д и з), вся северная часть океана и область на  $20\text{—}30^\circ$  к югу от экватора имеют концентрацию фосфатов  $1,3\text{—}1,5 \text{ мкг-ат Р/л}$  и только в субантарктической и антарктической —  $2,0\text{—}2,3 \text{ мкг-ат Р/л}$ . В придонной структурной зоне (см. рис. 7.8, и) концентрации фосфатов такие же, как и в глубинной.

В распределении нитратов и фосфатов по площади Атлантического океана есть черты сходства (они прослеживаются также в Индийском и Тихом океанах). Из сопоставления карт распределения нитратов и фосфатов на одинаковых глубинах (см. рис. 7.7 и 7.8) отчетливо видно, что положение областей минимальных и максимальных концентраций этих соединений одинаково. Эта закономерность обусловлена тем, что круговорот соединений азота и фосфора в воде океана определяется одними и теми же биохимическими процессами.

В таблице 7.13 даны количества фосфатов под единицей площади в восточной части выделенных районов. Из таблицы следует, что: 1) главный поставщик фосфатов для Атлантического океана — это антарктический район, 2) в слоях 0—100 и 100—1500 м минимальные количества фосфатов находятся в субарктическом, северном субтропическом и южном субтропическом

районах; 3) в этих же слоях южный тропический и экваториальный районы являются вторым очагом больших концентраций фосфатов.

Кремний в океанской воде находится главным образом (более чем на 95%) в виде растворенных мета- и поликремневой кислот. Во взвеси кремний присутствует в виде аморфного кремнезема органического происхождения (до 2—3%) и в кристаллической форме (кварц, до 1%).

Если извлечение кремния из воды фитопланктоном при фотосинтезе идет в определенных соотношениях с углеродом, азотом и фосфором (см. раздел 7.1), то высвобождение его при растворении створок диатомей и скелетов радиолярий не соответствует этим соотношениям и идет не в верхнем 200-метровом слое (как высвобождение азота и фосфора), а во всей водной толще, причем главным образом глубже 200 м, после того как разрушатся органические покровы створок (Богоявленский, 1966). Поэтому вертикальное распределение кремниевой кислоты несколько отличается от вертикального распределения нитратов и фосфатов.

Вертикальное распределение растворенного кремния в Атлантическом океане показано на рис. 3.9 и 7.6, а распределение по площади — на рис. 7.9. Наиболее простое вертикальное распределение кремниевой кислоты наблюдается в трех районах — арктическом, субарктическом и северном субтропическом. Это монотонное возрастание концентрации с глубиной с минимумом в поверхностном слое (3—7  $\text{мкг-ат Si/l}$ ) и максимумом у дна (8—12  $\text{мкг-ат Si/l}$  в двух первых районах и 20—30  $\text{мкг-ат Si/l}$  в третьем). В северном субтропическом районе на глубинах от 1000—1200 до 1400—1700 м, где присутствует примесь средиземноморских вод, существует промежуточный минимум кремниевой кислоты (на 2—4  $\text{мкг-ат Si/l}$  меньше, чем в выше- и нижележащих водах). Этот минимум кремниевой кислоты совпадает с минимумом нитратов и фосфатов, а также с максимумом солености и щелочности (точнее — щелочно-хлорного отношения). Он имеет средиземноморское происхождение и обнаруживается на глубинах 1500—2000 м в северном тропическом, экваториальном, южном тропическом и субтропическом районах. Поэтому на кривых вертикального распределения кремниевой кислоты в этих четырех районах глубже поверхностного слоя идет нарастание ее содержания до максимума 20—40  $\text{мкг-ат/l}$  на глубинах 700—1000 м, а затем понижение до указанного выше минимума. С глубин 2000—2500 м до дна в этих четырех районах идет почти линейное возрастание концентрации кремниевой кислоты. В северном тропическом и экваториальном районах содержание кремниевой кислоты у дна (см. рис. 7.9, ж) возрастает до 30—50, в южном тропическом — до 60—70, в южном субтропическом — до 80—90, в субантарктическом и антарктическом — до 100—120  $\text{мкг-ат Si/l}$ .

Атлантический океан, в особенности его северная часть, обеднен кремниевой кислотой (см. рис. 7.9). В этом проявляется влияние водообмена Атлантического океана с Северным Ледовитым, который имеет наименьшие запасы кремниевой кислоты под единицей площади.

Главный очаг больших концентраций кремниевой кислоты в Атлантическом океане на всех глубинах находится в его южной части, в области широкого водообмена с Тихим и Индийским океанами, в которых количество кремниевой кислоты в несколько раз больше, чем в Атлантическом океане (к северу от 35—40° ю. ш.)

В поверхностном слое (рис. 7.9, а, б) от северной границы Атлантического океана почти до антарктической конвергенции содержание кремниевой кислоты меньше 10  $\text{мкг-ат Si/l}$ . Только в районах влияния материкового стока (на поверхности океана) и в зонах апвеллингов концентрация кремниевой кислоты в рассматриваемом слое превышает 10  $\text{мкг-ат Si/l}$ . На глубинах 2000, 3000 и 5000 м (рис. 7.9, д — ж) источником больших концентраций кремниевой кислоты ( $> 100 \text{ мкг-ат Si/l}$ ) для западной части Южной Атлантики являются глубинные и придонные воды из Тихого океана, для восточной части — из Индийского океана, а в антарктическом районе — из моря Уэдделла.

### 7.5. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ИНДИЙСКОМ ОКЕАНЕ

Северная часть Индийского океана коренным образом отличается от северной части Атлантического океана по географическому положению, климатическим, физическим и биологическим условиям. Она расположена в северных субтропиках с ярко выраженным муссонным климатом, и для нее характерна очень резкая стратификация вод, способствующая разделению вод на слой фотосинтеза с малым содержанием биогенных элементов и слой их аккумуляции. Смена направления течений в связи со сменой муссонов, стоящие явления и условия циркуляции вод способствуют поступлению биогенных элементов в слой фотосинтеза, что ведет к бурному развитию фитопланктона в районах апвеллингов (Сомалийский, Оманский), в зонах дивергенций и в прибрежных районах на границе шельфа и материкового склона при сгонах поверхностных вод (Иваненков, 1976, 1977 г.) В самых северных частях Аравийского моря и Бенгальского залива к указанным факторам добавляется мощный речной сток, приносящий большое количество биогенных элементов в самую верхнюю часть слоя фотосинтеза, что также увеличивает первичную продукцию в приустьевых районах.

Западная часть северного субтропического района Индийского океана (Аравийское море) — это район, где формируются североиндийские (аравийские) поверхностные, промежуточные, глубинные и придонные водные массы. В этом есть некоторое сходство с северной частью Атлантического океана, где формируются североатлантические водные массы. Но североиндийские промежуточные, глубинные и придонные воды — это не только высоко-солёные, но и теплые, а главное — это воды с малым содержанием кислорода и максимальной для Индийского океана концентрацией нитратов, фосфатов, кремниевой кислоты и двуокиси углерода. По сравнению с ними глубинные и придонные воды антарктического района имеют меньшее содержание биогенных элементов. Еще меньше их содержание в поступающих с запада глубинных водах североатлантического происхождения (Иваненков, Губин, 1960).

Для понимания закономерностей распределения биогенных элементов в Индийском океане большое значение имеет широкий водообмен и обмен биогенными элементами к югу от 35° ю. ш., т. е. на протяжении 30 по меридиану (более 3300 км). Как было показано ранее (Иваненков, Гусарова, 1973; Бруевич, 1978, с. 330), обмен кремниевой кислотой и фосфатами между Индийским и соседними океанами превосходит извлечение кремния при фотосинтезе в 2,4 раза и фосфора — в 1,6 раза. Поэтому к югу от 35° ю. ш. изолинии средних концентраций биогенных элементов вытянуты вдоль линий тока (переноса) вод.

Основные закономерности распределения нитратов, фосфатов и кремниевой кислоты показаны на рис. 3.8, 3.9, 7.3—7.9. В поверхностном слое минимальные концентрации нитратов, фосфатов и кремниевой кислоты находятся в южном тропическом и субтропическом районах. Несколько большее содержание их присуще северному субтропическому и тропическому районам, причины этого были отмечены выше. Максимальные концентрации нитратов, фосфатов и кремниевой кислоты в поверхностном слое приурочены к антарктическому району, конкретные значения концентрации видны на указанных выше рисунках.

Главные черты распределения нитратов, фосфатов и кремниевой кислоты в промежуточном слое состоят в следующем: максимальные концентрации их (нитратов — более 40  $\text{мкг-ат N/л}$ , фосфатов — 2,5–3,0  $\text{мкг-ат P/л}$ ) приурочены к Аравийскому морю и Бенгальскому заливу. Максимальные концентрации кремниевой кислоты в этих районах достигаются на глубинах 3000–4000 м — до 140–150  $\text{мкг-ат Si/л}$ . Наименьшие значения концентрации нитратов и фосфатов в промежуточном слое находятся в южном субтропическом

районе. В этом проявляются черты сходства всех трех океанов. На рис. 7.7, в, г, 7.8, в, г видно, что помимо местных условий (антициклоническая циркуляция вод с их нисходящим движением), источником пониженных концентраций нитратов, фосфатов и кремнекислоты является также адвекция с запада атлантических вод. В антарктическом районе на промежуточных глубинах (см. рис. 7.7, в, г, 7.8, в, г) содержание нитратов и фосфатов заметно меньше, чем в Аравийском море и Бенгальском заливе.

В глубинной структурной зоне (см. рис. 7.7, д—з, 7.8, д—з и 7.9, д, е) область максимальных концентраций нитратов, фосфатов и кремнекислоты захватывает три северных района — северный субтропический, северный тропический и экваториальный. Содержание нитратов в них 38—43  $\text{мкг-ат N/л}$ , фосфатов — 2,5—2,8  $\text{мкг-ат P/л}$  и кремнекислоты — 120—145  $\text{мкг-ат Si/л}$ . Минимальные концентрации нитратов, фосфатов и кремнекислоты располагаются в южной субтропической зоне и, помимо местного, имеют и адвективное (атлантическое) происхождение. В глубинных водах антарктического района располагается второй максимум нитратов, фосфатов и кремнекислоты, но он по своей величине на 5—10  $\text{мкг-ат N/л}$ , 0,2—0,7  $\text{мкг-ат P/л}$  и 20—30  $\text{мкг-ат Si/л}$  меньше, чем в северной части океана.

В придонной структурной зоне различия в концентрациях биогенных элементов не так резки, как в вышележащих слоях, но они проявляются довольно отчетливо. Максимальное содержание всех биогенных элементов наблюдается в северной части океана, в районе формирования придонных североиндийских вод, а минимальное — в южной части, в районе образования придонных антарктических вод. По нитратам эти различия в среднем составляют 6  $\text{мкг-ат N/л}$  (от 38 на севере до 32  $\text{мкг-ат N/л}$  на юге океана); по фосфатам — 0,4  $\text{мкг-ат P/л}$  (2,6 и 2,1  $\text{мкг-ат P/л}$ ); по кремнекислоте — 25  $\text{мкг-ат Si/л}$  (135 и 110  $\text{мкг-ат Si/л}$ ).

#### 7.6. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ТИХОМ ОКЕАНЕ\*

В поверхностной и промежуточной структурных зонах Тихого океана существуют три области с высокими концентрациями нитратов, фосфатов и кремнекислоты (субарктический район, экваториально-тропическая зона и антарктический район) и две области низких концентраций (северный и южный субтропические районы) (см. рис. 3.8, 3.9, 7.3—7.9).

Области низких концентраций — это антициклонические круговороты с нисходящим движением поверхностных вод, обедненных биогенными элементами, где даже в зоне их аккумуляции до глубин 200—300 м концентрация нитратов находится в пределах 0,2—2  $\text{мкг-ат N/л}$ , фосфатов — 0,1—0,3  $\text{мкг-ат P/л}$  и кремнекислоты — 2—5  $\text{мкг-ат Si/л}$ . Вертикальный водообмен слоя фотосинтеза с подстилающим слоем при таком распределении биогенных элементов не может обогатить ими продукционный слой. Поэтому области северных и южных субтропических антициклонических круговоротов — это олиготрофные районы не только в Тихом, но и в Индийском и Атлантическом океанах.

\* Исследования химии биогенных элементов в водах Тихого океана связаны с именем профессора С. В. Бруевича, под руководством которого была создана коллективная монография «Химия Тихого океана» (1966) с комплектом карт распределения фосфатов (В. В. Сапожников) и кремнекислоты (А. Н. Гусарова) на десяти горизонтах для всего Тихого океана. В дальнейшем были построены карты и по нитратам (Соколова, Сапожников, 1978). Закономерности распределения биогенных элементов в водах Тихого океана достаточно подробно изложены во многих работах (Сметанин, 1962; Сапожников, 1974, 1975; Гусарова, 1966; Копнов, 1966; Сапожников, Мокиевская, 1966; Гусарова, Копнов, Сапожников, 1966; Сапожников, Чернякова, 1967; Богоявленский, Шишкина, 1971; Deacon, 1937; Sverdrup et al., 1942; Reid, 1962; Sagi, 1969, 1970, 1977).



Повышение концентрации биогенных элементов в этих районах глубже 300—400 м происходит не за счет разложения и окисления органического вещества местного происхождения — оно окисляется в слое фотосинтеза на 95 % (Иваненков и др., 1972), а за счет адвекции из окружающих районов.

Перечисленные выше районы с высокой концентрацией биогенных элементов — это районы циклонических круговоротов, охватывающих не только поверхностную и промежуточную структурные зоны, но и глубинную, а в субарктическом районе Тихого океана — и придонную (Степанов, 1974). В этих районах фитопланктон не испытывает недостатка в биогенных элементах, поэтому они являются высокопродуктивными в вегетационный период. Фотосинтез могут ограничивать недостаток света зимой в полярных районах, интенсивное вертикальное перемешивание, переносящее фитопланктон из верхних освещенных горизонтов на значительную глубину, а также ледовый покров в Антарктике.

Таблица 7.14. Количество нитратов, фосфатов и кремниевой кислоты (г-ат/м³) в восточной части субарктического, южного тропического и антарктического районов

Слой, м	Восточная часть субарктического района			Восточная часть южного тропического района			Восточная часть антарктического района		
	N	P	Si	N	P	Si	N	P	Si
0—100	2,0	0,2	5	1,0	0,1	2	2,7	0,22	6
100—200	3,0	0,3	6	2,6	0,2	3	3,2	0,23	7
200—500	12,6	0,98	30	10,5	0,8	12	9,6	0,7	20
500—1000	22,0	1,6	60	23,0	1,6	40	16,0	1,2	40
1000—2000	44,0	3,2	140	42,0	3,0	120	32,0	2,3	100
2000—4000	75,0	5,2	260	75,0	5,0	220	64,0	4,7	210
0—2000	83,6	6,28	241	79,1	5,7	177	63,5	4,65	173
0—4000	158,6	11,46	501	154,1	10,7	397	127,5	9,35	383

В упомянутых трех районах больших концентраций биогенных элементов значения их неодинаковы. Средние значения концентраций под единицей площади в восточной части субарктического, южного тропического и антарктического районов показаны в табл. 7.14. Как видно из таблицы, в слое фотосинтеза наибольшие концентрации биогенных элементов находятся в антарктическом, а наименьшие — в южном тропическом районе. Но в других слоях наибольшие концентрации биогенных элементов находятся в субарктическом районе, наименьшие — в антарктическом.

На глубине максимумов нитратов и фосфатов (и соответственно на глубине основного минимума кислорода) отражается интенсивность нисходящего движения вод во внутренних частях антициклонических круговоротов. Мощность (по глубине) северного субтропического круговорота почти в два раза меньше южного (~1200 и ~2400 м соответственно). Уже на глубине ~1500 м область пониженных концентраций нитратов, фосфатов и кремниевой кислоты в северном субтропическом районе исчезает. Это ведет к тому, что субарктическая и экваториально-тропическая зоны больших концентраций биогенных элементов сливаются воедино. Распределение нитратов, фосфатов и кремниевой кислоты на глубине 2000 м (см. рис. 7.7, д, 7.8, д, 7.9, д) показывает, что во всей северной половине Тихого океана концентрация нитратов более 40 мкг-ат N/л, фосфатов — более 2,7 мкг-ат P/л, кремниевой кислоты —

более 140  $\text{мкг-ат Si/л}$ . Только в южной субтропической зоне на глубине 2000 м отмечаются пониженные концентрации биогенных элементов: нитратов — менее 33  $\text{мкг-ат N/л}$ , фосфатов — менее 2,3  $\text{мкг-ат P/л}$ , кремнекислоты — менее 100  $\text{мкг-ат Si/л}$ .

В глубинной и придонной структурных зонах различия в содержании биогенных элементов между отдельными частями Тихого океана (так же как и в других океанах) уменьшаются по сравнению с поверхностной и промежуточной зонами. Например, в придонной структурной зоне эти различия между субарктическим и антарктическим районами составляют по нитратам 4—5  $\text{мкг-ат N/л}$ , по фосфатам — 0,3—0,4  $\text{мкг-ат P/л}$ , по кремнекислоте 20—30  $\text{мкг-ат Si/л}$ , в то время как по кислороду — 150—160  $\text{мкг-ат/л}$ . Эти различия поддерживаются системой глубинной и придонной циркуляции вод Тихого океана.

Согласно А. М. Муромцеву (1958), В. А. Буркову (1972), В. Н. Степанову (1974), Х. Свердрупу и др. (Sverdrup et al., 1942), В. Вустеру и Г. Волкману (Wooster, Volkmann, 1960), в нижней части глубинной структурной зоны и в придонной структурной зоне меридиональная составляющая течений преобладает над зональной, и движение вод антарктического происхождения направлено на север.

Естественно, что по мере движения в северном направлении эти воды перемешиваются с вышележащими водами глубинной структурной зоны, распространяющимися в южном направлении. В результате этого перемешивания воды антарктического происхождения несколько обогащаются биогенными элементами и обедняются кислородом, а воды нижней части глубинной структурной зоны, наоборот, несколько обогащаются кислородом и обедняются биогенными элементами. Следствия этого процесса отражены на графиках вертикального распределения растворенного кислорода и биогенных элементов (см. рис. 3.7—3.9, 7.3). На рисунках отчетливо видно, что от южного субтропического района к субарктическому району содержание кислорода ко дну растет, а нитратов, фосфатов и кремнекислоты уменьшается.

В. Вустер и Г. Волкман (Wooster, Volkmann, 1960) выдвинули предположение, что глубинные и придонные воды антарктического происхождения в северо-восточной части Тихого океана (Аляскинский залив) — самые «старые», «древние», т. е. имеют наибольший «возраст». Это представление вошло в литературу и используется многими авторами. Предполагается, что при «старении» глубинных и придонных вод в них в результате биохимических процессов окисления органического вещества происходит уменьшение содержания кислорода и увеличение концентраций нитратов, фосфатов и кремнекислоты (Гусарова, Концов, Сапожников, 1966; Сапожников, Чернякова, 1967). Если «старение» происходит только за счет указанных биохимических процессов, то изменение концентраций растворенного кислорода, нитратов и фосфатов в придонной антарктической воде на пути из антарктического района в субарктический (6600 миль) должно происходить соответственно стехиометрическим отношениям, т. е.  $\Delta O : \Delta N \simeq 21$ ;  $\Delta O : \Delta P \simeq 280$  и  $\Delta N : \Delta P \simeq 14$ . Из приведенных выше значений различий концентраций кислорода, нитратов и фосфатов в придонной воде между антарктическим и субарктическим районами (150—160, 4—5 и 0,3—0,4  $\text{мкг-ат/л}$  соответственно) эти отношения равны:  $\Delta O : \Delta N \simeq 30$ ;  $\Delta O : \Delta P \simeq 500$ ;  $\Delta N : \Delta P \simeq 17$ , т. е. заметно выше стехиометрических.

В. А. Бурков (1972) приводит в качестве средней скорости меридиональной составляющей переноса придонных вод антарктического происхождения в Тихом океане значение 1,3  $\text{см/сек}$ , что равно 410  $\text{км/год}$ . Если бы придонные воды двигались на север с такой скоростью строго по меридиану, они пришли бы на Антарктику в субарктический район за 30 лет. Концентрация кислорода в них за это время уменьшилась бы всего на 8  $\text{мкг-ат/л}$ , а содержание



нитратов и фосфатов увеличилось бы всего на 0,4 и 0,03  $\text{мкг-ат/л}$  соответственно в результате биохимических процессов окисления органического вещества. Но придонные воды распространяются на север не строго по меридиану, а отклоняются от него, включаются в местные круговороты в котловинах и т. п. Предположим, что их путь в 5 раз длиннее, чем при движении вдоль меридиана, и они его пройдут не за 30, а за 150 лет. Тогда содержание кислорода в них уменьшится на 40  $\text{мкг-ат/л}$ , а концентрация нитратов и фосфатов увеличится на 2 и 0,15  $\text{мкг-ат/л}$ . Если увеличить путь в 10 раз, соответственно изменятся приведенные цифры до 300 лет: 80  $\text{мкг-ат O}_2/\text{л}$ , 4  $\text{мкг-ат N/л}$  и 0,03  $\text{мкг-ат P/л}$ .

При этих предположениях было полностью исключено влияние перемешивания вод между промежуточной и глубинной, между глубинной и придонной структурными зонами, особенно сильное в районах поднятий дна на границах между котловинами. Безусловно, перемешивание вод между этими структурными зонами есть. На это указывает и несоблюдение стехиометричности в отношении  $\Delta\text{O} : \Delta\text{N}$  и  $\Delta\text{O} : \Delta\text{P}$ . Последнее говорит о том, что в изменении этих соотношений, помимо биохимических, участвуют и иные процессы, в частности перемешивание вод. Реальным будет предположение о равенстве вклада двух упомянутых процессов. Тогда исходя из величин изменения концентрации биогенных элементов на пути движения придонных вод из Антарктики в Субарктику можно полагать, что реальная длина пути этих вод примерно в пять раз превосходит кратчайшее расстояние между Антарктикой и Субарктикой. Этот реальный путь они проходят примерно за 150 лет.

#### 7.7. ТОНКАЯ СТРУКТУРА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

С развитием океанологической техники появилась возможность для непрерывных измерений температуры, солености, растворенного кислорода, рН, оптических характеристик, флуоресценции и других показателей. Для биогенных элементов подобной аппаратуры пока нет. Но создано оборудование для прицельного отбора проб воды с дискретностью 1—2 сек (0,5—1 м), т. е. появились условия для исследования тонкой структуры биогенных элементов.

В нашей стране изучение микроструктуры полей температуры и солености в океане началось с середины 1960-х годов, а микроструктуры в распределении планктона и растворенного кислорода — с 1969 г. В 44-м рейсе НИС «Витязь» (Виноградов, 1971) для исследования микрораспределения планктона применялся зонд для измерения люминесценции (багифотометр) и зонд-прозрачномер. В 46-м рейсе НИС «Витязь» (Иваненков, Кизюра, 1969) испытывался кислородный зонд, с помощью которого была обнаружена тонкая структура распределения кислорода в слое 0—150 м. При работах на Полигоне-70 в Атлантическом океане была исследована не только тонкая вертикальная структура температуры, солености и растворенного кислорода, но и их изменчивость во времени. Была обнаружена микропульсация этих показателей с частотой Вильяма—Брента (Федоров, 1976; Иваненков, 1970б, 1973).

В последующих гидрофизических и биологических экспедициях Института океанологии исследование тонкой структуры распределения физических, биологических и химических показателей приняло постоянный характер. Эти исследования систематизированы в работах К. Н. Федорова (1972, 1976), М. Е. Виноградова (1971, 1975, 1978), О. К. Бордовского (1978) и др.

На рисунке 7.10 в обобщенном виде показана тонкая структура распределения неорганического и органического азота и фосфора в сочетании с распределением органического углерода, растворенного кислорода, планктона, взвеси и градиента плотности. Для построения этого рисунка послужили наблюдения в высокопродуктивных районах Гибкого, Атлантического и



Индийского океанов, выполненные в разные годы на НИС «Витязь», «Академик Курчатов» и «Дмитрий Менделеев». Это районы интенсивного подъема вод вблизи Перу и Уолфиш-бея, а также северной части Аравийского моря.

Как видно из рис. 7.10, в верхней части слоя фотосинтеза толщиной 25—30 м из-за ветрового перемешивания вода практически однородна по всем показателям. На глубине 35—45 м появляется верхний скачок плотности из-за понижения температуры при подъеме промежуточных вод, что видно по максимуму вертикального градиента плотности. Над этим максимумом располагается максимум фитопланктона и первичной продукции, что вызывает появление максимумов взвеси, органического углерода, азота и фосфора, максимума аммонийного азота и кислорода.

На глубинах 60—70 м благодаря резкому понижению температуры и повышению солености появляется второй скачок плотности с максимальным вертикальным градиентом плотности. С этим слоем связаны максимум зоопланктона и бактерий, второй максимум органической взвеси, органического углерода, азота и фосфора, верхний максимум нитритов и нитратов, второй максимум аммонийного азота. Концентрация кислорода в этом слое резко понижена.

На глубинах 100—250 м располагаются максимумы плотности из-за адвекции вод повышенной солености. Им соответствуют максимумы зоопланктона и nekтона, органической взвеси, органического углерода, азота, фосфора, аммонийного азота и кислорода. На этих же глубинах при концентрации кислорода 0,2 мл/л и менее идет восстановление нитратов до нитритов, в результате чего образуется промежуточный минимум нитратов и второй максимум нитритов.

На границе между промежуточной и глубинной структурными зонами (~ 1500 м) образуется небольшой максимум вертикального градиента плотности. С ним связаны максимумы взвеси, органического углерода, азота, фосфора и аммонийного азота.

Из рассмотренного примера следует, что вертикальное распределение биогенных элементов изменяется не столь плавно и монотонно, как это представлялось ранее, когда пробы воды отбирались на стандартных горизонтах через большие интервалы по глубине. Оно имеет значительное число максимумов, природа которых связана как с физическими факторами (распределение плотности, стратификация и адвекция вод), так и с биологическими (неравномерное распределение фито- и зоопланктона, их метаболитов и детрита). Максимум планктона и его прижизненных выделений или максимум детрита, связанный со скачком плотности, вызывает появление максимума органического углерода, азота и фосфора. Если максимумы (или минимумы) нитратов и фосфатов имеют адвективное происхождение, они располагаются на одной и той же глубине. Этот вывод справедлив и для органического углерода, азота и фосфора.

Определяющую роль в создании тонкой химической структуры океанских вод играют физические и биологические факторы. Наличие большого числа максимумов и минимумов в распределении химических элементов — это новая закономерность, открытая в последние годы благодаря наблюдениям с малой дискретностью по глубине.

## ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО

Под органическим веществом природных вод понимают совокупность различных форм существования органических веществ: истинно-растворенные (размер частиц  $< 0,001$  мкм), коллоидные ( $0,001—0,1$  мкм) и часть более крупных частиц — взвесь (обычно до  $150—200$  мкм). В водах морей и океанов основная масса органического вещества находится в истинно-растворенном и коллоидном состояниях. Исходя из реальных возможностей выделения и количественного анализа его разделяют на растворенное и взвешенное. Определение термина «растворенное органическое вещество» сводится к проведению границы между этими двумя условно выделяемыми формами его существования в природных водах. Единого мнения по вопросу, где проводить границу между растворенным и взвешенным органическим веществом, нет. Большинство исследователей чаще всего к растворенному органическому веществу относят всю ту его часть, которая проходит через фильтр с порами  $0,45—1$  мкм, а к взвешенному — часть, которая после отделения крупных частиц (обычно больше  $150—200$  мкм) задерживается фильтрами с порами  $0,45—1$  мкм. Вследствие коагуляции (вымывания частиц в поры фильтра) все эти фильтры задерживают некоторую долю частиц меньшего размера, чем диаметр пор.

В состав органического вещества взвеси входят: 1) живые планктонные водоросли, микрзоопланктон, большая часть агрегированного бактериопланктона; 2) остатки тел различных организмов и органическое вещество, заключенное в скелетных образованиях; 3) органическое вещество, соосаженное, сорбированное и агрегированное из раствора.

Таким образом, взвешенное органическое вещество включает живые и неживые составляющие, которые могут находиться в различном соотношении и существенно влиять на состав и свойства взвеси.

### 8.1. ИСТОЧНИКИ ПОСТУПЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА И БИОХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПРОДУЦЕНТОВ И КОНСУМЕНТОВ

Органические соединения морской и океанской воды и взвеси либо были первично созданы фотосинтезирующими растениями в самих бассейнах (автохтонная компонента), либо поступили в водоем с суши (аллохтонное органическое вещество).

Аллохтонное органическое вещество, также когда-то первично созданное в процессе фотосинтеза, проходит сложный и зачастую длительный путь утилизации в трофических цепях, захоронения, консолидации и «соаревания», прежде чем попадает в моря и океаны. Генетически оно связано с фитомассой суши, гумусом почв и органическим веществом ископаемых пород. Поэтому большая часть аллохтонного органического вещества значительно устойчивее к деградации, чем основная масса лабильного автохтонного органического вещества. Несомненный интерес представляют оценки ежегодного вклада различных источников органического вещества в общее его количество в Мировом океане.

Таблица 8.1. Ежегодное образование и поступление органического углерода в Мировой океан (Романкевич, 1977)

Источник C <sub>орг</sub>	C <sub>орг</sub>				Годовая ёмкость источника
	10 <sup>8</sup> т, год	г/м <sup>2</sup> ·год *1	доля от общей суммы, %	содержание в исходном органическом веществе, %	
Фитопланктон, валовая продукция (в скобках — чистая продукция) *1	30 000 (20 000)	83,033 (55,356)	— 94,72	— 31,2	— 110·10 <sup>8</sup> т *2
Фитобентос	112	0,310	0,53	37,5	300·10 <sup>8</sup> т *2
Водный сток рек	212	0,537	1,00	5 мг/л	42 390 км <sup>3</sup>
Сток льда (только Антарктида)	2	0,006	0,01	0,5—1 мг/л	2 310 км <sup>3</sup>
Подземный сток	59,4	0,164	0,28	27 мг/л	2 200 км <sup>3</sup>
Твердый сток рек	392,5	1,086	1,86	2,5	15,70·10 <sup>8</sup> т *3
Золотые выносы	320	0,886	1,52	20,0	1,60·10 <sup>8</sup> т *4
Материал твердого ледового стока	1,5	0,004	<0,01	0,1	1,50·10 <sup>8</sup> т *4
Материал волновой абразии	2,0	0,006	0,01	0,4	0,50·10 <sup>8</sup> т *4
Материал подводных вулканов (без растворенных веществ)	10	0,028	0,05	0,2—0,3	(2+3)·10 <sup>8</sup> т *1
Антропогенные загрязнения	5	0,014	0,02	80	6·10 <sup>8</sup> т
Космогенный материал	<0,004	<0,001	<0,01	0,4	<10·10 <sup>8</sup> т
Общая сумма *5	21 116	58,445	100	—	—
в том числе					
автохтонная часть	20 112	55,67	95,2	—	—
аллохтонная часть	1004	2,78	4,8	—	—

\*1 Валовая первичная продукция океана, по оценкам Е. А. Снопинцева, С. В. Бруевича и В. Н. Иваненкова (см. главу 14), равна 44·10<sup>8</sup> т С, а чистая продукция — 30·10<sup>8</sup> т С. — *Плом. ред.*  
\*2 Площадь Мирового океана принята 361,3 млн. км<sup>2</sup> (Мировой водный баланс, 1974).  
\*3 Сухое зольное вещество (Богоров, 1971).  
\*4 Сухое вещество.  
\*5 Без учета антропогенного вещества.

Расчеты ежегодного поступления аллохтонного органического вещества (табл. 8.1) основаны на новых уточненных данных по поставке в Мировой океан осадочного материала и содержанию в нем C<sub>орг</sub> (Лисицын, 1974; Романкевич, 1977).

8.1.1. Автохтонные источники

Главным продуцентом органического вещества в океане является фитопланктон, и основное значение в создании первичной продукции в океане принадлежит диатомовым водорослям, которые синтезируют более 50% всего органического вещества. Существенное значение имеют также перидиниеи и кокколитины, а в отдельных районах — синезеленые водоросли.

Величина и распределение продукции фитопланктона, зависящие от освещенности, поступления биогенов в трофогенный слой и положения основного пикноклина, являются кардинальными характеристиками продукционно-деструкционного круговорота органического вещества в океане. Исследователи по-разному оценивают продукцию фитопланктона в Мировом океане (в млрд. т C<sub>орг</sub>/год): Г. Райли — 155 (Riley, 1944), Е. Сриман-Нильсен и Е. Йенсен — 12—15 (Steemann-Nielsen, Jensen, 1957). Г. Г. Винберг

(1960) — 35—70, Д. Райтер — 20 (Ryther, 1969), О. И. Кобленц-Мишке и др. (1970) — 25—30.

В настоящее время наиболее представительные оценки ежегодной продукции фитопланктона в Мировом океане получены Д. Райтером — 20 млрд.  $t C_{org}$  (Ryther, 1969) и О. И. Кобленц-Мишке и др. (1970) — 25—30 млрд.  $t C_{org}$  (валовая продукция) и 15—18 млрд.  $t C_{org}$  (чистая продукция)<sup>1</sup>.

Основные черты распределения первичной продукции близки к распределению численности и биомассы планктонных водорослей и определяются условиями минерального питания и количеством доступной световой энергии (Кобленц-Мишке, Ведерников, 1973). В соответствии с зональным распределением тепла на Земле и характером циркуляции вод первичная продукция в океане также распределена зонально. Главной и наиболее резко выраженной ее чертой является циркумконтинентальный характер локализации, проявляющийся в значительном увеличении продукции при переходе от пелагиали к неритическим и прибрежным районам океана.

Особенно крупные массы органического вещества в расчете на единицу площади синтезируются в областях восточных пограничных течений: у западных берегов Южной и Центральной Америки и юго-западной Африки, а также в районах действия муссонных ветров в Аравийском море, в Индонезийских морях и в областях дивергенций течений у берегов Камчатки, Японии, Канады, Гренландии, Бразилии. В этих зонах эффективность утилизации солнечной энергии составляет примерно 0,3%, что на суше имеет место в лесах. Высокий уровень воспроизводства органического вещества фитопланктоном обеспечивает обилие гетеротрофной жизни в этих водах, максимальное содержание взвешенного органического вещества, а также органического углерода в толще донных отложений (Кобленц-Мишке и др., 1970; Романкевич, 1971; Гершанович и др., 1974).

Широтная зональность в продуцировании органического вещества проявляется в существовании трех зон повышенной биопродуктивности (две умеренных гумидных зоны и экваториальная), разделенных тропическими областями общего погружения вод и низкой биопродуктивности. Эти тропические аридные зоны по эффективности утилизации солнечной энергии (0,02%) лишь немногим выше пустынь на суше.

Продуктивность вод большинства внутренних, средиземных и окраинных морей в среднем значительно выше продуктивности вод океанов.

Другим первичным источником органического вещества является фитобентос. В узкой прибрежной полосе (от зоны заплеска до глубин 60—120 м, чаще до 20—40 м) живет около 8000 видов одно- и многоклеточных водорослей, около 100 видов высших цветковых растений (морских трав) и около 15 видов мангров.

По современным данным, фитобентос ежегодно создает 1,5 млрд.  $t$  сырой органической массы (Блинова, Возжикская, 1971), что примерно соответствует 300 млн.  $t$  сухого вещества или 112 млн.  $t C_{org}$ .

Хемолитотрофные (хемосинтезирующие) бактерии распространены в океане значительно шире, чем фотосинтезирующие, но по массе значительно им уступают (Зо Белл, 1972). Они осуществляют ту же самую реакцию синтеза, что и зеленые растения, но энергию для синтеза органического вещества из  $CO_2$  и воды получают за счет сопряженного окисления  $H_2$ ,  $H_2S$ ,  $S$ ,  $S_2O_4^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $NH_4^+$ ,  $NO_2^-$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $CO$  и др. Вопрос о значении хемолитотрофных бактерий в качестве первичного источника органического вещества в том или ином водоеме (в целом для океана их роль мала) сводится не только к оценке величин их продукции, но также и автохтонности или аллох-

<sup>1</sup> См. примечание редакторов и табл. 8.1.

тонности источника энергии образования этого вещества. Хемосинтез, протекающий за счет энергии восстановленных минеральных соединений, возникающих в основном непосредственно или косвенно при распаде органического вещества, — вторичный процесс. В этом случае хемолитотрофы лишь способствуют сохранению энергии на более высоком уровне, но сама эта энергия уже была учтена при измерении продукции фотосинтеза.

Хемосинтез, идущий за счет энергии окисления аллохтонных минеральных веществ, в том числе веществ речного, подземного стока, гидротерм, вулканических газов, — первичный процесс. Органическое вещество, создаваемое за счет этих источников энергии, следует учитывать в балансе органического вещества водоема. То же относится к хемосинтезу на основе энергии метана и его гомологов, поступающих в океан из недр Земли. Общая сумма этих поступлений и тем более та часть, которая используется хемолитотрофами, неизвестны. В ряде сероводородсодержащих водоемов их роль может быть ощутимой (Сорокин, 1970; Романкевич, 1977).

### 8.1.2. Аллохтонные источники

Аллохтонное органическое вещество поступает в океан с речным и подземным стоком, с эоловым материалом, а также в результате абразии берегов, вулканической деятельности и, наконец, с космогенным материалом и антропогенными загрязнениями. Наибольшее значение среди этих внешних источников имеют реки и эоловый транспорт. При среднем содержании растворенного органического вещества в речных водах  $5 \text{ мг } C_{\text{орг}}/\text{л}$  (Скопинцев, Крылова, 1955; Романкевич, 1977) и речном стоке  $40,5 \cdot 10^3 \text{ км}^3$  (Мировой водный баланс, 1974) реки ежегодно поставляют в океан около 202 млн.  $t$   $C_{\text{орг}}$  в растворенной форме.

Со стоком антарктического льда, в котором, по расчетам С. В. Людарева (неопубликованные данные), содержится  $0,5\text{—}1 \text{ мг } C_{\text{орг}}/\text{кг}$ , поступает около 2 млн.  $t$  растворенного  $C_{\text{орг}}/\text{год}$ .

Сведения о подземном стоке в моря и океаны весьма ограничены и противоречивы. В Мировой океан с подземным стоком, минуя реки, по-видимому, поступает 59 млн.  $t$   $C_{\text{орг}}/\text{год}$  (Романкевич, 1977).

В Мировой океан ежегодно поступает, по оценкам различных авторов, от  $12,7 \cdot 10^9$  до  $51,1 \cdot 10^9 t$  взвешенных наносов. Результаты обобщения многолетних материалов по стоку взвешенных наносов с территории континентов показывают следующие значения (в млн.  $t$  сухого вещества в год): Мировой океан 15 700; Тихий 5370, Индийский 5960, Атлантический 4020, Северный Ледовитый 342 (Мировой водный баланс, 1974, с. 515).

Содержание  $C_{\text{орг}}$  во взвешенном материале в среднем можно принять равным 2,5% от сухого вещества (см. табл. 8. 1). В Мировой океан ежегодно поступает около 392 млн.  $t$   $C_{\text{орг}}$  во взвешенной форме.

Долгое время считалось, что количество эолового материала, переносимого воздушными потоками, превышает поступление взвешенного вещества с речным стоком. В дальнейшем это не подтвердилось, и ныне ежегодное поступление эолового материала в Мировой океан оценивается в 1600 млн.  $t$  сухого вещества (Лисицын, 1974). До последнего времени сведения о содержании органического вещества в эоловой взвеси были крайне малочисленными (Бруевич, Гудков, 1954). Определения в августе — октябре 1972 г. над восточной частью Тихого океана (Романкевич, 1977) показали, что содержание в ней  $C_{\text{орг}}$  колеблется от 8,7 до 50% (22 пробы), т. е. в пределах точности анализа можно считать, что отдельные пробы эоловой взвеси почти целиком состоят из органического вещества. Если принять, что среднее содержание  $C_{\text{орг}}$  в эоловом материале составляет 20%, то его ежегодное поступление в океан должно составлять 320 млн.  $t$ .



Материал золотого генезиса распределяется резко differently от растворенного и взвешенного органического вещества речного стока. Большая часть золотого материала выпадает на поверхность океана с атмосферными осадками по периферии аридных зон и в соседних с ними районах. Около 10% золотого органического вещества удаляется из атмосферы в составе сухого вещества при его гравитационном оседании и столкновении с поверхностью океана.

Вклад прочих источников аллохтонного органического вещества (ледового стока, абразии берегов, подводного вулканизма, антропогенных загрязнений) невелик — около 18 млн. т, что составляет меньше 0,1% от общей суммы органического вещества, ежегодно образующегося в океане и поступающего в него с суши.

Таким образом, ежегодная чистая продукция  $C_{орг}$  в океане оценивается в 20,1 млрд. т, а поступление с суши — в 1,0 млрд. т. В сумме это составляет 21,1 млрд. т  $C_{орг}$  (около 42 млрд. т органического вещества), или около  $2 \cdot 10^{17}$  ккал. Аллохтонная компонента составляет около 5% от общей суммы поступлений, что в 5—6 раз больше прежних оценок (Скопинцев, 1950; Богданов и др., 1971). Столь значительное увеличение доли аллохтонного органического вещества связано не только с переоценкой величины продукции фитопланктона (в сторону уменьшения), но и с более полным учетом поступления аллохтонного органического вещества.

Сравнение этих и литературных данных по выносу аллохтонного органического вещества в океан (Вернадский, 1933 — около 100 млн. т  $C_{орг}$ ; Скопинцев, 1950, 1961 — 360 млн. т  $C_{орг}$ ; Menzel, 1974 — 260 млн. т  $C_{орг}$ ) показывает, что влияние суши и ее роль в поставке органического вещества в Мировой океан недооценивались.

### 8.1.3. Биохимический состав продуцентов и консументов

Существование напряженных трофических отношений позволяет считать, что генезис растворенного и взвешенного органического вещества обязан всем населяющим океан организмам. Поэтому важно знать состав основных продуцентов, консументов и редуцентов органического вещества в морях и океанах.

В настоящее время получен значительный объем материалов по биохимическому составу морских организмов (например, Богоров, 1960; Богоров и др., 1966; Биохимия морских организмов, 1967; Виноградова, 1967а, б, в; Горюнова и др., 1969; Виноградов и др., 1970; Барашков, 1972; Кизеветтер, 1973; Vinogradov, 1953; Strickland, 1965; Beers, 1966; Raymond et al., 1969b, 1971; Parsons, Takahashi, 1973). Большая их часть посвящена зоопланктону, сведений о составе морских бактерий и фитопланктона значительно меньше (в основном они относятся к культурам микроорганизмов).

Значительные колебания содержания в сухом веществе организмов  $C_{орг}$  (11,7—50,4%) зависят от их зольности, которая в основном определяется степенью развития минеральных скелетных образований.

Содержание азота и фосфора в морских организмах также колеблется и зависит от концентрации этих элементов в воде, от условий питания организмов, их физиологического состояния и соотношения между органическим веществом и золой. Соотношение концентраций этих элементов в составе органического вещества фито- и зоопланктона колеблется значительно меньше.

В фитопланктоне на 100 частей  $C_{орг}$  приходится 8,0—22,6 частей азота и 1,6—5,4 частей фосфора. По средним значениям отношение  $C : N : P$  в диатомовых водорослях составляет 100 : 17,1 : 3,6, в перидиниевых — 100 : 12,8 : 2,5, в синезеленых — 100 : 11,6 : 2,9, в рачковом планктоне — 100 :

: 23,1 : 3,0. Среднее атомное отношение C : N : P в морском планктоне составляет 106: 16 : 1 (Redfield et al., 1963).

В планктоне и бактериях 70—85% азота заключены в белках, а большая часть фосфора — в фосфорорганических соединениях, меньшая — в форме неорганических полифосфатов. Последние преобладают в костях животных, в хитине и чешуе.

Содержание небелковых азотистых веществ в фито-, зоо- и бактериопланктоне (свободных аминокислот, аминов, амидов кислот, аминосахаров и др.) обычно невелико. Набор аминокислот у организмов сходен, по их соотношение варьирует. В фито- и зоопланктоне часто в повышенном количестве присутствуют глицин, L-аланин, аспарагиновая и глутаминовая кислоты, иногда треонин, лизин, аргинин (Degens, 1970). В них содержатся практически все незаменимые аминокислоты. Элементный состав протеинов близкий: C 50,6—56,7; H 6,5—7,3; N 14,6—18,6; O 20,8—25,5; P 0,5—0,7; S 0,3—2,6% (Degens, 1970; Барашков, 1972; Кизеветтер, 1973).

Содержание углеводов в морских организмах колеблется от долей процента до 60—70% от сухой массы. В соединении с белками, липидами, нуклеиновыми кислотами они образуют сложные высокомолекулярные комплексы, составляющие основу живой материи. Углеводы являются одним из первых продуктов фотосинтеза и основным источником энергии, за счет которой организмы удовлетворяют более 60% своих энергетических потребностей. Максимальное количество углеводов содержат бурые и красные водоросли (до 70—74% от органического вещества). В планктонных водорослях углеводов содержится обычно меньше. Минимальное содержание углеводов свойственно зоопланктону и зообентосу (порядка 0,1—1%). Однако вместе с хитином содержание углеводов у отдельных представителей зоопланктона достигает 10% (Барашков, 1972; Бордовский и др., 1974; Романкевич, 1977; Raument et al., 1969). В отдельные периоды, когда синтез белков и липидов замедлен, содержание углеводов в зоопланктоне может достигать 20% и выше от сухой массы животных.

В соответствии с выполняемыми в организмах функциями углеводы делят на резервные и структурные. Первые выступают как источник энергии, они быстро возобновляются и расходуются. Структурные углеводы входят в состав оболочек, опорных тканей, служат конструктивным материалом. Время их возобновления больше, часть их устойчива и сохраняется вне организма. В углеводах обоих типов преобладают полисахариды. В диатомовых они составляют 90% и более общей суммы углеводов и примерно поровну представлены водорастворимыми и водонерастворимыми полимерами. Содержание спирторастворимых углеводов (олигосахаридов) невелико, а моносахара обнаружены лишь у отдельных представителей диатомовых, золотистых и синезеленых водорослей, причем в очень малом количестве. Среди углеводов зоопланктона преобладает гликоген.

В составе углеводов диатомовых водорослей обнаружены сахара типа тростникового, мальтозы, декстранов, крахмала, гемицеллюлоз и клетчатки. Наиболее лабильная, растворимая в смеси спирта и ацетона фракция углеводов диатомовых водорослей состоит из глюкозы и ее олигосахаридов. В составе водорастворимых полимеров преобладает  $\beta$ -1,3-глюкан, который служит запасным пищевым материалом. Полисахаридный состав водонерастворимых полимеров диатомовых водорослей неизвестен, а среди моносахаров преобладает манноза (Parsons, 1963; Nanda, Yapani, 1969).

Природа углеводов перидиниевых водорослей не изучена. Считается, что они представлены целлюлозоподобными и пектиноподобными полисахаридами. Среди резервных углеводов обнаружен полисахарид, близкий к крахмалу, и структурный полимер, содержащий  $\beta$ -1,3- и  $\beta$ -1,4-связи и потому весьма устойчивый к гидролизу.

Основными компонентами углеводного комплекса синезеленых водорослей являются сливеподобные полисахариды, которые ближе к углеводам красных и бурых водорослей, чем зеленых. Подобно им, они трудно гидролизуются, не способны к ацетилированию, гидрофобны, содержат эфироподобные соединения полиолов с серной кислотой (Горюнова и др., 1969; Барашков, 1972).

Состав углеводов бурых и красных водорослей изучен лучше. В красных водорослях обнаружены трегалоза, дульцит, сорбит агар (до 60% от сухой массы), крагинан (в клеточной стенке). В бурых водорослях в большом количестве присутствуют маннитол, альгиновая кислота, ламинарин.

Большое количество соединений углеводной природы водоросли выделяют в окружающую среду в результате прижизненного автолитического отщепления, физиологической экскреции, проявления специфических форм движения. Основной формой выделяемых углеводов являются полисахариды. В темноте выделение углеводов у диатомовых водорослей, видимо, прекращается, и в первую очередь на дыхание расходуются водорастворимые полимеры (Хайлов, 1971; Lewin, 1956; Hellebus, 1965; Handa, 1969; Myklestad, 1974). Из-за быстрой утилизации их, в частности глюкана, самими водорослями и при разложении вне организма содержание водорастворимых полимеров во взвеси значительно меньше, чем в планктоне.

Одним из наиболее устойчивых структурных элементов водорослей, бактерий, простейших, грибов, дрожжей является клеточная стенка, которая у некоторых бактерий на 90% состоит из углеводов. У грамотрицательных бактерий (они в океане преобладают над грамположительными) в составе клеточной стенки содержится 15—20% углеводов (у грамположительных — 35—60%), в составе которых обнаружены гликопептиды и липополисахариды. Структурными звеньями гликопептидов являются N-ацетилглюкозамин, N-ацетилмурамовая кислота, связанные  $\beta$ -1,4-связями. Одной из наиболее устойчивых структур является клеточная стенка диатомовых водорослей, включающая пектино- и целлюлозоподобные полиозы и пропитанная кремнеземом (Кузнецов, 1970; Роуз, 1971).

К числу устойчивых соединений, вероятность сохранения которых во взвеси велика, относятся крахмальные зерна водорослевого генезиса. Они, видимо, плохо усваиваются фитофагами и широко распространены в океане (Buga, 1968).

Подобно углеводам, содержание липидов у представителей фито- и зоопланктона сильно колеблется, так как оно зависит от способов их питания, факторов окружающей среды и физиологического состояния организмов. У водорослей содержание липидов может увеличиваться при неблагоприятных условиях питания (до 46%), а у зоопланктона — в период хорошей упитанности (до 68%). Зоопланктон, особенно бореальных районов, вынужден создавать резерв высококалорийного органического вещества, в том числе липидов, для обеспечения энергетических и приспособительных функций, и поэтому он содержит больше липидов, чем фитопланктон. Установлено, что для зоопланктона характерны сезонные колебания концентрации липидов и они более значительны, чем колебания содержания белков и углеводов (Кизеветтер, 1954; Raymond et al., 1971).

Липиды планктонных водорослей представлены в основном сложными эфирами. Например, у трех видов диатомовых водорослей фосфо- и галактолипиды составляют 50—57%, а триглицериды — 12—16% общей суммы липидов (Lee et al., 1971). У отдельных водорослей в значительном количестве (до 80%) могут накапливаться свободные жирные кислоты. Исследования различных групп водорослей показали, что у большинства из них жирные кислоты представлены ненасыщенными соединениями: 27—84% от суммы

кислот (Пахомова, 1969; Harrington et al., 1970; Kenyon, Stanier, 1970), однако имеются исключения (Pugh, 1971). Среди ненасыщенных кислот преобладают кислоты  $C_{14}$  —  $C_{22}$  (некоторые имеют 5—6 двойных связей), а среди насыщенных  $C_{14}$  —  $C_{18}$ . В значительном количестве в диатомеях (до 6%), дипофлагеллятах (до 8%), золотистых (у кокколитин до 20% от суммы жирных кислот) содержатся незаменимые жирные кислоты (линолевая, линоленовая, арахидиновая). Содержание неомыляемых соединений в фитопланктоне обычно невелико (3—22%). В основном это углеводороды (*n*-алканы и алкены; содержание *изо*-алканов и ароматических структур невелико), а также жирные спирты и стерины.

Липиды зоопланктона представлены смесью фосфатидов, триглицеридов, стерinov, свободных жирных кислот. В отличие от водорослей большая часть жирных кислот зоопланктона находится в составе сложных эфиров. Исследования последних лет показали, что содержание эфиров жирных кислот и высших жирных спиртов максимально в глубоководных животных, и, видимо, они, а не глицериды являются для этих животных основным источником энергии (Morris, 1972; Lee, Hirota, 1973).

Состав жирных кислот зоопланктона характеризуется различной, но высокой степенью ненасыщенности (до 84%). Среди ненасыщенных жирных кислот преобладают молекулы  $C_{16}$  —  $C_{22}$ , а среди насыщенных  $C_{14}$  —  $C_{18}$ . В природных условиях, видимо, имеет место как наследование зоопланктоном состава жирных кислот и спиртов от фитопланктона, так и синтез полиненасыщенных молекул, которые могут отсутствовать в пище, но необходимы зоопланктону (Koyama, 1962; Bottino, 1972). В составе неомыляемой фракции, содержание которой в зоопланктоне также сильно колеблется (от 11% в среднем в эвфаузидах до 50% в калянидах), жирные спирты составляют от 6—8% (у эвфаузид, мизид, амфипод) до 80% (у копепод), углеводороды — до 1,7%, стерины — от 2% (в копеподах) до 57—74% (Yamada, 1972).

## 8.2. ВАРИАЦИИ БИОХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПЛАНКТОНА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ФАКТОРОВ ВНЕШНЕЙ СРЕДЫ

Несмотря на значительное число работ, посвященных биохимии планктонных организмов, вопрос об изменчивости химического состава океанских планктонных сообществ и его связи с внешними факторами среды все еще остается одним из наименее изученных. В то же время изменчивость экосистем в различных районах и климатических зонах океана, а следовательно, и их роль в процессах продуцирования и трансформации органического вещества является важнейшим моментом, определяющим геохимическую историю органических соединений. С этой точки зрения существенно выяснение химического состава тотального планктона и его вариаций в зависимости от факторов внешней среды.

Исследование биохимического состава планктона северной части Индийского океана показало, что даже в пределах сравнительно однородной тропической зоны химический состав планктонных организмов существенным образом изменяется (Богоров и др., 1966).

Содержание органического углерода в исследованном планктоне довольно постоянно в разных районах и составляет в среднем 29,9% колеблясь от 24,2 до 35,6% от сухой массы. Эти колебания не очень закономерны, но тем не менее можно отметить, что более низкое содержание  $C_{орг}$  в планктоне наблюдается в районах интенсивного подъема вод, где существенную часть в общей массе сестона составляет фитопланктон с тяжелыми кремневыми створками (диатомей). Наиболее высокое содержание  $C_{орг}$  наблюдается, как правило, в некоторых сравнительно бедных районах, где роль фитопланктона мала.

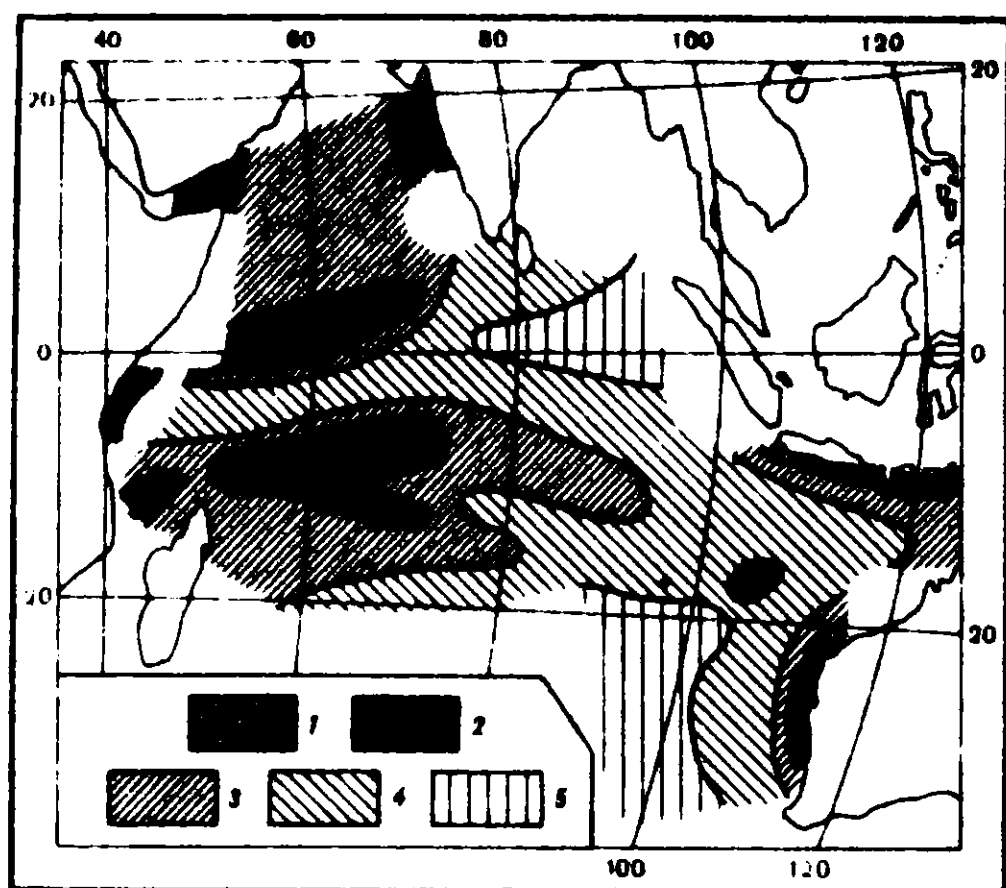


Рис. 8.1. Схема распределения органического углерода, содержащегося в планктоне поверхностных вод (0—100 м) в северной части Индийского океана

Концентрация  $C_{орг}$ , мг/м<sup>3</sup>: 1)  $> 7$ ; 2) 7—3; 3) 3—2; 4) 2—1; 5)  $< 1$

Благодаря мало меняющемуся относительному количеству  $C_{орг}$  в планктоне картина распределения его абсолютного количества (рис. 8.1) в верхнем 100-метровом слое довольно полно повторяет картину распределения общей биомассы планктона.

На всей исследованной акватории содержание липидной фракции в планктоне колеблется от 6,4 до 13,6%, составляя в среднем 9,4% сухой массы. Примерно такое же содержание липидов характерно также для планктона в пределах тропической зоны Атлантического и Тихого океанов. Лишь в субтропических и умеренно холодноводных районах южнее  $20-30^\circ$  содержание липидной фракции иногда превышает 15—20% (Богоров, 1960).

Меньшее содержание липидов в планктоне тропических и экваториальных районов подтверждает представление о том, что их содержание связано обратной зависимостью с температурой воды. В тех районах, где температура воды высока, процессы метаболизма идут быстро, время существования каждой генерации планктонных животных невелико и животным нет необходимости создавать большие запасы жира. В соответствии с этим содержание липидов в планктоне оказывается низким.

Однако четкое обратное соответствие между температурой воды и количеством липидной фракции в планктоне прослеживается только при обобщенном сравнении теплых тропических и более холодных вод высоких широт. Внутри тропической зоны, т. е. при отсутствии резкого температурного контраста, такого соответствия, естественно, обнаружить не удастся. В исследованной нами северной части Индийского океана, целиком лежащей в тропической зоне, соотношение между температурой в ограниченных районах и содержанием липидов в планктоне оказывается далеко не таким четким. Так, коэффициент корреляции между содержанием липидов  $L$  (в процентах от сухой массы) в планктоне слоя 0—100 м и температурой  $t$  на глубине 50 м для 27 рассматриваемых нами районов очень невелик ( $r_{Lt} = 0,15$ ) и статистически недостоверен ( $p \ll 0,95$ ). В общем планктон обычно оказывается наиболее обогащен липидами в районах его максимальных концентраций, т. е. там, где условия для развития планктона оказываются наиболее благоприятными. Действительно, коэффициент корреляции между биомассой планктона  $B$  и содержанием липидов хотя тоже невелик, но все же выше ( $r_{LB} = 0,25$ ), чем между содержанием липидов в планктоне и температурой на глубине 50 м.



Как известно, в тропической зоне, и в частности в экваториальной части Индийского океана, планктон получает оптимальные условия для развития и имеет наибольшую биомассу в районах квазистационарных подъемов вод, о которых можно судить по подъему верхней границы слоя скачка плотности (Богоров, и др., 1966). Оказывается, что между количеством липидов в планктоне и глубиной залегания верхней границы слоя термоклина ( $h$ ) корреляция выше, чем с другими рассмотренными гидрологическими факторами ( $r_{Lh} = -0,32$ ). Почти такое же значение имеет коэффициент корреляции между содержанием липидов в планктоне и температурой на глубине 100 м ( $r_{Li} = -0,26$ ).

Величины коррелятивного отношения указывают на большее влияние гидрологических факторов, связанных с подъемом вод, чем это следовало из величин коэффициентов корреляции. Так, коррелятивное отношение между содержанием липидов и температурой на глубине 100 м  $\eta_{Li} = 0,514$  при  $r > 0,99$ , а между количеством липидов и глубиной верхней границы слоя скачка  $\eta_{Lh} = 0,506$  при  $r > 0,95$ . Эти данные свидетельствуют о том, что увеличение или уменьшение содержания липидной фракции в планктоне зависит от изменения всего комплекса факторов, связанного с подъемом глубинных вод в экваториальную зону.

Картина распределения абсолютного количества липидов, содержащихся в сетном планктоне верхнего 100-метрового слоя (рис. 8.2), повторяет в очень обобщенном виде картину распределения биомассы планктона.

Соотношение стабильных изотопов углерода в липидах планктона Индийского океана варьирует в весьма узком диапазоне — от  $\delta^{13}C = -2,58\%$  до  $\delta^{13}C = -2,36\%$  (Галимов и др., 1975). Однако даже в этих пределах вариации носят закономерный характер (рис. 8.3).

В целом зоны развития планктона с повышенным содержанием изотопа  $^{13}C$  в липидной фракции отвечают наиболее прогрессивным акваториям Индийского океана, что служит указанием на существование температурной зависимости изотопного состава углерода липидов. Коэффициент корреляции между этими параметрами  $r = -0,60$ . Если принять во внимание, что заметная часть разброса данных обусловлена методическими причинами, т. е. погрешностями, возникающими в процессе выделения фракции, ее обработки и масс-спектрометрического анализа, то следует признать, что связь изотопного состава липидной фракции планктона с температурным режимом вод зоны обитания, по-видимому, достаточно отчетлива.

Формирование изотопного состава углерода продуктов метаболизма (в данном случае липидов) определяется термодинамикой изотопного обмена и контролируется величинами  $\beta$ -факторов метаболитов (Галимов, Шпринский, 1975). Однако условия и состояние изотопного обмена, а отсюда вариации изотопного состава углерода зависят от целого комплекса факторов, среди которых, очевидно, существенны температура воды и степень накопления липидов в планктоне (Галимов и др., 1975).

Существенно иным биохимическим составом характеризуется зоопланктон Курило-Камчатского района Тихого океана, собранный в интервале глубин от поверхности до 7 км (Виноградов и др., 1970). Отличительной чертой этого планктона является повышенное содержание органического вещества (от 41,9 до 59,9%  $C_{org}$ ), что в полтора-два раза превышает его содержание в зоопланктоне тропической области Индийского океана. Особенно богаты органическим веществом глубоководные раки, у которых содержание  $C_{org}$  достигает 67,7% сухой массы. Высокое содержание органического вещества связано со слабым развитием скелетных тканей у холодноводного интерзонального и глубоководного планктона.

Наиболее существенным биохимическим компонентом исследованного планктона являются липиды, которые составляют от 36 до 54% от сухой мас-

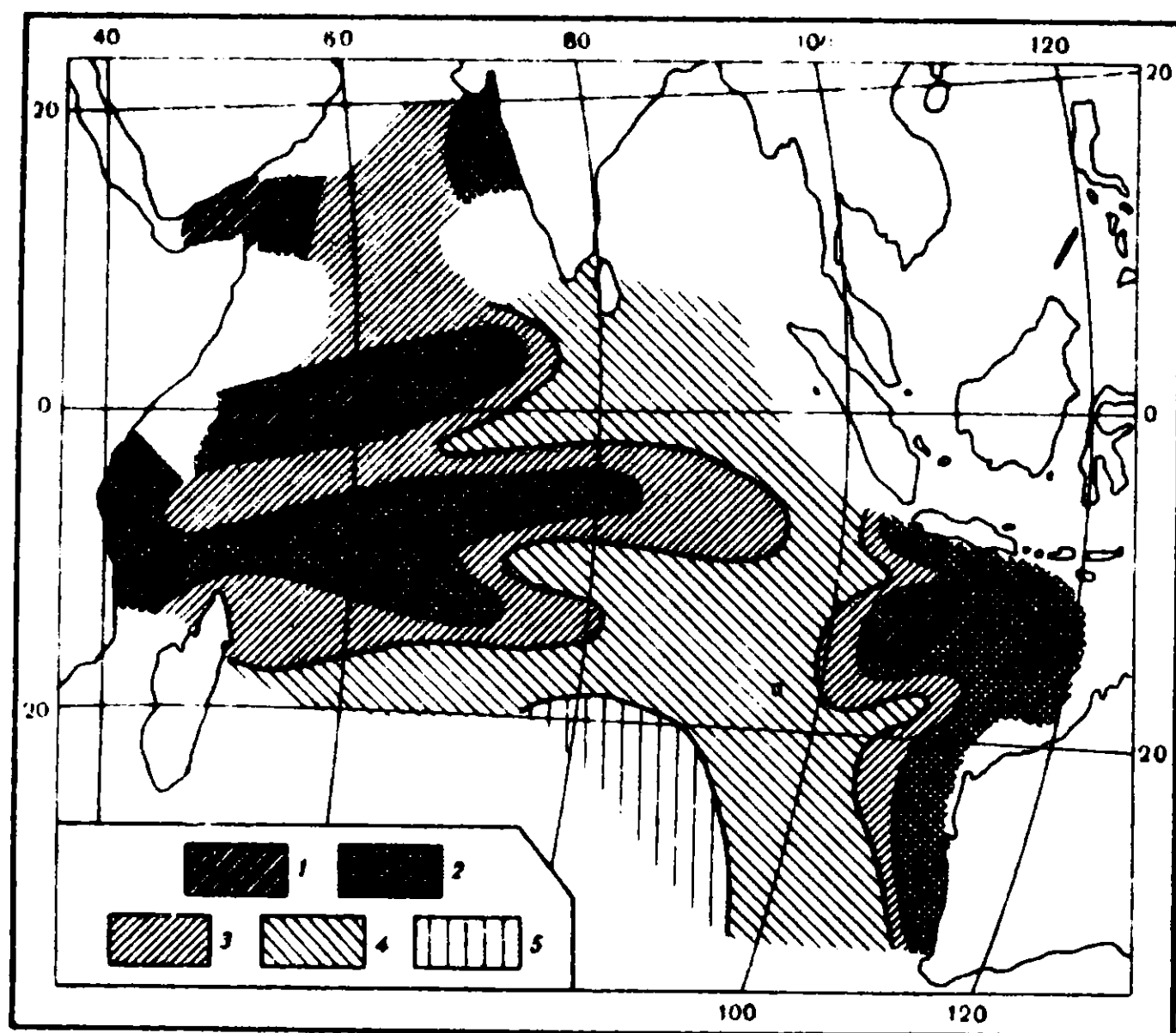
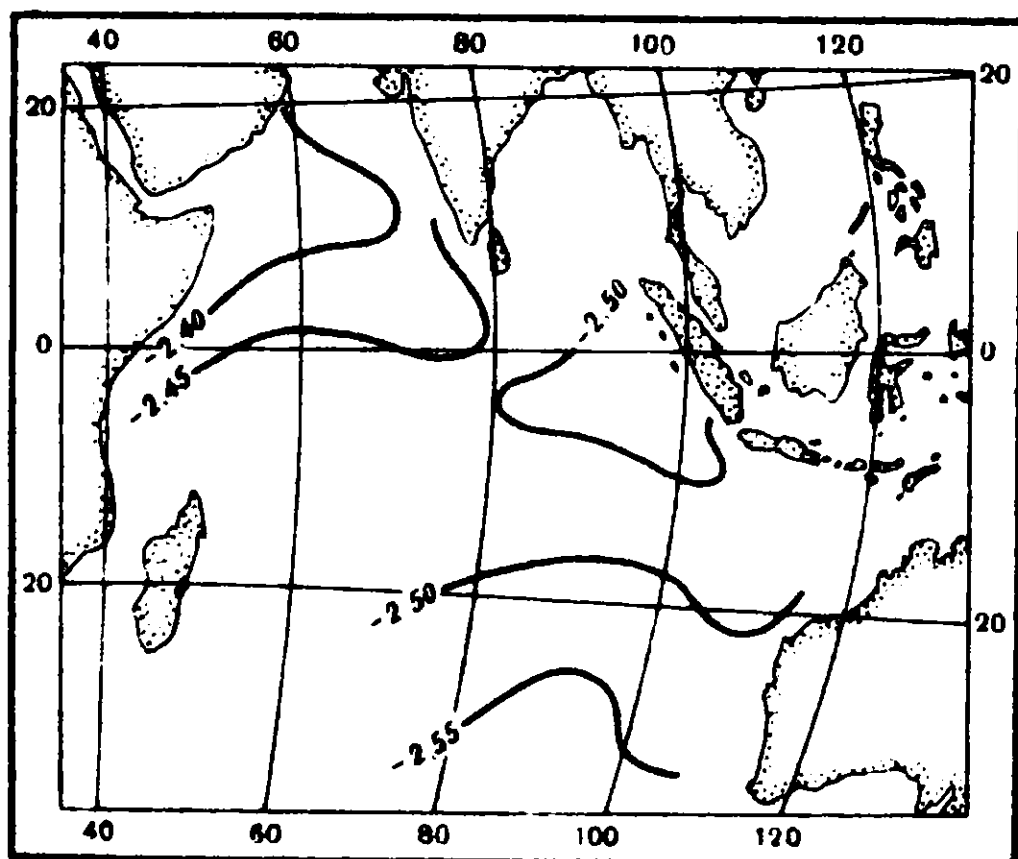


Рис. 8.2. Схема распределения липидной фракции планктона (в  $\text{мг/м}^3$ ) поверхностных вод (0—100 м) северной части Индийского океана

1)  $> 2,0$ ; 2)  $2,0-1,0$ ; 3)  $1,0-0,5$   
4)  $0,5-0,25$ ; 5)  $< 0,25$

Рис. 8.3. Схема распределения  $\delta^{13}\text{C}$  липидов планктона поверхностных вод (0—100 м) северной части Индийского океана



сы в тотальном планктоне и достигают 72% у крупных глубоководных ракообразных. Повышенное содержание липидов в исследованном планктоне вполне отвечает более низкой температуре вод района его обитания. Липиды отличаются высокой насыщенностью ( $\text{C} = 77,2 \div 78,9\%$ ;  $\text{H} = 11,5 \div 12,4\%$ ;  $\text{C/H} = 6,3 - 6,7$ ). Неомыляемые составляли 75,9—98,6%, их УФ- и ИК-спектры показали преобладание гомологов метана и практически полное отсутствие ароматических углеводородов.

Наибольшее содержание органического вещества и липидов наблюдалось в планктоне с глубин 100—200 м из холодного промежуточного слоя и из слоя 1000—2000 м, где более 30% общей массы планктона составляли хетогматы, не имеющие кальцинированного хитинового скелета.



Изотопный состав липидов этих проб планктона изменялся в пределах от  $\delta^{13}\text{C} = -2,71\%$  до  $\delta^{13}\text{C} = -2,25\%$ , что несколько превосходит изменения аналогичного показателя в планктоне Индийского океана. Характерно, что в целом обеднение липидов изотопом  $^{13}\text{C}$  происходит от поверхностных вод и глубинным (т. е. с увеличением глубины обитания организмов). Аналогичная черта была обнаружена в нескольких образцах планктона с различных глубин Индийского океана (Галимов и др., 1975; Бордовский и др., 1976).

Как видно на примере приведенных материалов по содержанию  $\text{C}_{\text{орг}}$ , липидов и их изотопии, биохимический состав планктонных организмов существенно изменяется в зависимости от факторов внешней среды. Трудно допустить, что эти изначальные особенности состава органического вещества полностью стираются при его последующей трансформации в водной толще.

### 8.3. УГЛЕРОД РАСТВОРЕННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА

Преобладающая масса органического вещества в океанских и морских водах находится в истинно- и коллоидно-растворенном состоянии; доля «живого» вещества (организмов) и «косных» взвешенных частиц незначительна (Скопинцев, 1950). Наибольшее содержание взвешенного органического вещества (задерживаемого на мембранном фильтре с диаметром пор  $\sim 0,5 \text{ мкм}$ ) характерно для слоя фотосинтеза, особенно в прибрежных водах и в высокопродуктивных районах океанов. Так, согласно Т. Р. Парсонсу (Parsons, 1975), максимальное содержание взвешенного органического углерода ( $> 100 \text{ мкг С/л}$ ) встречается в водах Перуанского района и в прибрежных водах Северной Атлантики. Наименьшее содержание углерода во взвеси характерно для центральных частей субтропических районов Тихого, Атлантического и Индийского океанов. В глубинных водах океанов количество взвешенного органического углерода обычно меньше  $50 \text{ мкг С/л}$ .

По отношению к суммарному (растворенному и взвешенному) органическому углероду его взвешенная фракция обычно составляет несколько процентов; минимальное содержание  $< 1\%$  и максимальное  $> 10\%$ . Однако такие оценки сугубо приближенны ввиду существенного различия в определении концентраций суммарного органического углерода в океанских водах по методам разных авторов (Скопинцев, 1971, 1979).

Как известно, именно органический углерод является наиболее репрезентативным показателем количества органического вещества и составляет около  $50\%$  от массы органического вещества природных вод. Эта величина, принятая еще в конце 1940-х годов (Скопинцев, 1950), используется и в настоящее время для различных расчетов.

В нашей стране в период с 1950 по 1967 г. органический углерод в морских водах определялся по методу сухого сжигания (В. Г. Дацко, В. Е. Дацко, 1950; Скопинцев, Тимофеева, 1961). Накопленные данные (Дацко, 1959; Скопинцев, Тимофеева, 1962; Скопинцев и др., 1966, 1967, 1972, 1976; Скопинцев, 1971, 1979; Старикова, 1966, 1967, 1970) превышали зарубежные результаты, полученные персульфатным методом, в 2—3 раза.

За рубежом применялся метод мокрого окисления с персульфатом (стандартный метод) по Д. Мензелю и Р. Ваккаро (Menzel, Vaccaro, 1964). Такие различия зарубежные исследователи объясняли загрязнением проб воды при их подготовке для сжигания по сухому методу, а также устойчивостью некоторой части органического вещества океанских вод к окислению персульфатом (Скопинцев, 1979). Однако это предположение не подтвердилось при определении органического углерода в водах суши, содержащих окрашенные гумусовые соединения (Скопинцев и др., 1972).

Полученные результаты определений  $\text{C}_{\text{орг}}$  по фотохимическому и персульфатному методам были практически одинаковыми, в то же время метод сухого

сжжения давал результаты, пониженные на 1—10%. Из данной работы следует, что, во-первых, при подготовке проб воды для сухого сжжения возможное их загрязнение (если оно и было) незначительно; следует отметить, что влияние данного фактора специально исследовалось как при первоначальной разработке метода сухого сжжения (Крылова, 1957), так и при разработке его вариантов (Скопинцев, Тимофеева, 1961). Во-вторых, персульфат обеспечивает полное окисление гуминовых веществ. При окислении персульфатом этот реактив вносился авторами в подкисленную исследуемую воду после ее продувки азотом для удаления  $\text{CO}_2$ . Предварительно было установлено, что если для удаления  $\text{CO}_2$  продувку азотом производить в присутствии персульфата, то органическое вещество частично окисляется, что и приводит к заниженным результатам (Бикбулатов, Скопинцев, 1972). Это явление было позже подтверждено Дж. Шарпом (Sharp, 1973b).

В дальнейшем при работе на речных водах было установлено, что при введении в воду хлористого натрия применение персульфатного метода приводило к еще большему занижению содержания в воде органического углерода (Скопинцев и др., 1976). Очевидно, что при персульфатном методе определения органического углерода в морской воде значительная часть данного окислителя затрачивается на окисление хлоридов.

Иностранные исследователи, применявшие персульфатный метод (Menzel, 1964, 1974; Menzel, Ryther, 1970; Wangersky, Gordon, 1965; Holm-Hansen et al., 1966), получали величины  $\text{C}_{\text{орг}}$  0,5—1,0 мг С/л в слое 0—100 м и 0,4—0,8 мг С/л в слое 100—4000 м в мало-, средне- и высокопродуктивных районах трех океанов. Так как эти данные были существенно ниже определений по методу сухого сжжения, эти результаты в нашей работе не используются.

Канадскими исследователями было разработано три варианта метода сухого сжжения (цит. по: Wangersky, 1975). Содержание валового органического углерода в водах северо-западной Атлантики (определенное в разные годы), по Д. Гордону, В. Сатклифу (Gordon, Sutcliffe, 1973), практически не отличалось от наших данных (Скопинцев и др., 1966). По Дж. Шарпу (Sharp, 1973) и М. Д. Мак-Киннону (MacKinnon, 1978) оно ниже: на поверхности 1,64 мг С/л и на глубине 4000 м 1,19—0,81 мг С/л. Таким образом, значения концентрации  $\text{C}_{\text{орг}}$ , полученные Б. А. Скопинцевым и др. (1966), почти в 1,5—2 раза выше, чем у двух последних авторов. Канадские исследователи объясняют эти значения загрязнением проб упариваемой воды находящимися в атмосфере лаборатории парами органических соединений. Однако такое объяснение неправомерно: эти соединения при испарении воды должны улетучиваться, а не падаливаться. По-видимому, необходимы дальнейшие исследования для окончательного решения этого вопроса.

С конца 1960-х годов органический углерод морских вод в нашей стране определяется преимущественно по разработанному С. В. Люцаревым (1968) варианту метода сернохромового окисления. По этому методу за период с 1970 по 1978 г. было выполнено около 1 тыс. определений  $\text{C}_{\text{орг}}$  в 12 экспедициях. Из этого количества примерно половина определений дали такие же результаты, как и по методу сухого сжжения Б. А. Скопинцева и С. Н. Тимофеевой (1961), т. е. в слое фотосинтеза от  $1,7 \pm 0,2$  мг С/л в малопродуктивных районах до  $3,5 \pm 1,0$  мг С/л в высокопродуктивных районах (Люцарев и др., 1972; Артемьев, Мельников, 1974; Люцарев, Романкевич, 1975; Мельников, Павлов, 1977; Бордовский, 1978; Бордовский и др., 1979). Местоположение станций с такими результатами показано на рис. 8.4.

Однако результаты около 0,5 тыс. определений  $\text{C}_{\text{орг}}$ , выполненных на приборе С. В. Люцарева, оказались существенно заниженными по сравнению с данными, полученными методом сухого сжжения по Б. А. Скопинцеву и С. Н. Тимофеевой (1961). В слое фотосинтеза они были в пределах 0,7—1,2 мг С/л, а в глубинных водах — 0,3—0,9 мг С/л, т. е. были подобны данным

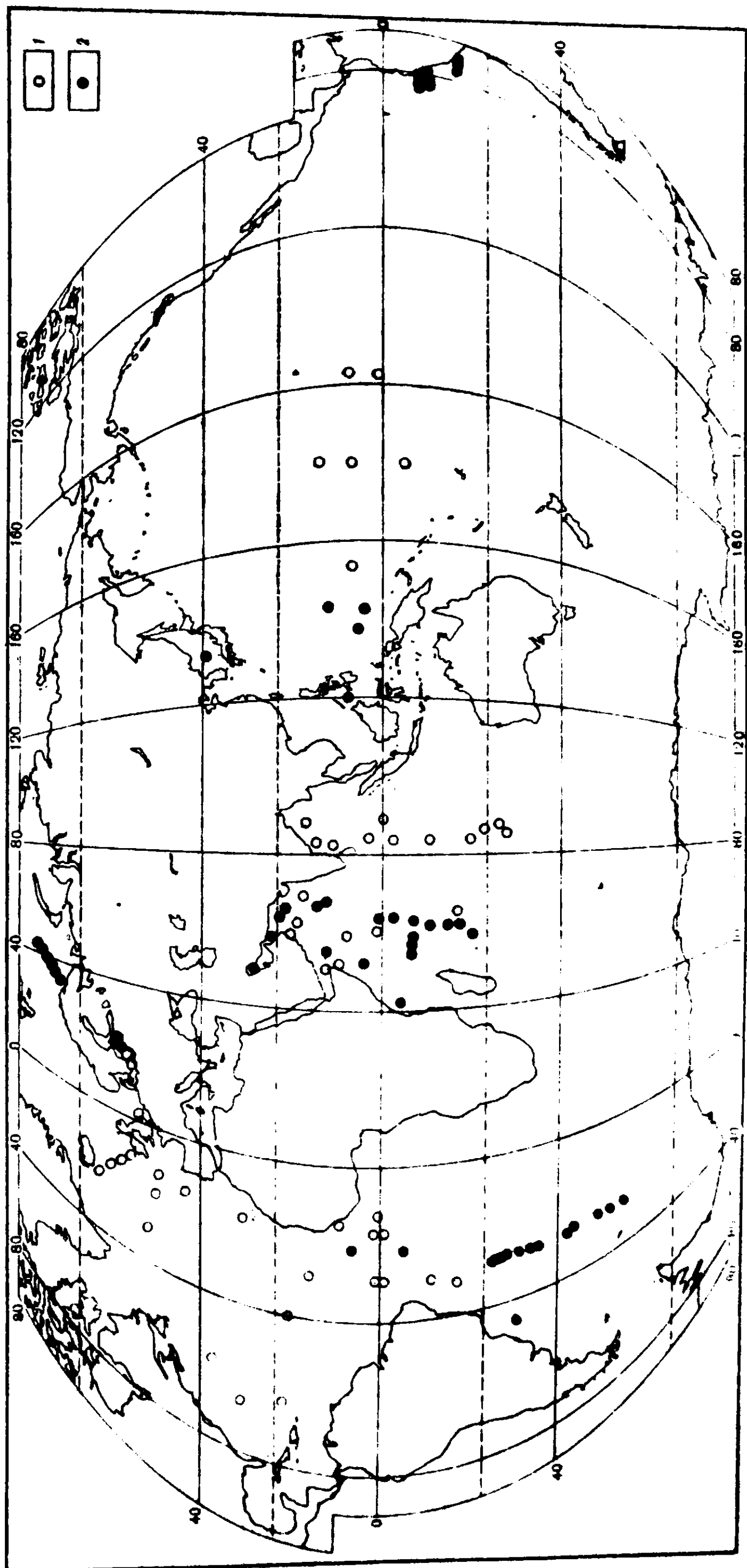


Рис. 8.4. Местонахождение станций с определением органического углерода по методу Б. А. Скопинцова и С. П. Тимофеевой (1961) (1) и по методу С. В. Юдараева (1968) (2)

зарубежных исследователей, полученным по стандартному персульфатному методу.

Для выяснения достоверности средней концентрации органического вещества в океанских водах В. Н. Иваненков применил принципиально новый подход — расчет средней концентрации  $C_{орг}$  в слое по содержанию растворенной  $CO_2$ , изменению щелочности с глубиной и по соотношению  $C : P$  в планктоне и воде (см. главу 7). Он оценил среднюю концентрацию  $C_{орг}$  в Мировом океане равной  $1,7 \pm 0,1$  мг С/л. Это значение основано на многих сотнях тысяч надежных измерений pH, щелочности и концентрации валового фосфора во всем Мировом океане и, как видим, близко к средним величинам, полученным методом сухого сжигания.

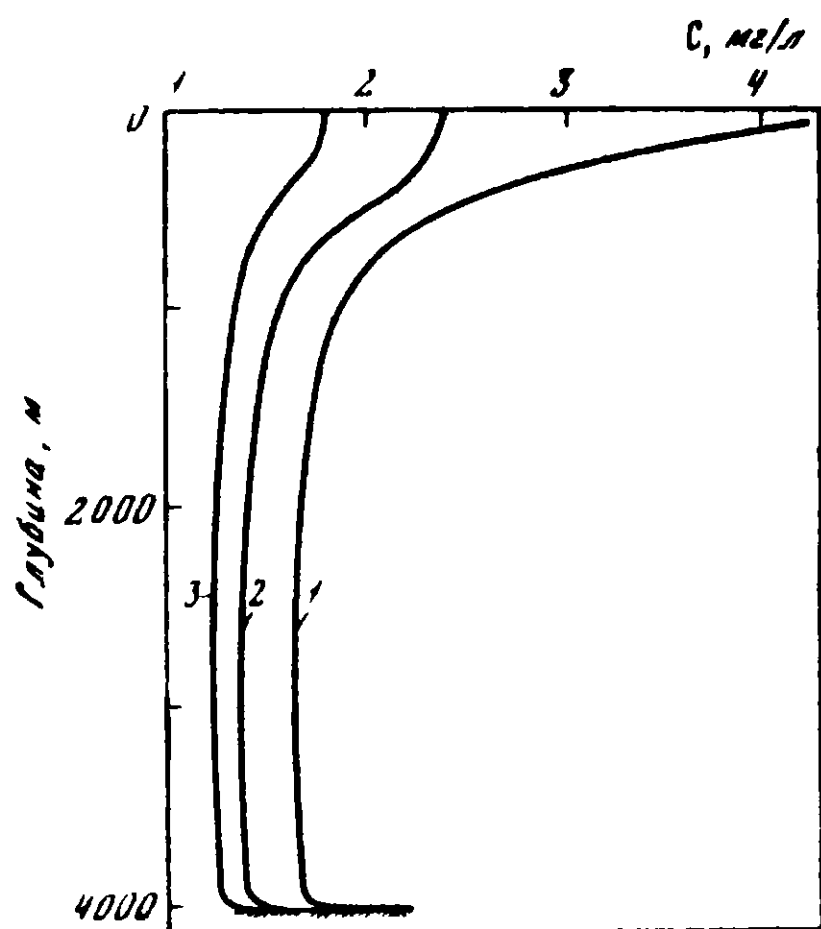


Рис. 8.5. Типовые кривые вертикального распределения органического углерода (в мг С/л) в эвтрофных (1), мезотрофных (2) и олиготрофных (3) районах

органической форме. Рядом исследователей (Романкевич, 1970; Бордовский, 1974; Безруков и др., 1977) было установлено, что величина первичной продукции в слое фотосинтеза отражается на концентрации  $C_{орг}$  не только во всей водной толще, но и в верхнем слое донных отложений: чем более продуктивен район, тем больше органического углерода не только в воде, но и в верхнем слое донных осадков.

На рисунке 8.5 изображены обобщенные кривые вертикального распределения  $C_{орг}$  в мало-, средне- и высокопродуктивных районах океана по материалам около 1 тыс. определений. Используя данные рис. 8.5, можно оценить среднюю концентрацию  $C_{орг}$  в различных по продуктивности районах океана. В малопродуктивных районах океана она равна 1,45 мг С/л, в среднепродуктивных — 1,75 мг С/л и в высокопродуктивных — 2,1 мг С/л. Малопродуктивные районы занимают ~ 60% площади океана, среднепродуктивные ~ 30% и высокопродуктивные ~ 10%. Отсюда средняя концентрация  $C_{орг}$  во всем Мировом океане равна 1,6 мг С/л. Для оценки этих данных отметим, что Б. А. Скопняцев (1965) оценил среднюю концентрацию  $C_{орг}$  в Мировом океане главным образом на основе своих измерений  $C_{орг}$  в средне- и малопродуктивных районах Атлантического океана величиной 1,5 мг С/л.

Таким образом, следует признать, что большая часть данных советских исследователей по  $C_{орг}$  дает правильное представление о закономерностях распределения  $C_{орг}$  в океанах и морях, о средней концентрации и общем количестве  $C_{орг}$  в Мировом океане, а также о связи  $C_{орг}$  с первичной продукцией, об устойчивости и времени пребывания органического вещества в океане.

Ниже рассматриваются только результаты, полученные методом сухого сжигания (в них введена поправка, учитывающая потерю летучей фракции для слоя 0—200 м), и достоверные данные с использованием метода сернохромового окисления, полученные на приборе С. В. Людарева.

В главе 7 было показано, что концентрация органического фосфора, азота и углерода как в воде, так и во взвеси прямо пропорциональна интенсивности и масштабам фотосинтеза: чем больше первичная продукция, тем выше концентрация биогенных элементов в

Общее количество органического углерода, заключенное в объеме Мирового океана (с морями), по уточненным данным достигает  $2,19 \cdot 10^{12}$  т С ( $1,37 \cdot 10^9$  км<sup>3</sup> · 1,6 мг С/л). Под единицей площади содержится в среднем 6,07 мг С/м<sup>2</sup>. Если считать, что количество растворенного органического углерода в океанах пропорционально количеству продуцируемого органического вещества и количеству биогенных элементов, содержащихся в объеме океанов (см. главу 7, табл. 7.8 и 7.9), то из общего количества  $C_{орг}$   $2,19 \cdot 10^{12}$  т на Северный Ледовитый океан приходится  $4,4 \cdot 10^9$ , на Атлантический —  $0,37 \cdot 10^{12}$ , на Индийский —  $0,45 \cdot 10^{12}$  и на Тихий океан —  $1,37 \cdot 10^{12}$  т. Средняя концентрация  $C_{орг}$  под единицей площади в океанах составляет (мг С/м<sup>2</sup>): в Северном Ледовитом 0,34, в Атлантическом 4,03, в Индийском 6,04 и в Тихом океане 7,61. Однако в одинаковых по продуктивности районах разных океанов концентрация  $C_{орг}$  под единицей площади (или в единице объема) практически одна и та же, независимо от принадлежности к тому или иному океану (табл. 8.2).

Выше были отмечены главные особенности вертикального распределения растворенного органического углерода — максимальные концентрации в слое фотосинтеза, т. е. там, где продуцируется органическое вещество, и наименьшие концентрации — в глубинных водах, где скорость разложения органического вещества минимальна. Различия в концентрациях  $C_{орг}$  между высоко-

Таблица 8.2. Содержание растворенного  $C_{орг}$  (мг/л) в различных по продуктивности районах океанов

Слой, м	Малопродуктивные районы		Среднепродуктивные районы		Высокопродуктивные районы	
	предельные значения	среднее	предельные значения	среднее	предельные значения	среднее
Атлантический океан						
0—100	1,3—1,9	1,8	1,8—2,8	2,4	2,4—4,0	2,8
100—200	1,3—1,9	1,7	1,8—2,8	2,3	2,2—4,0	2,6
200—500	1,3—1,8	1,6	1,7—2,6	2,1	2,0—3,5	2,4
500—1000	1,2—1,7	1,5	1,6—2,2	1,9	1,8—3,2	2,2
1000—2000	1,2—1,6	1,3	1,3—1,8	1,6	1,4—2,5	1,8
2000—4000	1,1—1,5	1,3	1,3—1,7	1,5	1,4—2,5	1,7
Индийский океан						
0—100	1,3—1,9	1,8	1,8—3,0	2,4	2,4—4,0	2,8
100—200	1,3—1,9	1,7	1,8—3,0	2,3	2,2—4,0	2,6
200—500	1,3—1,8	1,6	1,8—2,6	2,1	2,0—3,5	2,4
500—1000	1,2—1,7	1,5	1,7—2,2	1,9	1,8—3,0	2,2
1000—2000	1,2—1,6	1,3	1,3—1,8	1,6	1,4—2,5	1,8
2000—4000	1,1—1,5	1,3	1,3—1,7	1,5	1,4—2,2	1,7
Тихий океан						
0—100	1,3—1,9	1,8	1,8—3,0	2,4	2,4—4,0	2,8
100—200	1,3—1,9	1,7	1,8—3,0	2,3	2,2—4,0	2,6
200—500	1,3—1,8	1,6	1,8—2,6	2,1	2,0—3,5	2,4
500—1000	1,2—1,7	1,5	1,7—2,2	1,9	1,8—3,2	2,2
1000—2000	1,2—1,6	1,3	1,3—1,8	1,6	1,4—2,5	1,8
2000—4000	1,1—1,5	1,3	1,3—1,7	1,5	1,4—2,2	1,7

Примечание. Из-за неравномерного распределения органического вещества на любой глубине могут быть встречены величины  $C_{орг}$  выше указанных предельных значений

и малопродуктивными районами, возникающие в слое фотосинтеза, сохраняются (хотя и в сглаженном виде) по всей водной толще (см. рис. 8.5).

На границах раздела вода—атмосфера и вода—дно концентрация  $C_{орг}$  существенно увеличивается по сравнению с поверхностной и придонной водой. В поверхностном микрослое толщиной в доли миллиметра — области жизни нейстонных и плейстонных организмов, где концентрация микроорганизмов на один-три порядка больше, чем в подстилающей подповерхностной воде, — содержание  $C_{орг}$  в 1,5—2 раза больше, чем на глубине 0,5—1,5 м (Цыбань и др., 1977; Бордовский и др., 1979; Garret, 1967; Williams, 1967).

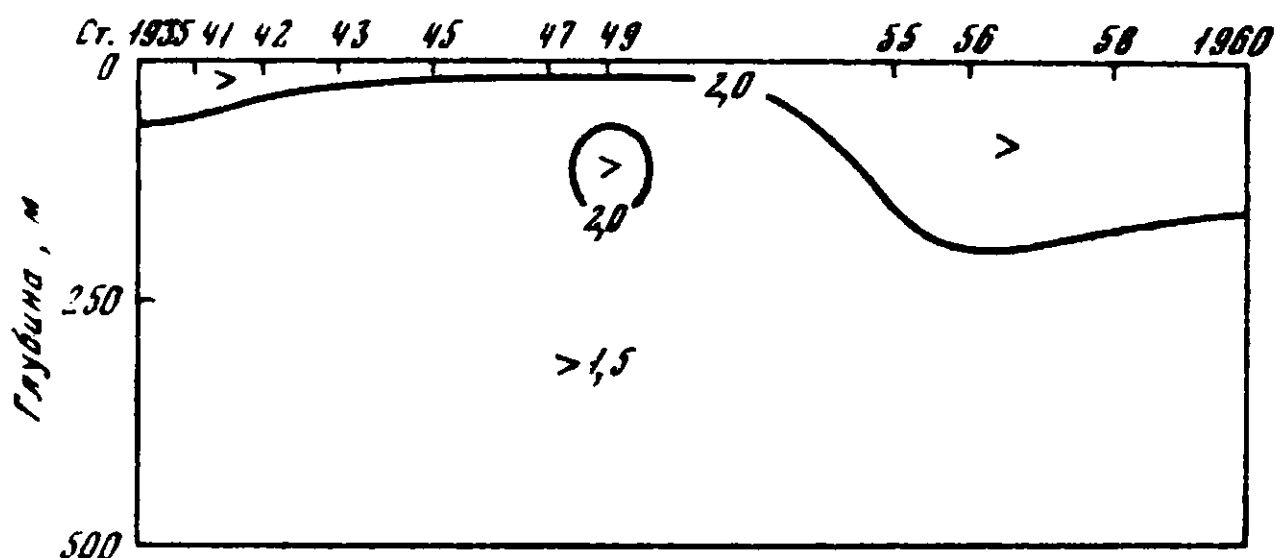


Рис. 8.6. Распределение органического углерода (в мг С/л) в Индийском океане на разрезе по 65—67° в. д.

В истинно придонном слое — в 1—2 м над дном — концентрация  $C_{орг}$  повышается по сравнению с глубинными водами в мало- и среднепродуктивных районах на 0,2—0,4 мг С/л, достигая величин 1,5—1,9 мг С/л. В высокопродуктивных районах концентрация  $C_{орг}$  в придонном слое увеличивается на 0,5—1,0 мг С/л, достигая величин 2,0—3,2 мг С/л (Бордовский, 1978; Бордовский и др., 1979).

Количество определений  $C_{орг}$  в океанах еще недостаточно, чтобы построить карты его распределения. Но их достаточно для построения разрезов в некоторых районах океана. На рис. 8.6 представлен разрез по 65—67° в. д. в северной части Индийского океана от 15° ю. ш. до устья Инда, построенный по определениям, выполненным в мае 1976 г. в 22-м рейсе НИС «Академик Курчатов» на приборе С. В. Люцарева по методу мокрого сжигания (Бордовский и др., 1979). Большим содержанием  $C_{орг}$  — более 2,0 мг С/л с отдельными пятнами и прослоями  $> 4,0$  мг С/л не только в слое фотосинтеза, но и ниже — до глубин 150—200 м — выделяются Аравийское море, зона экватора и зона южноэкваториальной дивергенции. Это районы с высокой и средней величиной биологической продуктивности (Кабанова, 1961, 1964, 1968; Парин, 1975). Данные рис. 8.6 показывают, что в водах исследованной части Индийского океана существует прямая зависимость между уровнем продуктивности и концентрацией  $C_{орг}$ : чем больше первичная и конечная продукция, тем больше содержание  $C_{орг}$  в воде под единицей площади.

Разрез в экваториально-тропической зоне Тихого океана (рис. 8.7) построен по определениям в западной части океана С. В. Люцарева (Люцарев и др., 1972), по определениям в центральной части океана Н. Д. Стариковой (1966) и по определениям В. С. Филиппова на приборе С. В. Люцарева в восточной части океана (Бордовский, 1978). Согласно О. И. Кобленц-Мишке (1967), экваториально-тропическая зона Тихого океана западнее 150° в. д. относится к высокопродуктивным районам; между 150° в. д. и 150° з. д. — к малопродуктивным; между 150° з. д. и 100° з. д. — к среднепродуктивным и восточнее 100° з. д. — к высокопродуктивным районам.

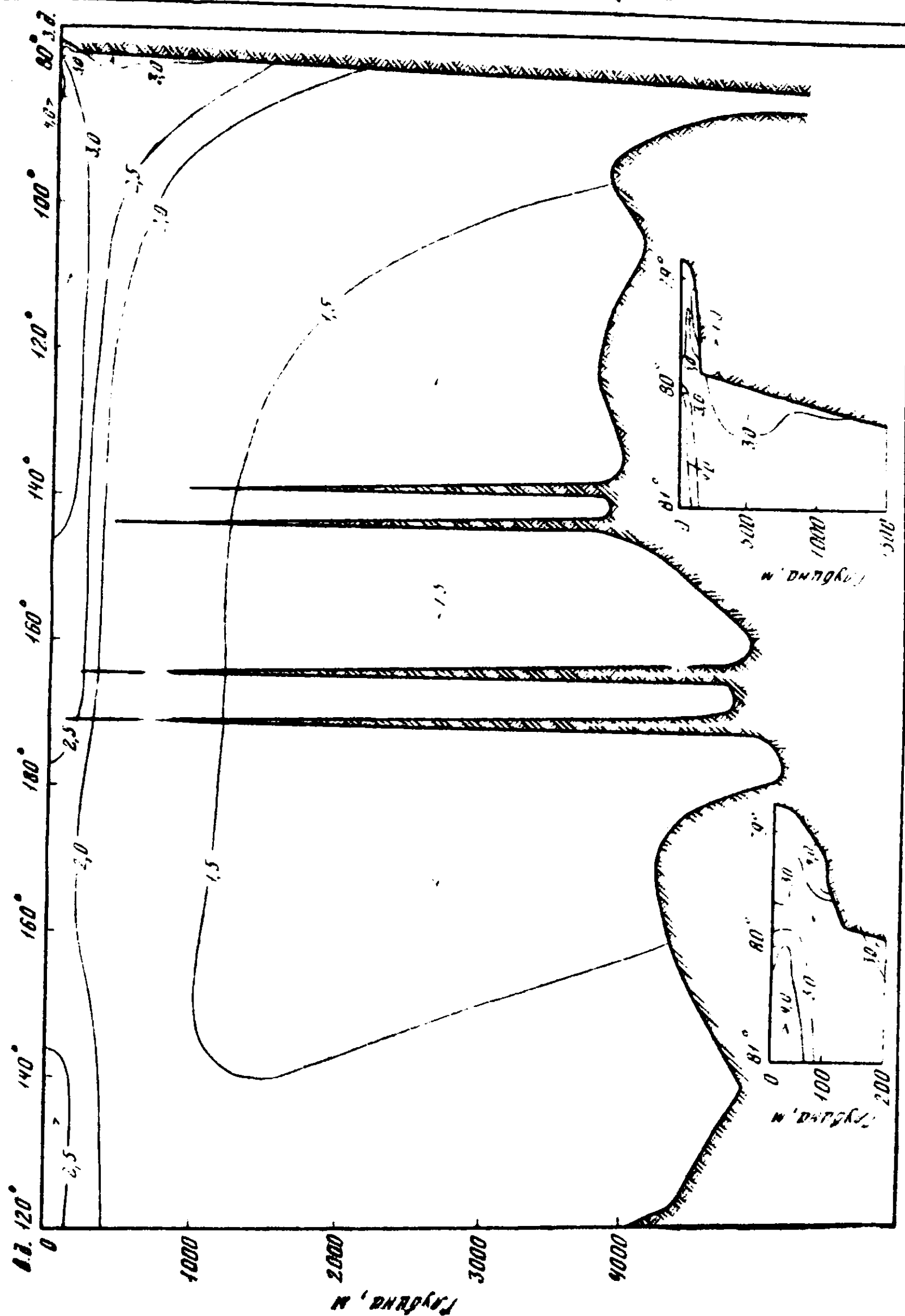


Рис. 8.7. Распределение органического углерода (в мг C/l) в экваториально-тропической зоне Тихого океана



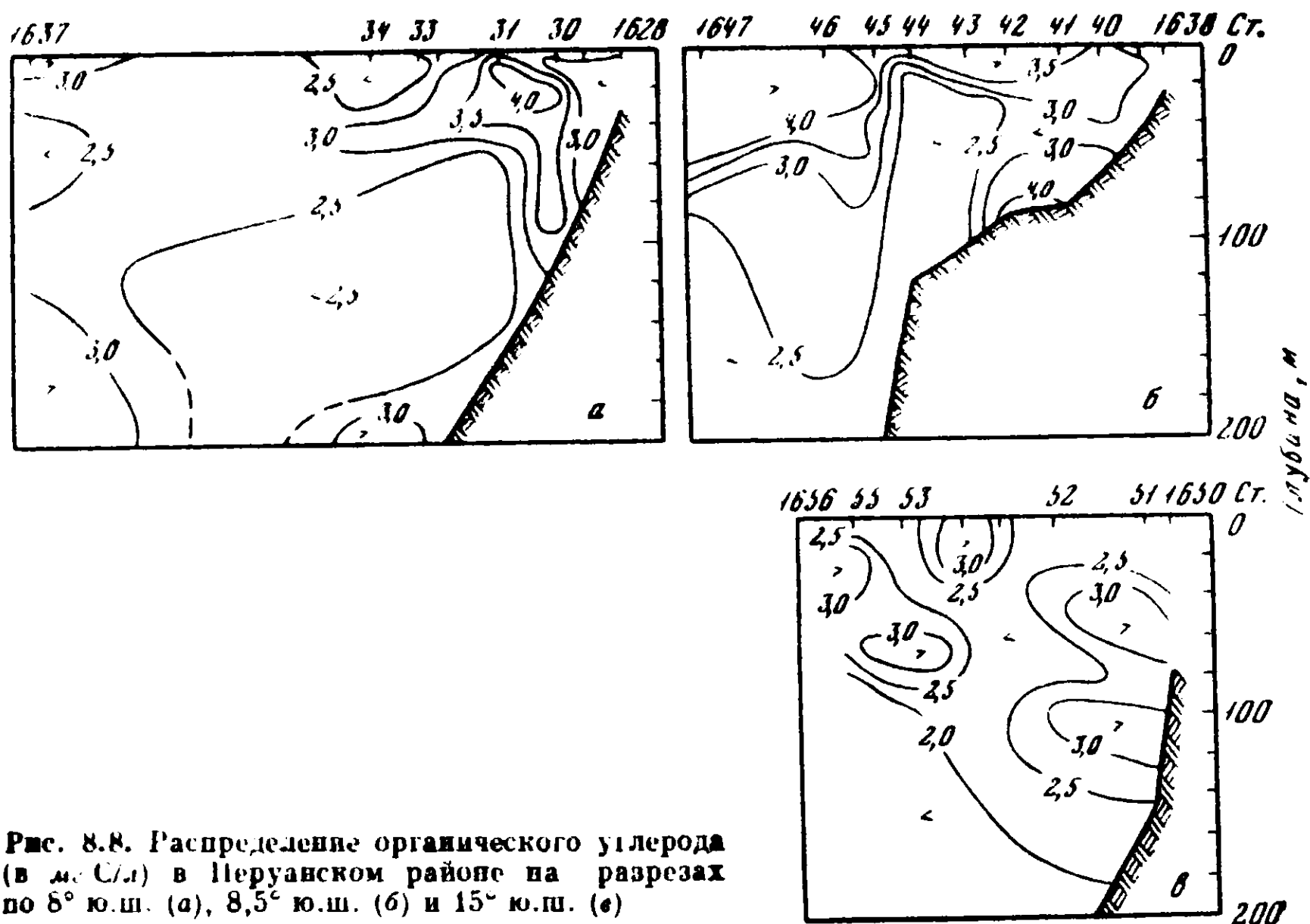


Рис. 8.8. Распределение органического углерода (в мг С/л) в Перуанском районе на разрезах по 8° ю.ш. (а), 8,5° ю.ш. (б) и 15° ю.ш. (в)

Прямая связь между величиной первичной продукции и концентрацией  $C_{орг}$  наиболее отчетливо проявляется в слое фотосинтеза и во всем слое 0—200 м. Из рис. 8.7 видно, что в западной высокопродуктивной части океана содержание  $C_{орг}$  в слое 0—200 м больше 2,5 мг С/л. Еще большие концентрации  $C_{орг}$  отмечаются в наиболее продуктивной восточной части океана<sup>2</sup>: 2,5—4,5 мг С/л в слое 0—200 м и 2,0—2,5 мг С/л до глубин 1500—2000 м. Детальное распределение  $C_{орг}$  на трех разрезах в Перуанском районе в марте 1978 г. показано на рис. 8.8. Максимальным величинам первичной продукции, измеряемым несколькими единицами г С/м<sup>2</sup>·сут (Сорокин, 1978), соответствовали величины растворенного  $C_{орг}$  3—4 мг С/л.

Влияние высокой биологической продуктивности прослеживается не только в поверхностных водах, но и на больших глубинах. Это видно по сравнительно большим концентрациям  $C_{орг}$  — более 1,5 мг С/л в слое 1000—4000 м в западной и восточной частях океана (см. рис. 8.8). В мало- и среднепродуктивных районах океана на больших глубинах (слой 1000—4000 м) содержание  $C_{орг}$  меньше 1,5 мг С/л (1,2—1,4 мг С/л).

Органическое вещество океанских, как и всех природных, вод содержит легко окисляющееся и устойчивое к окислению вещество. Водный гумус — устойчивое к биохимическому окислению органическое вещество — распределен более или менее равномерно во всей водной толще, в то время как нестойкое органическое вещество сосредоточено главным образом в верхнем 200-метровом слое — 83% от ежегодно продуцируемого при фотосинтезе органического вещества (Скопинцев, 1975а), т. е.  $36,5 \cdot 10^9$  т С, или в среднем 0,52 мг С/л. В слой 200—1000 м поступает всего 12% от ежегодно продуцируемого

<sup>2</sup> Достоверность этих результатов подтверждается расчетом по независимым параметрам (см. главу 7). Ранее полученные результаты (Holm-Hansen et al., 1966; Люшарев и др., 1975) были занижены в несколько раз. — Прим. ред.

при фотосинтезе нестойкого органического вещества, т. е.  $5,3 \cdot 10^9$  т С, или 0,02 мг С/л. В слое от 1000 м до дна сосредоточено 77% объема вод Мирового океана и только 5% ежегодно продуцируемого органического вещества, т. е.  $2,2 \cdot 10^9$  т С, или 0,002 мг С/л.

Таким образом, можно считать, что концентрация органического углерода в слое 1000—4000 м характеризует содержание стойкого к окислению органического вещества во всей водной толще океана. В среднем для океанов она равна  $1,35 \pm 0,15$  мг С/л.

В связи с различиями результатов определений  $C_{орг}$  разными авторами важно оценить достоверные минимальные концентрации  $C_{орг}$  в верхнем 200-метровом слое. Средняя для всего Мирового океана концентрация нестойкого органического вещества в этом слое составляет, как отмечалось выше, 0,52 мг С/л. Минимальная концентрация нестойкого органического вещества даже в малопродуктивных районах в этом слое всегда выше 0,2 мг С/л. Отсюда видно, что минимальная концентрация  $C_{орг}$  на поверхности и в слое 0—200 м в малопродуктивных районах океана может иметь значения  $\sim 1,4$  мг С/л, хотя для этих районов в слое фотосинтеза наиболее характерны величины 1,7—1,9 мг С/л. В среднепродуктивных районах минимальная концентрация  $C_{орг}$  в слое 0—200 м обычно более 2,0 мг С/л, а в высокопродуктивных — более 2,5 мг С/л.

В малопродуктивных районах на глубинах 2000—4000 м органическое вещество практически целиком состоит из биохимически устойчивого водного гумуса. Потребление кислорода на рассматриваемых глубинах находится в пределах 0,001—0,002 мл/л·год (см. табл. 5.1), что соответствует в среднем около 0,8 мг С/л·год (при кислородном эквиваленте 2,1 мл  $O_2$  на 1 мг С). Следовательно, при средней концентрации стойкого органического вещества 1,6 мг С/л на его полное окисление потребуется  $\sim 2000$  лет.

Время пребывания стойкого органического вещества в океане может быть оценено как частное от деления общего его количества ( $2,19 \cdot 10^{12}$  т С) на количество  $C_{орг}$ , приносимого ежегодно в океан (или переходящего в донные осадки за год). По Е. А. Романкевичу (1977), в океан за год поступает  $1 \cdot 10^9$  т С (и такое же количество переходит в осадки за год). Отсюда следует, что время пребывания стойкого органического вещества должно составлять 2190 лет. Для сравнения отметим, что время пребывания радиоактивного углерода в глубинных водах северо-восточной части Тихого океана было определено равным  $3400 \pm 300$  лет (Williams et al., 1969); «возраст» стабильного углерода меньше, 2194 года. Максимальный «возраст» растворенного органического углерода, определенный радиоуглеродным методом, достигает 5300—6600 лет (Jeffrey, Lee, 1977).

При таком большом «возрасте» водного гумуса его следует считать весьма консервативной характеристикой океанских вод, сопоставимой с соленостью. А это означает, что заметных колебаний в концентрации гумуса в водной толще океана ожидать не следует. Изменчивость в распределении  $C_{орг}$  в воде океана зависит главным образом от изменчивости распределения нестойкого органического вещества.

#### 8.4. УГЛЕРОД ВЗВЕШЕННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА

В. И. Вернадский (1921, 1933) одним из первых поставил задачу изучения органического вещества взвеси в биогеохимическом аспекте. Давно также была осознана важная геофическая функция взвешенного органического вещества (Möbius, 1880; Lohmann, 1908). Однако его интенсивное изучение (не только вещества живого планктона, но и суммы живого и неживого органического вещества) началось лишь в середине — конце 1950-х годов. В разные годы обобщению накопленных материалов были посвящены специальные

Таблица 8.3. Содержание взвешенного органического углерода в водах поверхностного слоя (~ 0—7 м) Мирового океана по данным сепарации (Романкевич, 1977)

Океан	Число проб	Концентрация, мкг Сорг/л		Частота встречаемости, %				
		предельные значения	среднее	<5 мкг/л	5—10	10—50	50—100	>100 мкг/л
Тихий	76	1,4—140,8	36,7	11	9	54	21	5
Атлантический	54	6,9—620	61,2	0	13	52	22	13
Индийский	81	3—389	63,1	1	0	60	19	20
Мировой	211	1,4—620	53,1	4	7	56	20	13

Таблица 8.4. Содержание Сорг в сухом веществе в поверхностном слое (~ 0—7 м) Мирового океана (Романкевич, 1977)

Океан	Число проб	Концентрация, %		Частота встречаемости, %			
		предельные значения	среднее	<5%	5—10	10—20	>20%
Тихий	80	0,5—21,5	7,2	51	20	23	1
Атлантический	55	3,2—21,5	11,1	5	50	38	7
Индийский	91	1,4—22,0	10,3	11	41	46	2
Мировой	226	0,5—22,0	9,4	24	35	38	3

работы (Лисицын, 1964; Богданов и др., 1971; Романкевич, 1977; Parsons, 1963; Riley, 1970; Nakajima, 1973).

Несмотря на заметные успехи исследования взвешенного органического вещества, до сих пор существуют большие методические трудности получения сопоставимых результатов. В настоящее время они в основном обусловлены различиями в способах отбора проб, в способах и режимах фильтрации и сепарации, а также различиями в качестве фильтров.

В поверхностном слое вод Мирового океана по данным 211 проб, собранных сепараторами в ряде рейсов НИС «Обь» и «Витязь», содержание взвешенного Сорг колеблется от 1,4 до 620 мкг/л и составляет в среднем  $53,1 \pm \pm 26,4$  мкг/л (табл. 8.3, 8.4). Пределы наблюдаемых концентраций взвешенного Сорг в Тихом, Атлантическом и Индийском океанах велики, но наиболее часто во всех трех океанах встречаются концентрации 10—50 мкг/л (52—60% всех случаев). По средним значениям Тихий океан беднее Атлантического и Индийского по содержанию взвешенного Сорг из-за обширных в нем площадей олиготрофных вод: в Тихом океане — 55%, в Атлантическом — 31%, в Индийском — 27%. Различия между Индийским и Атлантическим океанами оказались недостоверными.

Полученные в настоящее время материалы по распределению взвешенного Сорг (Богданов и др., 1971; Романкевич, 1977; Chester, Stoner, 1974) показывают, что максимальные концентрации характерны для перитических районов океана (для шельфов, континентальных склонов и прилегающих частей котловин), а минимальные — для пелагических областей ложа океана в тропических и субтропических широтах.

К концу 1960-х годов в Институте океанологии АН СССР был накоплен значительный объем информации о распределении в толще вод различных районов Мирового океана взвешенного органического вещества, полученного методом фильтрации (Богданов, Лисицын, 1968; Богданов, Шапошникова,

1970). Анализ этих материалов и сопоставление их с распределением  $C_{org}$  в донных осадках позволили обосновать представление об унаследовании распределения взвешенного  $C_{org}$  в глубинах океана, а также органического вещества в поверхностном слое донных осадков от распределения взвешенного органического вещества и первичной продукции в слое фотосинтеза.

В обстоятельной работе Г. Райли (Riley, 1970) рассмотрены биологические аспекты проблемы взвешенного органического вещества в океане. В поверхностных водах сезонные и региональные различия в содержании взвешенного  $C_{org}$  в основном связаны с циклами развития растений. Растворенное органическое вещество может переходить на различных поверхностях раздела во взвешенную форму и усложнять распределение взвешенного органического вещества в толще вод и тип его связи с биологической продуктивностью. Было отмечено, что в целом между содержанием взвешенного  $C_{org}$  в глубинных водах того или иного района океана и величиной продукции фитопланктона имеет место прямая корреляция. Это подтверждает мнение о том, что вертикальный транспорт взвешенного органического вещества происходит быстрее, чем горизонтальный перенос течениями или диффузией. Однако существенный перенос взвешенного вещества течениями, видимо, имеет место так как без этого трудно объяснить в ряде случаев наблюдаемое вертикальное распределение взвешенного  $C_{org}$ .

Обширные материалы по распределению взвешенного органического углерода и азота в толще вод Тихого океана были получены в 1965—1970 гг. японскими исследователями. На меридиональном разрезе по  $155^\circ$  в. д. от  $50^\circ$  с. ш. до  $15^\circ$  ю. ш. было выделено 6 типов вод в соответствии со средним содержанием в них указанных выше параметров. В каждом из этих типов вод наблюдалась строгая корреляция между содержанием взвешенного органического вещества в слоях 0—150 и 150—4000 м (Ichikawa, 1971; цит. по: Nakajima, 1973).

В северо-западной части Тихого океана было выполнено несколько сот определений общего количества взвеси, содержания взвешенных  $C_{org}$ ,  $N_{org}$  и показано наличие региональных различий в их концентрации как в поверхностных, так и в глубже лежащих водах (Nakajima, 1973). Наиболее высокие средние концентрации для всех районов были характерны для поверхностного слоя (0—50 м), в котором содержание взвеси и взвешенного  $C_{org}$  колебалось в пределах 0,10—3,96 и 15—450  $мг/л$  (соответственно). Высокое содержание взвешенного  $C_{org}$  было свойственно нескольким десяткам верхних метров. Глубже фотического слоя выделялись два максимума  $C_{org}$ . Один из них был приурочен к глубинам основного галоклина, а другой — к промежуточным субарктическим водам. Со средним содержанием взвешенного  $C_{org}$  и  $N_{org}$  в поверхностном слое линейно коррелировало среднее содержание взвешенного  $C_{org}$  в нижележащей толще, где оно составляло 0—155  $мг/л$ .

Д. Мензел и Д. Райтер (Menzel, Ryther, 1970; Menzel, 1974) рассмотрели распределение взвешенного  $C_{org}$  в глубинах океана и пришли к выводам, резко отличающимся от изложенных выше. По мнению Д. Мензела, взвесь в глубинах океана имеет нейтральную плавучесть и не оседает, взвешенное органическое вещество устойчиво к разложению и не утилизируется *in situ* организмами. Колебания концентрации взвешенного  $C_{org}$  в глубинах океана малы (4—15  $мг/л$ ), а распределение однообразно и гомогенно. Содержание взвешенного  $C_{org}$  глубже 200—400 м не зависит от величины первичной продукции.

В 1971—1973 гг. в ряде рейсов ИИС «Витязь», «Дмитрий Менделеев» и «Академик Курчатов» методом фильтрации воды через стекловолоконные фильтры Whatman GF/C были получены пробы взвеси от поверхности до глубины 5500 м в области шельфа и континентального склона Перу, в Северо-Восточной, Перуанской, Каролинской и Западно Марьянской котловинах.

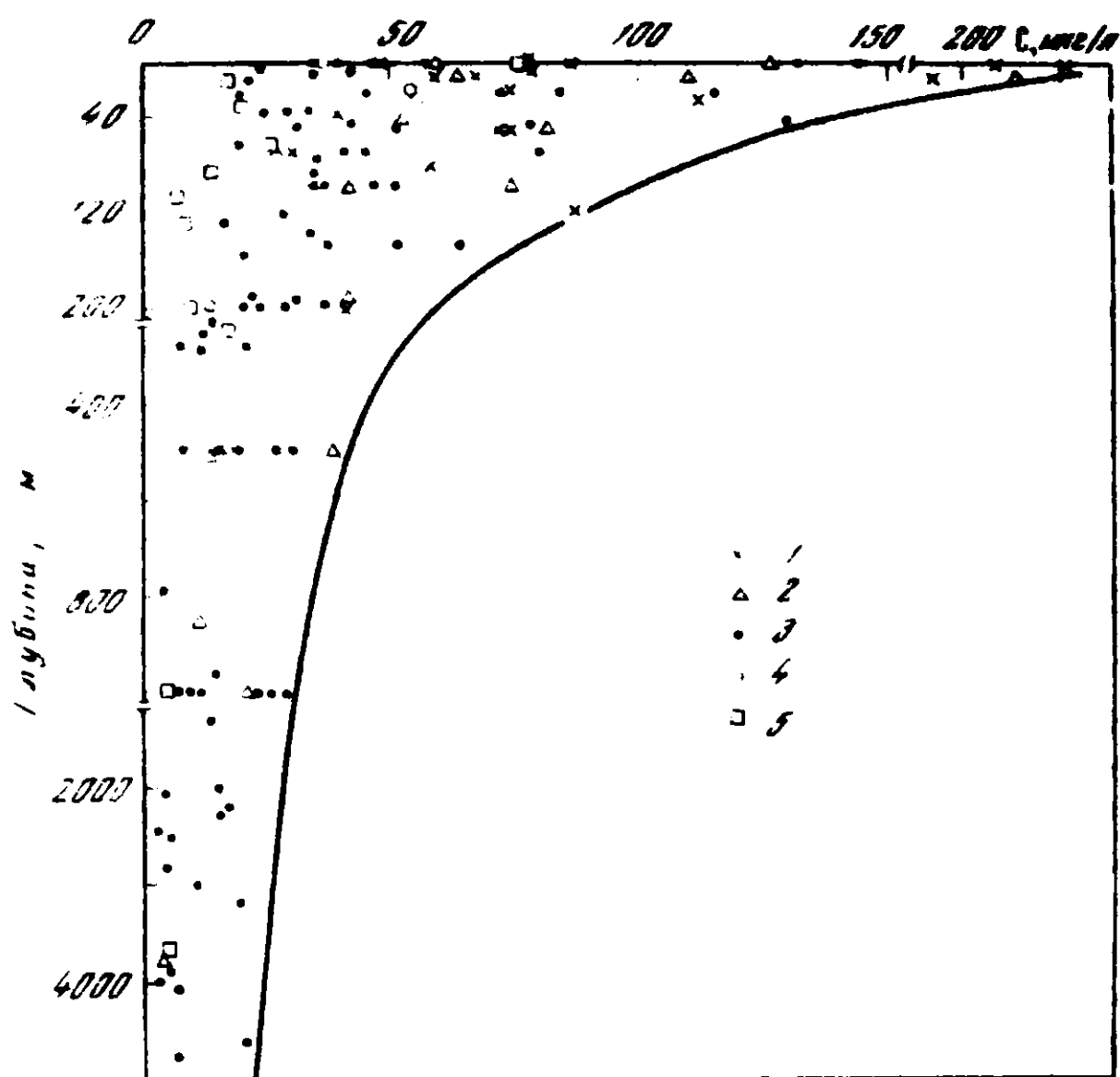


Рис. 8.9. Распределение углерода взвешенного органического вещества в толще под Тихого океана

1 — шельф; 2 — склон; 3 — ложе; 4 — Японское море; 5 — море Сулу (Романкевич, 1977)

в Японском море, в море Сулу и вблизи атоллов западной части Тихого океана, а также в районах Аргентинской котловины и на склоне Южно-Сандвичева желоба (Романкевич, 1977). По этим данным в верхнем 100-метровом слое вод Тихого океана имеют место значительные колебания концентрации взвешенного  $C_{орг}$  (13,7—402  $\text{мкг/л}$ ) при средневзвешенном содержании  $63,7 \pm 32,2 \text{ мкг/л}$  (рис. 8.9). В слое 100—200 м уменьшается размах этих колебаний (6,7—87,6  $\text{мкг } C_{орг/л}$ ) и средневзвешенное содержание  $C_{орг}$  ( $41,8 \pm 20,2 \text{ мкг/л}$ ). Глубже 200 м различия между станциями еще более сглажены, а средневзвешенное содержание  $C_{орг}$  составляет  $18,4 \pm 7,4 \text{ мкг/л}$  (200—1000 м) и  $11,2 \pm 5,1 \text{ мкг/л}$  (глубже 1000 м).

Анализ имеющегося материала показал, что характерными чертами распределения взвешенного  $C_{орг}$  в океане являются значительные колебания содержания и резкое уменьшение в верхних 200 м (градиент  $0,219 \text{ мкг } C_{орг/л \cdot м}$ ), слабо выраженное уменьшение в интервале 200—1000 м (градиент  $0,052 \text{ мкг/л} \cdot \text{м}$ ) и лишь тенденция к снижению глубже 1000 м (градиент  $0,004 \text{ мкг/л} \cdot \text{м}$ ). Между 200 и 1000 м повышенное содержание взвешенного  $C_{орг}$  наблюдалось над материковым склоном в районе Перу, в высокопродуктивной восточной экваториальной зоне Тихого океана, а минимальные значения — в малопродуктивных областях (Западно Мариацкая и Перуанская котловины, море Сулу).

Глубже 1000 м различия в содержании взвешенного  $C_{орг}$  по абсолютным значениям невелики (4,0—21,8  $\text{мкг/л}$ ), но они все же в несколько раз больше ошибки определения ( $\pm 10\%$ ). Все это свидетельствует о наличии региональных различий в содержании взвешенного  $C_{орг}$  на больших глубинах океана. Таким образом, полученные материалы не подтверждают представление о полной изолированности глубинного взвешенного органического вещества

от влияния фотической зоны. В морях содержание взвешенного  $C_{орг}$  колеблется в больших пределах, и во многих из них оно выше, чем в открытом океане.

Таким образом, характерной чертой регионального распределения взвешенного органического вещества является прямая корреляция с биологической продуктивностью. Наиболее важным проявлением этой закономерности является увеличение  $C_{орг}$  в ряду: центральные халистастические области океана — краевые части ложа — подводные окраины континентов — зоны прибрежных апвеллингов. Причинами этих глобальных закономерностей являются не только увеличение в этом направлении первичной продукции, но и уменьшение сбалансированности системы синтез — разложение органического вещества (Романкевич, 1977).

По материалам анализа 292 сепарационных проб среднее содержание взвешенного  $C_{орг}$  в сухом веществе взвеси составляет около 11%, т. е. примерно 20% взвеси в поверхностном слое Мирового океана представлено органическим веществом.

Региональное распределение взвешенного органического вещества в сухом веществе взвеси сложнее и существенно отличается от распределения его концентраций в единице объема воды. Большое влияние на эту величину оказывает степень разбавления органического вещества терригенным материалом, а также зольность фито- и зоопланктона. Экваториально-тропическая зона выделяется повышенным содержанием органического вещества в составе взвеси. Это может быть связано с большей долей во взвеси малозольного органического вещества консументов и увеличением в планктоне перидиниевых, а в ряде мест (например, около Новой Гвинеи и в Красном море) — синезеленых водорослей, не имеющих минерального скелета. Влияние разбавляющего терригенного материала, содержащего обычно мало  $C_{орг}$ , сказывается у берегов Антарктиды и маскируется около Камчатки и Курильских островов, где пробы были взяты в период цветения планктона. Содержание  $C_{орг}$  во взвеси здесь такое же, как в диатомовых водорослях (12—20%).

Вследствие более быстрого разложения органического вещества по сравнению с растворением минеральной части взвеси вполне логично было бы ожидать уменьшения содержания взвешенного  $C_{орг}$  в составе сухого вещества взвеси с глубиной. Однако определения органического вещества в фильтрационных пробах взвеси, полученных в Северной Атлантике (Gordon, 1970), в северо-западной части Тихого океана, в Японском и Беринговом морях (Nakajima, 1973), не выявили систематического уменьшения с глубиной содержания взвешенного  $C_{орг}$  в сухом веществе взвеси. Вместе с тем сравнение средних значений содержания взвешенного  $C_{орг}$  в водах глубже 1000 м с теми, которые были встречены в слое 0—50 м, позволяет отметить более низкое в целом его содержание в глубинах океана.

Соотношение растворенного и взвешенного живого органического вещества. Относительное содержание взвешенного  $C_{орг}$  от общей суммы  $C_{орг}$  колеблется в Тихом океане от 0,2 до 19,3%, т. е. в 50—100 раз. Максимальные величины характерны для высокопродуктивных районов, низкие — для малопродуктивных и для глубинных вод океана. В верхнем слое океана (0—100 м) среднее содержание взвешенного  $C_{орг}$  от общей суммы  $C_{орг}$  составляет  $4,8 \pm 2,9\%$ , для 0—3800 м — около 1,5%. В прибрежных районах океанов и в морях доля взвешенного  $C_{орг}$  от общего содержания  $C_{орг}$  обычно выше. Особенно высокое относительное содержание взвешенного  $C_{орг}$  имеет место в поверхностной пленке воды, где содержание растворенного органического вещества также обычно выше, чем в подповерхностном слое.

Наиболее активной и короткоживущей частью взвеси является живое органическое вещество. Усилия определить соотношение живого и неживого органического вещества во взвеси предпринимались давно (Lohmann, 1908).



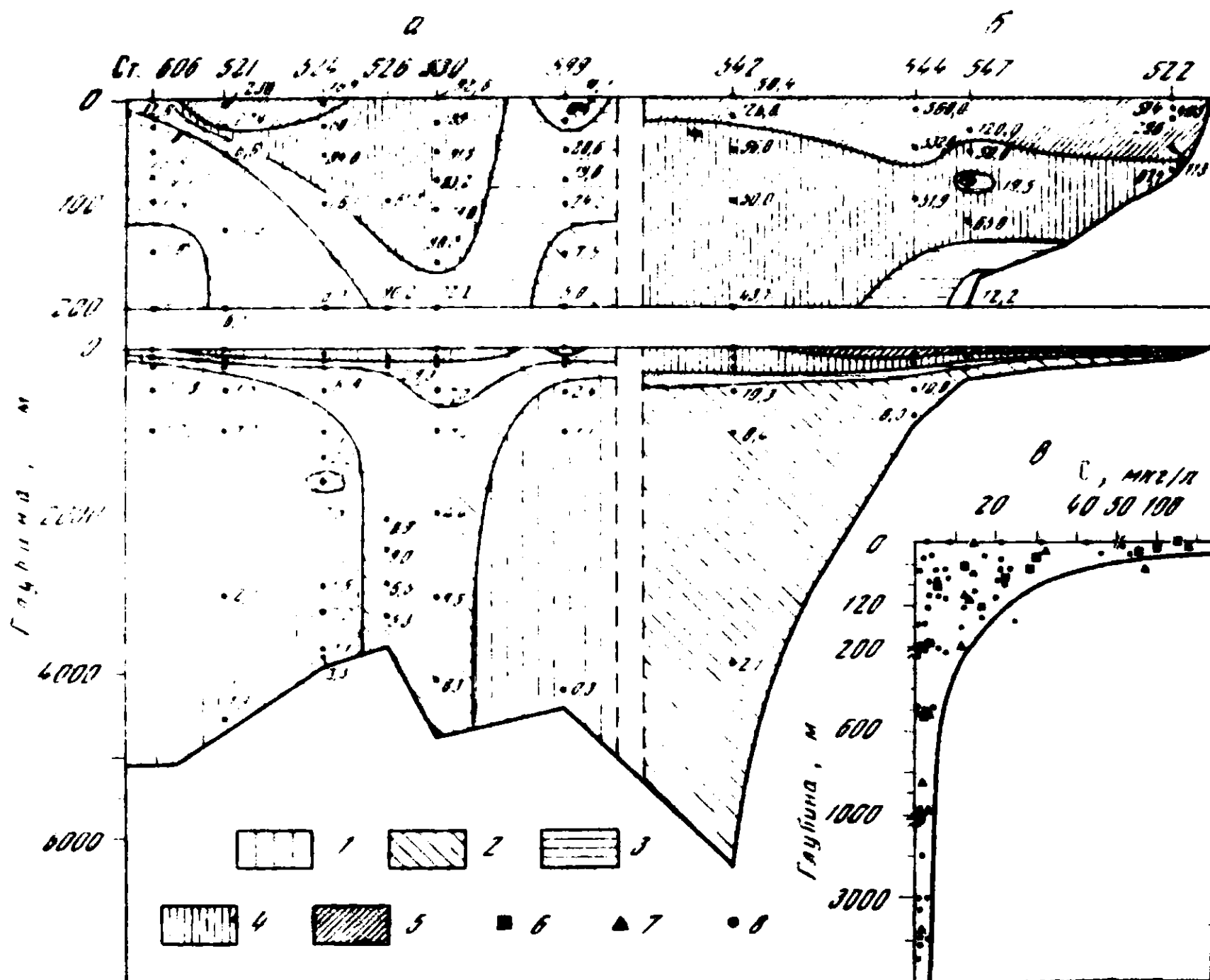


Рис. 8.10. Распределение аденозинтрифосфата в восточной экваториально-тропической области (а) и в районе Перу (б) и углерода живого вещества (в) в толще вод Тихого океана

Номер кривой	$10^{-3}$ мг АТФ/л	мг $C_{ж}$ /л	Номер кривой	$10^{-3}$ мг АТФ/л	мг $C_{ж}$ /л
1	<1	<1	4	40—100	10—25
2	1—20	1—5	5	>100	>25
3	20—40	5—10			

6 — шельф; 7 — склон; 8 — ложе океана (Романкович, 1977)

Методы, которые в настоящее время используются для этой цели, основаны на прямом микроскопировании или на определении какого-либо или каких-либо неустойчивых к гидролизу органических соединений, входящих в состав живого органического вещества, например, хлорофилла, белка, фосфора, аденозинтрифосфата (АТФ) (Финенко, 1965; Финенко, Остапеня, 1971; Мельников, 1975; Riley, 1959, 1970; Krey, 1961; Zeitschel, 1970; Babenerd et al., 1973; Holm-Hansen, 1970, 1973; Bergman, Erpley, 1974). Микроскопическое изучение взвеси показало, что в ее составе обычно преобладает неживое органическое вещество (72—99%), хотя в период цветения количество идентифицируемого органического вещества может достигать 100% (Финенко, Заика, 1970; Богданов и др., 1971).

В настоящее время в ряде районов океана определено распределение по вертикали АТФ и рассчитано содержание живого вещества. На рис. 8.10 представлены результаты определения АТФ, полученные сотрудниками Института океанологии АН СССР в восточной экваториально-тропической зоне Тихого океана и в районе Перу. Живое органическое вещество, рассчитанное по АТФ, было встречено на всех глубинах, но в значительном количестве — лишь в верхних слоях океана. Доля  $C_{орг}$  живого вещества во взвешенном  $C_{орг}$  составляла в области перуанского шельфа 38—100% при средневзвешенном



значении для столба воды 0—70 м 66% от взвешенного  $C_{орг}$ ; в области континентального склона Перу средневзвешенное значение в слое 0—200 м составляло на различных станциях 16—41%, а в восточной экваториально-тропической зоне — в среднем 15%; глубже 200 м эта доля составляла 1—20%, при медианном значении — 6,9%.

Несмотря на сложный характер распределения живого органического вещества по данным определения АТФ, общие закономерности его распределения проявляются достаточно четко. Неживое органическое вещество (или органический детрит) количественно преобладает в большинстве проб. В верхних слоях исследованного района океана живое органическое вещество составляет больший процент от взвешенного органического вещества. Явное доминирование неживого органического вещества имеет место глубже 200 м, где оно составляет 77,8—99,8% от взвешенного  $C_{орг}$ . В глубинах океана встречаются слои (облака) сгущения живого вещества. Они могут играть важную роль в формировании биологической структуры вод и влиять на биогеохимию элементов (Виноградов, 1968; Виноградов и др., 1971, 1975; Сорокин, 1973; Мельников, 1975). Приведенные данные о содержании живого органического вещества в составе взвеси восточной экваториально-тропической зоны Тихого океана коррелируют с теми, которые известны для Саргассова моря и перуанского района: 50—100% в фотической зоне, 6% на глубине 700 м и 1—4% глубже 1000 м (Holm-Hansen, 1970; Hobbie et al., 1972). В основных чертах эти данные согласуются с материалами о соотношении на различных глубинах океана живого и неживого органического вещества, полученными другими методами (см., например, Menzel, 1974).

По данным Е. А. Романкевича (1977), средневзвешенное содержание взвешенного  $C_{орг}$  в слое 0—4000 м в Тихом океане составляет около 15  $мкг/л$ . Экстраполяция этого значения на объем воды Мирового океана (без морей  $1333 \cdot 10^6 км^3$ ) дает около  $21 \cdot 10^9 т$   $C_{орг}$ . С учетом объема вод морей ( $1370,2 \cdot 10^6 км^3$ ) и среднего содержания в них взвешенного  $C_{орг}$  (100—200  $мкг/л$ ; 4—7 млрд.  $т$ ) общая сумма взвешенного  $C_{орг}$  составляет в Мировом океане 24—27 млрд.  $т$ . В эту оценку не вошла часть органического вещества взвеси, которая имеет размер от 1 до 0,45  $мкм$ . Можно принять, что в Мировом океане в форме взвеси, имеющей размер больше 0,4—0,5  $мкм$ , содержится около 30 млрд.  $т$   $C_{орг}$ . Эта величина не учитывает коллоидное органическое вещество, которое содержится в поверхностных и глубинных водах морей и океанов в значительном количестве (Батурина и др., 1975; Sharp, 1973a; Ogura, 1974). Полученная величина близка к прежней средней оценке (Богданов и др., 1971) и к значению, которое можно получить из приводимого Г. Райли (Riley, 1970) среднего содержания взвешенного  $C_{орг}$  в слое 0—4000 м — около 34 млрд.  $т$ .

В океане основная масса взвешенного  $C_{орг}$  находится глубже фотического слоя (около 82%). Около 50% взвешенного  $C_{орг}$  содержится глубже 1000 м, где бактериальная активность очень низка и окисление органического вещества крайне замедленно (Jannasch et al., 1971, 1973).

Для океана в целом растворенное, взвешенное и живое органическое вещество соотносятся как 100 : 1,7 : 0,16, или в количественном выражении как 1800 : 30 : 2,8 млрд.  $т$   $C_{орг}$  (содержание живого органического вещества дано по В. Г. Богорову (1967, 1971)). Такое распределение или «пирамида масс» органического вещества является результатом динамического равновесия сопряженных процессов его синтеза и распада и отражает различную устойчивость органического вещества к разложению.

Время пребывания в океане основной массы взвешенного органического вещества, определенное различными методами при целом ряде допущений, оценивается по-разному: в 4 года (Riley, 1970) и 10—25 лет (Романкевич, 1977).

### 8.5. СОСТАВ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА

В морях и океанах в растворенной и (или) взвешенной форме обнаружены органические соединения всех трех рядов (алифатические, карбо- и гетероциклические) и практически всех классов: углеводороды, спирты, фенолы, альдогиды, кетоны, карбоновые кислоты, эфиры, амины, аминокислоты, пептиды, белки, углеводы, витамины, пиримидины и пурины. Рассмотрению состава растворенного и взвешенного органического вещества посвящены сотни работ, перечень которых можно найти в ряде обзоров и монографий (Скопшицев, 1950, 1971; Хайлов, 1971; Артемьев, 1976; Koyama, 1962; Duursma, 1961; Riley, 1970; Degens, 1970). Ниже приводятся в основном материалы последних лет, полученные в Институте океанологии АН СССР (Романкевич, 1977).

#### 8.5.1. Азот и фосфор в составе органического вещества

Отношение  $C : N : P$  дает представление о содержании азот- и фосфорсодержащих соединений в составе органического вещества, а изменение этого отношения в растворе и взвеси является важной характеристикой направленности изменения его состава в толще вод океана.

По литературным данным, отношение  $C : N : P$  в растворенном органическом веществе колеблется<sup>3</sup> в очень широких пределах:  $100 : (4 \div 57) : (0,5 \div 3,4)$ . Для отдельных регионов пределы колебаний меньше: во впадине Санта-Каталина  $100 : (6,1 \div 16,5) : (0,8 \div 1,6)$ , в районе Перу  $100 : (5,7 \div 18,1) : (0,5 \div 2,5)$  (Holm-Hansen et al., 1966; Williams, 1967, 1969). Большинство средних значений этих отношений лежит в пределах  $100 : (8 \div 14) : (0,8 \div 1,4)$ . По вертикали отношение  $C : N$  в растворенном органическом веществе, судя по немногочисленным данным для района Калифорнии и Перу, имеет тенденцию уменьшаться, но это уменьшение не носит систематический характер.

По вертикали содержание фосфора в составе растворенного органического вещества, судя по средневзвешенным значениям для слоев 0—100 и  $>1000$  м, уменьшается мало (в 1,1—3 раза) или даже увеличивается. Последнее отмечено в районе Калифорнии, Перу и западной тропической зоны Тихого океана (Романкевич, 1977).

Материалов по величине отношения  $C : N : P$  в составе взвеси значительно больше (Лисицын, 1964; Богданов и др., 1971; Финенко, Остапеня, 1971; Люцарев, Романкевич, 1975; Романкевич, 1977; Parsons, 1962a, b; Holm-Hansen et al., 1966; Williams, 1967; Gordon, 1970, 1971; Hobson, 1971; Nakajima, 1973).

Во взвешенном органическом веществе морей и океанов отношение  $C : N : P$  в большинстве случаев колеблется в пределах  $100 : (2 \div 50) : (0,1 \div 4,1)$ . В фотическом слое, судя по средним значениям для районов, колебания меньше и составляют  $100 : (10 \div 20) : (1 \div 3)$ . Исследования, выполненные в Тихом океане, показали, что взвесь из верхних слоев наследует отношение  $C : N$ , характерное для слагающих ее организмов. Средние значения отношения  $C : N : P$  для взвеси поверхностного слоя вод северо-западной части Тихого океана составляют  $100 : 19,0 : 2,4$  (диатомовая взвесь) и  $100 : 16,3 : 2,0$  (перидиниевая); они близки к значениям для соответствующих типов водорослей (табл. 8.5). Материалы по вертикальному распределению величин отношения  $C : N : P$  в Японском море, на разрезе шельф Перу—Перуанская котловина, а также в экваториально-тропической зоне Тихого океана

<sup>3</sup> Здесь и далее приводятся массовые отношения. Если используются атомные отношения, то это оговаривается.

Таблица 8.5. Биохимический состав взвеси поверхностного слоя вод (0—7 м) в Тихом океане<sup>1</sup> (Романкевич, 1977)

Номер станции	% на сухое вещество				мас. %	доля от Сорг. взвеси <sup>2</sup> , %					Азот соединений, %	Углеводы				% от суммы углеводов	
	C <sub>орг</sub>	N <sub>орг</sub>	P <sub>орг</sub>	SiO <sub>2</sub> (аморф.)		Отношение C : N : P : Si	Белковый азот	Белки солей-растворимые	Углеводы	Липиды <sup>3</sup>		Гуминовые кислоты	олигосахариды	полисахариды			Потери
														водонерастворимые	растворимые		
Диатомовая взвесь (район Курильских островов и Перу)																	
1	16,80	3,712	0,533	—	100 : 22,1 : 3,2 : —	69,0	—	14,3	—	5,3	—	13,0	8,4	78,6	—	—	
2	21,51	4,330	0,499	—	100 : 21,3 : 2,3 : —	62,9	—	7,2	14,6	5,0	—	—	—	—	—	—	
3	12,37	2,208	0,235	16,20	100 : 17,8 : 1,9 : 131	55,8	—	12,6	16,5	4,3	—	—	—	—	—	—	
4 <sup>1</sup>	15,65	2,329	0,340	25,80	100 : 14,9 : 2,2 : 165	46,5	—	14,5	—	—	—	—	—	—	—	—	
Среднее	16,58	3,145	0,402	21,00	100 : 19,0 : 2,4 : 118	58,6	—	12,2	15,6	4,8	—	—	—	—	—	—	
Перидиновая взвесь (северо-западная часть Тихого океана)																	
5	17,61	3,375	0,378	2,70	100 : 19,1 : 2,1 : 15	59,8	15,4	11,9	22,6	4,3	75,8	14,8	13,6	66,7	—1,9	—	
6	16,67	2,640	0,378	1,83	100 : 15,8 : 2,3 : 11	49,6	34,2	15,7	14,7	5,1	69,1	7,3	12,4	77,9	—2,4	—	
7	13,05	1,674	0,195	0,87	100 : 12,8 : 1,5 : 6,7	40,2	14,3	17,1	—	—	35,6	5,3	11,3	80,9	—2,5	—	
8	15,11	2,487	0,282	1,59	100 : 16,5 : 1,9 : 10,5	51,5	24,3	14,8	17,9	—	47,3	5,4	13,1	79,1	—2,4	—	
9	15,79	2,302	0,280	1,55	100 : 14,6 : 1,9 : 10	45,6	23,8	15,5	—	—	52,3	7,2	11,1	77,4	—4,3	—	
10	18,73	3,550	0,411	2,22	100 : 19,0 : 2,2 : 12	59,3	32,1	13,1	17,3	—	54,2	7,8	13,7	72,6	—5,9	—	
Сетон с преобладанием рачкового планктона (северо-западная часть Тихого океана)																	
Отношение max/min	1,5	2,1	2,1	3,1	—	1,5	3,2	1,4	1,5	—	2,1	2,8	1,2	1,2	—	—	
Среднее	16,16	2,671	0,322	1,79	111 : 16,3 : 2,0 : 11	51,0	29,0	14,7	18,1	4,7	55,7	8,0	12,5	75,8	—3,7	—	
11	10,81	2,440	0,228	—	100 : 21,3 : 2,1 : —	69,7	69,4	4,6	—	—	100	9,0	8,1	70,7	—6,2	—	

<sup>1</sup> Все пробы собраны сепараторами, кроме остона (проба ст. 11) и взвеси (проба ст. 4), которые были собраны сетью.

<sup>2</sup> Экстракция смесью хлороформ—метанол (2 : 1) при 25° С.

<sup>3</sup> Совершение углевода принято равным в белках 50%, в углеводах 40%, в липидах 75%, в гуминовых кислотах 55%.

<sup>4</sup> Сетон, состоящий почти целиком из диатомовых Chaetoceros sp. (слой 0—25 м).

<sup>1</sup> Все пробы собраны сепараторами, кроме остона (проба ст. 11) и взвеси (проба ст. 4), которые были собраны сетью.

<sup>2</sup> Экстракция смесью хлороформ—метанол (2 : 1) при 25° С.

<sup>3</sup> Содержание углеводов принято равным в белках 50%, в углеводах 40%, в липидах 75%, в гуминовых кислотах 55%.

<sup>4</sup> Сетон, состоящий почти полностью из диатомовых Chaetoceros sp. (слой 0—25 м).

показали, что отношение  $C : N : P$  на станциях изменяется по-разному, но по средним данным с глубиной доля  $N$  и  $P$  уменьшается:  $100 : 14,6 : 1,6$  в слое  $0-100$  м;  $100 : 13,3 : 1,5$  в слое  $100-200$  м;  $100 : 9,3 : 0,9$  в слое  $200-1000$  м и  $100 : 7,9 : 0,6$  глубже  $1000$  м. Глубже  $1000$  м взвешенное органическое вещество на 40% беднее азотсодержащими и на 60—70% фосфорсодержащими органическими соединениями по сравнению со взвесью поверхностного слоя. Опережающий распад фосфорсодержащих соединений взвеси относительно азотсодержащих характерен для всех климатических зон океана, но в холодных водах скорости, видимо, меньше (Максимова, 1972).

По вертикали относительное содержание  $N$  и  $P$  во взвеси по средним данным уменьшается. Например, в западной экваториально-тропической области на глубине  $1000-3000$  м отношение  $C : P$  изменяется от  $100 : 1,4$  до  $100 : 0,8$  (Финенко, Остапеня, 1971); в районе Гавайских островов отношение  $C : N$  изменяется от  $100 : 13,3$  до  $100 : 6,6$  на глубине  $3000-4000$  м (Gordon, 1971); в восточной тропической части Индийского океана на разрезе о. Ява—Фримантл отношение  $C : N$  изменяется от  $100 : 10,2$  до  $100 : 8,3$  на глубине  $1100-5000$  м (Newell, Kerr, 1968).

Взвесь в области ложа океана на всех глубинах беднее азот- и фосфорсодержащими соединениями, чем в области склона и шельфа. Органические формы азота и фосфора являются одними из наиболее лабильных элементов живого вещества. Эксперименты с культурами водорослей показали, что автолиз и бактериальное разложение после их отмирания настолько интенсивны, что за несколько дней регенерируется 80% фосфора, большая часть которого переходит в раствор в виде фосфатов (Кузнецов, 1970; Golterman, 1972). В отличие от взвешенного органического вещества в растворенном наблюдается лишь слабая тенденция к уменьшению с глубиной доли азота и даже возрастание в ряде случаев отношения  $P : C$ . Это свидетельствует о значительно большей устойчивости к разложению растворенных азот- и фосфорорганических соединений.

В результате жизнедеятельности организмов и посмертного разложения белков и нуклеопротеидов в воду поступают аминокислоты и пептиды разной степени полимерности. Методом эмульсионной экстракции хлороформом и гель-хроматографией в прибрежных водах Баренцева и Черного морей были обнаружены полимеры с молекулярной массой ( $MM$ ) до 200 тыс., среди которых найдены пептиды и полисахариды, в основном во фракции с  $MM > 50$  тыс. (Хайлов, 1971).

Методом гель-хроматографии на двух станциях в зоне перуанского апвеллинга из растворенного органического вещества были выделены фракции с  $MM > 1000$  (табл. 8.6). Прямое определение  $C_{орг}$  этой фракции показало, что на нее приходится 25—69% (в среднем 40%) от всего растворенного  $C_{орг}$ . Методом Лоури белки были обнаружены в очень небольшом количестве в концентратах органического вещества из верхних горизонтов воды, а содержание триптофана во фракции с  $MM > 1000$  не превышало  $10^{-7}$  моль/л (Шапин, Романкевич, 1972).

Разделение растворенного органического вещества на ультрафильтрах, проведенное методом последовательной фильтрации проб, полученных в экваториальной части Тихого океана и у побережья Перу, показало, что по мере перехода от поверхностных вод к глубинным уменьшается относительное содержание фракций  $> 300$  тыс. и  $300-10$  тыс. (каждой в среднем от 6 до 1%), а фракций  $< 10$  тыс. увеличивается.

Основная часть растворенного органического вещества (более 50%) в поверхностных и глубинных водах содержалась во фракции с молекулярной массой  $< 1000$ .

Таблица 8.6. Содержание пептидов и триптофана во фракции морской воды с молекулярной массой органических веществ  $>1000$  (Панин, Романкевич, 1972)

Номер и координаты станции	Глубина, м	Горизонт, м	Растворенный С <sub>орг</sub>		Пептиды во фракции с ММ $>1000$ , мг/л	Триптофан во фракции с ММ $>1000$ , $10^{-3}$ М
			общий, мг/л	доля высокомолекулярной фракции, %		
8М-544; 9°57'5 ю.ш., 79°26'5 з.д.	870	0	1,53	33	Следы	0,8
8М-542; 10°32'6 ю.ш., 79°57'6 з.д.	6250	500	1,0	—	0	0
		0	1,24	42	0	0,5
		50	1,02	69	Следы	1,2
		3800	0,71	25	0	0

\* См. примечание редакторов на с. 258.

Пептиды при жестком гидролизе (обычно кислотном) дают удивительно однообразный набор аминокислот. Однако в различных районах океана в их составе могут преобладать разные аминокислоты: например, в Черном море — глицин, серин, цистеин; в районе Японского глубоководного желоба — валин, изолейцин + лейцин, аспарагиновая кислота; в заливе Буззарда — глицин, аланин, серин, иногда орнитин; в восточной экваториальной части Тихого океана — серин, аланин, иногда аспарагиновая кислота (Старикова, Коржикова, 1973; Degens, 1970; Lee, Bada, 1975). Сумма аминокислот в морской воде обычно составляет 50—300  $\text{мкг/л}$ . С глубиной содержание аминокислот уменьшается. Отдельные слои выделяются повышенным содержанием аминокислот. Иногда они могут служить индикаторами водных масс (Lee, Bada, 1975). Большая часть аминокислот в морской воде находится в связанной форме в виде фенол-хиноидных комплексов и соединений типа гуминовых кислот. Молекулярная масса связанных аминокислот составляет 400—1000 (Degens, 1970). Содержание свободных аминокислот в 3—10 раз меньше, чем связанных.

Во взвеси северо-западной части Тихого океана содержание белковоподобных соединений, экстрагируемых 0.2N NaCl, было определено по разности светопоглощения между 215 и 225  $\text{нм}$  во фракциях с молекулярной массой больше 10 тыс., выделенных гель-хроматографией (см. табл. 8.6). Их содержание в перидиниевой взвеси составляло 14,3—45,4%, в среднем 29,0% от взвешенного органического вещества. Азот белковоподобных соединений составлял 36—76% (в среднем около 56%) от общего N<sub>орг</sub> взвеси. В слое 0—100 м тропической части Тихого океана белковоподобные соединения взвеси с молекулярной массой больше 10 тыс. обнаружены в количестве 9—87  $\text{мкг/л}$  (16—50% от всего органического вещества). В фотическом слое их максимумы коррелировали со слоями скопления зоо- и бактериопланктона, повышенного содержания взвешенного С<sub>орг</sub> и максимального рассеяния света. Прямая корреляция с живым веществом удовлетворительно объясняет, почему содержание белков во взвеси больше на соответствующих глубинах в области шельфов и склонов и меньше в области ложа океана (Романкевич, 1977).

Аминокислотный состав взвеси был исследован во многих районах Мирового океана. Содержание аминокислот в поверхностной взвеси составляет первые десятки  $\text{мкг/л}$  (редко больше) и уменьшается с глубиной (Старикова, Коржикова, 1969, 1972, 1973; Rittenberg et al., 1963; Degens, 1970).

Во всей толще вод подавляющая часть аминокислот взвеси находится в связанной форме<sup>4</sup>, например в Черном море 80—98% (Старикова, Коржикова, 1969). По данным Н. Д. Стариковой и Л. И. Коржиковой (1973), азот аминокислот составляет во взвеси над Японским желобом (толща 0—5000 м) 42% от общего органического азота.

Местоположение станций	Глубина, м	Содержание аминокислот, мкг/л		Местоположение станций	Глубина, м	Содержание аминокислот, мкг/л	
		на поверхности	в придонном слое			на поверхности	в придонном слое
Японский желоб	0—5000	44	10—21	Саргассово море	0—2500	28	5—11
Черное море	0—700	108	20		0—5000	83	5—10
	0—2000	91	31	Скважина «Моход»	0—3000	21	6
	0—2100	44	27				

Взвесь, осадки, морская и иловая вода имеют один и тот же набор аминокислот, близкий с планктоном. Однако соотношение групп и индивидуальных аминокислот в толще воды и осадках не остается постоянным. Имеются различия также между районами. Например, во взвеси над Японским желобом не наблюдается систематического увеличения с глубиной основных аминокислот, глицина и уменьшения аланина и серина, отмеченных для Саргассова моря (Degens, 1970). Напротив, наблюдается повышенное содержание серина во взвеси глубинных вод Японского желоба. В настоящее время не находит объяснения высокое содержание валина в растворе, осадках и иловой воде Японского желоба. Такие его концентрации не встречаются в планктоне, морской воде и взвеси других районов океана.

По последним данным взвесь и раствор имеют близкий аминокислотный состав. Взвесь в отличие от раствора содержит мало орнитина. В морской воде он присутствует в заметном количестве почти во всех пробах. Орнитин (+ мочевины) легко образуется из аргинина, и он наряду с глицином и серином является обычным отбросом метаболического обмена (Degens, 1970).

### 8.5.2. Углеводы

Первые сведения о содержании углеводов в морской воде были получены в западной части Атлантического океана — в прибрежных водах Мексиканского залива. В настоящее время имеется обширный материал о распространении, групповом и моносакхаридном составе взвешенных и растворенных углеводов в морях и океанах (Хайлов, 1971; Старикова, Яблокова, 1973; Ерохин, 1972; Артемьев, 1973, 1976; Романкевич, 1971, 1977; Wangersky, 1952, 1959; Lewis, Rakestraw, 1955; Koyama, 1962; Parsons, Strickland, 1962; Handa, 1970; Handa et al., 1969, 1972). Сведений о полимерном составе углеводов почти нет.

Наиболее обширный материал по концентрации и распределению растворенных и взвешенных углеводов был получен единым методом в 1966—1974 гг. во время рейсов научно-исследовательских судов Института океанологии АН СССР в различных районах Тихого, Атлантического и Индийского океанов.

<sup>4</sup> К связанным относятся аминокислоты, извлекаемые при гидролизе 6 N HCl при 100° С; к свободным — извлекаемые 80%-ым подкисленным этанолом (Старикова, Яблокова, 1965) или ацетатом аммония (Degens et al., 1964).



Таблица 8.7. Распределение растворенных углеводов (мг/л) в области шельфа, склона и ложа океана (Артемьев, 1976)

Слой, м	Шельф			Склон		
	число станций	предельные значения	среднее	число станций	предельные значения	среднее
0—100	3	0,29—1,70	0,83	5	0,29—0,71	0,39
100—200	2	(9,7—11,7)	(10,7)	5	(7,3—17,0)	(11,3)
	—	—	—	5	0,23—0,72	0,39
200—1000	—	—	—	5	(7,1—21,9)	(12,7)
	—	—	—	5	0,23—1,02	0,44
>1000	—	—	—	5	(7,6—27,0)	(14,5)
	—	—	—	4	0,23—1,05	0,42
Вся толща	2	0,30—0,49	0,40	4	(8,8—29,6)	(16,2)
	2	(9,9—11,7)	(10,8)	5	0,24—1,02	0,42
				5	(8,3—27,9)	(14,7)

Слой, м	Ложе			Океан в целом		
	число станций	предельные значения	среднее	число станций	предельные значения	среднее
0—100	13	0,14—1,48	0,69	21	0,11—1,70	0,64
100—200	13	(4,7—38,8)	(20)	20	(4,7—38,8)	(16,9)
	8	0,11—1,57	0,74	13	0,11—1,57	0,60
200—1000	8	(6,2—32,7)	(18,1)	13	(6,2—32,7)	(16,0)
	8	0,31—1,60	0,66	13	0,23—1,60	0,57
>1000	8	10,1—45,1	(19,8)	13	(7,6—45,1)	(17,8)
	8	0,23—1,38	1,67	12	0,23—1,38	0,59
Вся толща	7	(8,0—38,9)	(21,4)	11	(8,0—38,9)	(19,5)
	13	0,16—1,42	0,57	20	0,16—1,42	0,52
	13	(4,8—39,4)	(18,7)	20	(4,8—39,4)	(16,9)

Примечание. В скобках — доля Cорг углеводов от суммы Cорг (%).

Содержание растворенных углеводов в открытых частях океанов колеблется от 0,1 до 1,5—2 мг/л. При этом не обнаружено существенных различий в содержании растворенных углеводов в водах над шельфами, склонами и котловинами океана (табл. 8.7). В прибрежных зонах морей и океанов, в водах, граничащих с устьями рек, в некоторых заливах встречены значительно большие концентрации углеводов (Ерохин, 1972; Романкевич, 1977; Lewis, Rakestraw, 1955). За пределами прибрежной зоны по вертикали не наблюдается отчетливой направленности в изменении концентрации растворенных углеводов и их доли в составе органического вещества (рис. 8.11). Среднее содержание растворенных углеводов в Тихом океане в слоях 0—100 и более 1000 м составляет соответственно 0,64 и 0,59 мг/л. Колебания содержания растворенных углеводов в толще вод пелагических районов связаны в первую очередь с их приуроченностью к различным водным массам (Артемьев, Мельников, 1974).

Доля растворенных углеводов в составе органического вещества колеблется в широких пределах: в слое 0—100 м от 4,7 до 38,8% и составляет в среднем 16,9% (см. табл. 8.7). Среднее содержание растворенных углеводов



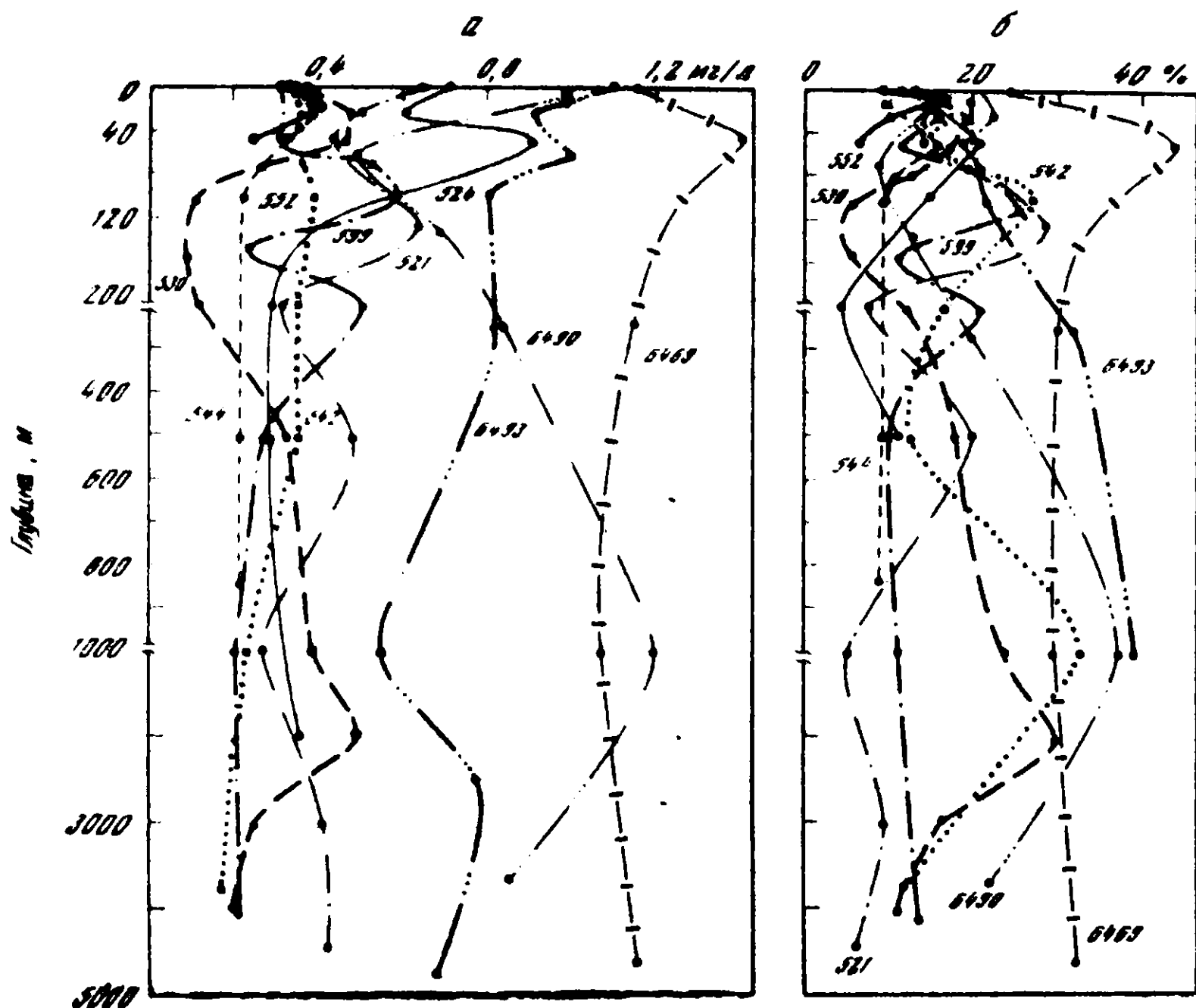


Рис. 8.11. Распределение растворенных углеводов в водах Тихого океана (а) и их содержание в составе растворенного органического вещества (б) (Артемьев, 1976)

Здесь и на рис. 8.12 цифры на кривых — номера станций

в составе органического вещества в различных слоях почти одинаково (16,0—19,5%). Все это свидетельствует о том, что растворенные углеводы являются консервативной компонентой растворенного органического вещества. Отмеченные закономерности в распределении растворенных углеводов в пелагических районах океанов в целом сходны с таковыми для растворенного  $C_{орг}$ . Об этом говорит наличие прямой связи между этими компонентами (Артемьев, 1976).

Сведения о составе растворенных углеводов малочисленны (Hood et al., 1960; Degens et al., 1964; Хайлов, 1968, 1971; Старикова, Яблокова, 1973; Ерохин, 1972; Артемьев, 1976; Романкевич, 1977). Предполагается, что растворенные углеводы в океане входят в состав высокомолекулярных соединений в виде полисахаридов в смеси с полимерами неуглеводной природы. Они входят также в состав гетерополиконденсатов типа гуминовых кислот или «желтого вещества». Результаты изучения моносахаридного состава растворенных углеводов подтверждают предположение о сложности их структуры. В их составе преобладают галактоза, глюкоза и манноза, в меньшем количестве обнаружены рамноза, арабиноза, ксилоза и рибоза. По вертикали моносахаридный состав растворенных углеводов изменяется мало (Старикова, Яблокова, 1973). Это является еще одним подтверждением их устойчивости.

Содержание углеводов во взвеси колеблется от 1—2  $\text{мкг/л}$  до первых сотен  $\text{мкг/л}$  и находится обычно в прямой зависимости от взвешенного  $C_{орг}$ . Поэтому для углеводов взвешенного вещества характерны те же закономерности распределения, что и для взвешенного  $C_{орг}$ , а именно: повышенное содер-

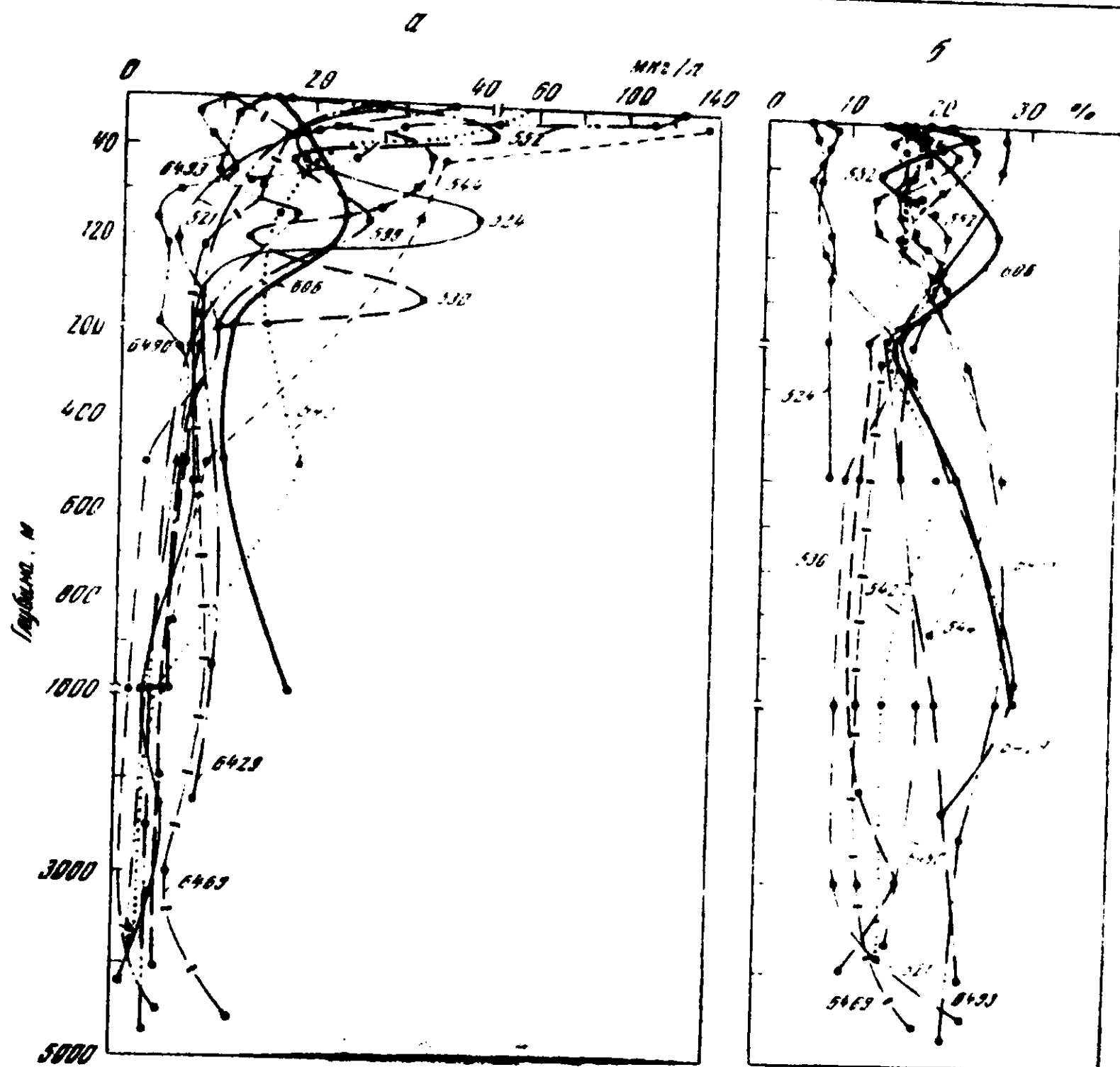


Рис. 8.12. Распределение углеводов взвеси в водах Тихого океана (а) и их содержание в составе взвешенного органического вещества (б) (Артемьев, 1976)

жание у берегов, уменьшение по вертикали (циркумконтинентальная и вертикальная зональности), прямая связь с биопродуктивностью.

Сравнение средних значений для 0—100, 100—200, 200—1000 и глубже 1000 м в Тихом океане (Артемьев, 1976) показывает, что, хотя в абсолютном выражении основные изменения в распределении концентрации по вертикали происходят в слое 0—200 м, глубже 1000 м продолжается уменьшение содержания взвешенных углеводов. Среднее их содержание в слое 0—100 и глубже 1000 м в Тихом океане составляет 19,5 и 4,4 мкг/л соответственно (рис. 8.12).

В составе органического вещества сепарационных проб взвеси содержание углеводов составляет 5,1—28,2%, а в среднем 14,8%, т. е. столько же, сколько содержится в природной популяции диатомовых водорослей, собранных сетью у берегов Перу, — 14,5%. По вертикали содержание взвешенных углеводов в составе органического вещества изменяется в основном от 12 до 25%. На станциях изменения по вертикали еще меньше. При этом нет заметных различий между областями океана, а по средним значениям также между слоями: 0—100 м 16,2%, 100—200 м, 15,8%, 200—1000 м 16,6%, глубже 1000 м 17,8%. Следовательно, углеводы взвеси (остаточные от разложения фитопланктона и ресинтезированные) не являются достаточно лабильными компонентами взвешенного органического вещества.

Их содержание в толще вод изменяется, но распад не опережает минерализацию взвешенного органического вещества в целом.

В составе углеводов взвеси поверхностного слоя вод северо-западной части Тихого океана преобладают полисахариды (85—93%) (Артемьев, 1973, 1976; Handa, Yanagi, 1969). В отличие от диатомовых водорослей взвесь содержит в составе углеводов больше водонерастворимых полисахаридов (66,7—80,9%, в среднем 76%), а содержание в ней водорастворимых полисахаридов соответственно меньше (8,4—13,7%, в среднем 11,8%). Свободных моносахаридов в составе взвешенного органического вещества не обнаружено. Углеводы водного экстракта составляют в слое 0—150 м около 15—30% и содержание их уменьшается с глубиной (200—500 м) до 5% и меньше (Артемьев, 1976; Handa et al., 1972).

В углеводном комплексе взвеси обнаружены глюкоза, галактоза, манноза, рамноза, арабиноза, ксилоза, рибоза, фруктоза и несколько неидентифицированных сахаров. Как и в диатомовом планктоне, в составе взвешенных углеводов преобладает глюкоза (35—75%). В составе спирторастворимых углеводов поверхностной взвеси, отобранной к востоку от о. Хонсю, резко преобладает глюкоза (70% от суммы сахаров этой фракции); присутствуют также галактоза и фукоза.

В ряду спирторастворимых углеводов—водорастворимых полисахариды—водонерастворимые полисахариды содержание глюкозы уменьшается, а набор сахаров увеличивается. Следовательно, при переходе к устойчивым структурным полисахаридам стабилизация молекул сопровождается усложнением комплекса, возможно, за счет гетерополимеров. На втором месте после глюкозы в составе взвешенных углеводов стоят либо галактоза, либо ксилоза. Их увеличение в названном выше ряду соответствует таковому в диатомовом планктоне. Моносахаридный состав взвешенных углеводов в Тихом океане на глубине 500—700 м не отличается от моносахаридного состава водонерастворимых полисахаридов поверхностной взвеси. Водонерастворимые полисахариды глубинной взвеси представлены в основном глюкурономаппатами, видимо сходными с полисахаридами морских диатомей (Артемьев, 1973, 1976; Handa, 1970; Handa et al., 1972).

### 8.5.3. Липиды

Хотя первые сведения о липидных соединениях в морской воде были получены в конце прошлого века, трудности методического характера определили появление первых количественных данных о липидах в морской воде лишь в 1960-х годах (Jeffrey, Quinn, 1964). В настоящее время в морской воде в составе растворенного и взвешенного органического вещества обнаружен широкий спектр липофильных соединений и определен состав углеводородов и жирных кислот (Витюк и др., 1967; Витюк, 1970; Беляева, 1974; Беляева, Романкевич, 1976; Slowey et al., 1962; Williams, 1965; Garret, 1967; Jeffrey, 1970; Schultz, Quinn, 1972). Однако в целом надежных данных по содержанию и составу липидов мало, а сопоставление их затруднено из-за различий в методике определений общей суммы липидов и их состава (Беляева, 1974).

Количественные данные о содержании растворенных липидов были получены на трех, а взвешенных липидов — на четырех станциях в юго-восточной части Тихого океана (Беляева, 1974; Беляева, Романкевич, 1976). Пробы были взяты в области шельфа Перу (ст. 552), Перуанско-Чилийского глубоководного желоба (ст. 544, 542, восточно-субтропическая структура вод) и к северо-западу от Галапагосских островов (ст. 530, восточно-экваториальная структура вод) (рис. 8.13). Содержание липидов в воде, фильтрованной через фильтр Whatman GF/C, составляло 107—248, в среднем 151 мкг С/л (или 143—333, в среднем 202 мкг/л). По данным Л. Джеффри (Jeffrey,

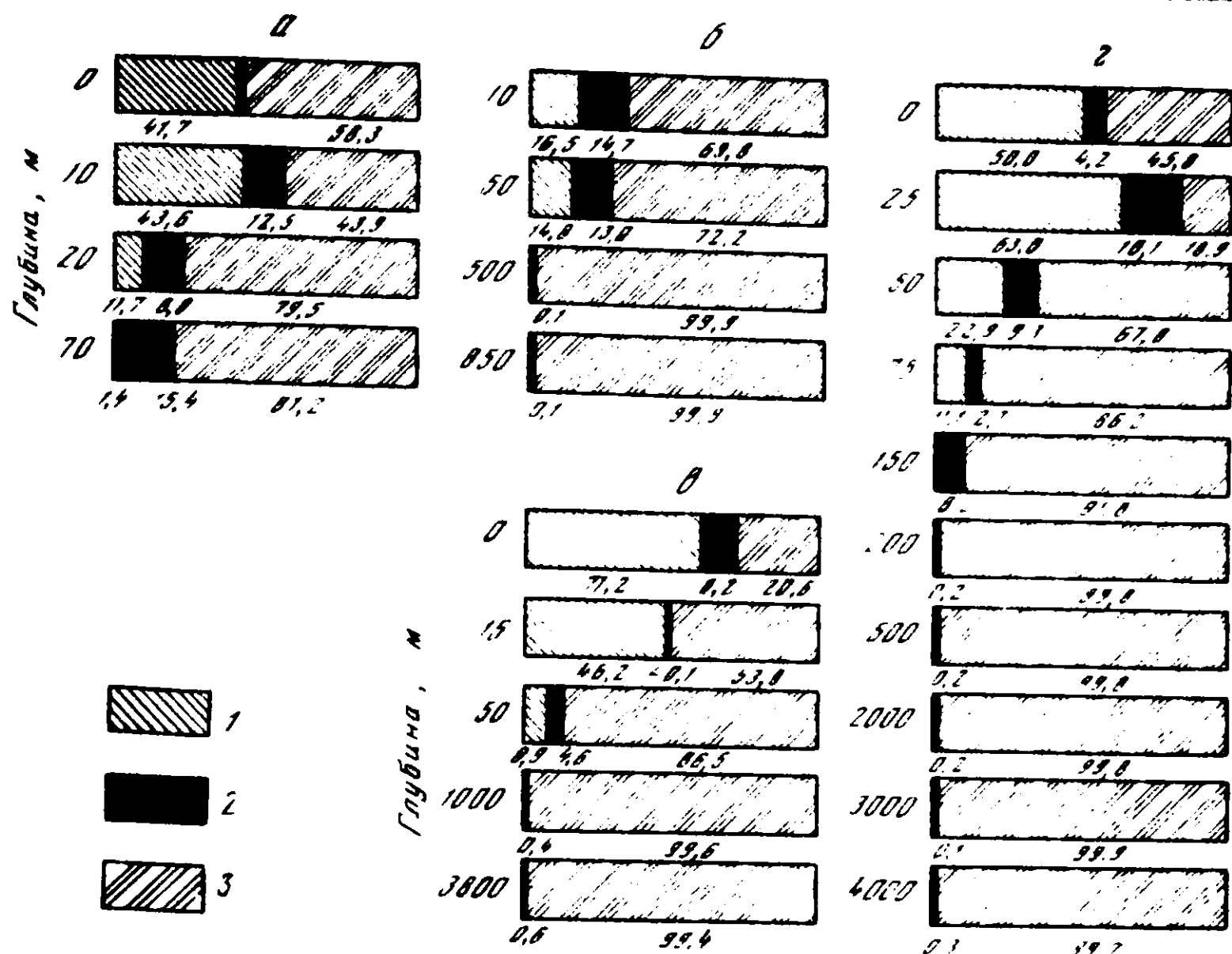


Рис. 8.13. Состав липидов взвеси юго-восточной части Тихого океана (в % от суммы) (Беляева, Романкевич, 1976)

Номера станций НИС «Дмитрий Менделеев»: а — 552; б — 544; в — 542; г — 530. Липиды: 1 — фитопланктон; 2 — микрозоопланктон; 3 — детрит

1970), в прибрежных водах Мексиканского залива содержание липидов было 107—954 мкг С/л, а в его центральных и западных частях — 120—160 мкг С/л. Характерной чертой распределения растворенных липидов является сравнительно небольшой по сравнению с липидами взвеси диапазон изменения концентрации при переходе от эвтрофных вод в области шельфа Перу к мезотрофным экваториальным водам (в 2 раза). Еще меньшие различия в содержании растворенных липидов отмечены в толще воды: всего на 8—15% меньше по сравнению с поверхностными слоями.

В юго-восточной части Тихого океана углерод растворенных липидов составлял 11,4—30,5, в среднем 18,5% от растворенного  $C_{орг}$ . Материалов слишком мало, чтобы говорить о направленности замещения содержания липидов в составе растворенного органического вещества. Можно отметить, что в юго-восточной части Тихого океана на глубине 3800 м (ст. 542) и 200 м (ст. 530) в составе органического вещества содержится немного больше растворенных липидов, чем в поверхностных слоях. В Мексиканском заливе углерод растворенных липидов составляет на глубине 10 м 14,6—19,9%, а на глубине 3200 м 13,5—21% от растворенного  $C_{орг}$  (Jeffrey, 1970).

Состав растворенных липидов был определен в Перуанско-Чилийской впадине на глубине 15 и 3800 м. В них содержится в среднем полярных липидов 18,2%, углеводов 48,8%, эфиров стерина меньше 1%, эфиров жирных кислот 3,9%, триглицеридов 20,0%, жирных кислот около 15%, жирных спиртов + стерина 8,0% (Беляева, Романкевич, 1976).

Состав липидов, определенный Л. Джеффри в воде Мексиканского залива, иной: углеводы 18,2% (в том числе ненасыщенные 12%), эфиры стерина 2,0%, триглицериды и жирные кислоты 10%, свободные стерин-

ны 1,2%, ди- и моноглицериды 1,9 и 23,4% соответственно, пигменты + + фосфо- и сфинголипиды 41,4% (Jeffrey, 1970).

В водах юго-восточной части Тихого океана содержание взвешенных липидов составляет 2,4—99,6 мкг С/л (или 3,2—133 мкг/л при доле С, равной 75%). Для них характерен высокий коэффициент корреляции с содержанием органического вещества взвеси. Горизонтальное и вертикальное распределение взвешенных липидов во многом определяется теми же факторами и подчиняется тем же закономерностям, что и распределение взвешенного органического вещества (циркумконтинентальная и вертикальная зональности). Вертикальный градиент концентрации взвешенных липидов прямо зависит от их начальной концентрации во взвеси. Наиболее резкие изменения происходят в верхних слоях над слоем скачка плотности, а глубже градиенты и, видимо, скорость разложения липидов взвеси резко снижаются. Это согласуется со скоростью разложения органического вещества планктона, которая описывается уравнением реакции 1-го порядка, т. е. пропорциональна его концентрации (Скопинцев, 1966).

Горизонтальное и вертикальное распределение взвешенных липидов аналогично распределению живого органического вещества, но из-за остаточного накопления стойких липидных соединений в детритной части взвеси их содержание в органическом веществе глубоководной взвеси увеличивается.

Липиды, входящие в состав живого органического вещества, составляют в поверхностной взвеси 30—79% от суммы липидов взвеси, а в глубинных водах — 0,1—0,6%. В толще вод большая часть липидов (более 90%) заключена в органическом веществе детрита (Беляева, Романкевич, 1976).

Углерод взвешенных липидов в юго-восточной части Тихого океана составляет 11,6—64,6% от взвешенного  $C_{орг}$ . Это в 1,5—4 раза выше, чем в растворе на этих же станциях (М-552, -544, -530), и выше, чем в сепарационных пробах взвеси северо-западной части Тихого океана (14,6—22,6%) и других районов Мирового океана (3,4—26,7, в среднем около 20%) (Горская, Глебовская, 1966; Романкевич, 1977). Причина таких различий окончательно не выяснена. Возможно, что высокое содержание липидов в составе органического вещества взвеси юго-восточной части Тихого океана связано с высокой жирностью исходного органического вещества диатомового планктона.

Растворенная и коллоидная форма липидов преобладает над взвешенной. В юго-восточной части Тихого океана в направлении шельф—пелагиаль отношение суммы растворенных и взвешенных липидов изменяется от 100 : 38,5 до 100 : 4,8. В толще вод преобладание растворенных липидов еще больше, 100 : (3,2 ÷ 4,0). Изменение этого отношения в пользу растворенных липидов происходит в результате гидролиза, которому в первую очередь подвержены липиды на границе раздела фаз (взвесь и окружающая вода). Полимеризация осколков биополимеров и переход их во взвешенное органическое вещество также имеет место, но равновесие смещено в сторону растворенных соединений из-за лучшей растворимости устойчивых низкомолекулярных компонентов и их худшей сорбируемости (Беляева, 1974; Беляева, Романкевич, 1976).

Методом количественной тонкослойной хроматографии было установлено соотношение во взвеси юго-восточной части Тихого океана полярных и нейтральных (малополярных) липидов и изучен состав последних (см. рис. 8.10). В среднем в составе взвешенных липидов полярная фракция составляет 37,6% (9,9 мкг С/л), углеводороды 23,2% (3,6 мкг С/л), эфиры стерипов 3,3% (1,1 мкг С/л), эфиры жирных кислот 3,2% (0,6 мкг С/л), триглицериды 3,8% (1,7 мкг С/л), свободные жирные кислоты 11,7% (2,8 мкг С/л), жирные спирты + стерины 15,7% (4,6 мкг С/л). Неидентифицированные

соединения, обнаруженные на двух станциях, не превышали 4,6—7,7% от суммы липидов взвеси. С глубиной концентрация всех фракций взвешенных липидов уменьшается. При этом вертикальный градиент концентрации всех компонент взвешенных липидов пропорционален их содержанию в поверхностном слое (0—50 м) и скорости воспроизводства органического вещества. Поэтому он максимален в области перуанского шельфа и снижается в экваториальной зоне (Беляева, Романкевич, 1976).

Анализ распределения липидных фракций, а также степень корреляции с АТФ и другими параметрами показали, что наиболее лабильными фракциями липидов взвеси являются связанные жирные кислоты (эфиры стерипов, эфиры жирных кислот, триглицериды) и полярные липиды. При общем уменьшении их с глубиной в составе взвешенных липидов в целом увеличивается, хотя и не на всех горизонтах, содержание углеводов, жирных кислот, и, видимо, жирных спиртов и стерипов. В целом липиды взвеси являются более лабильной составляющей морской воды по сравнению с растворенными липидами. Их концентрация и состав изменяются от прибрежных районов в открытую часть и от поверхности ко дну. В отличие от взвешенных липидов содержание растворенных липидов, видимо, мало зависит от первичной продукции данного места и демонстрирует более монотонное распределение по вертикали. Они являются более консервативными компонентами органического вещества морской воды.

#### 8.6. НЕКОТОРЫЕ ОБЩИЕ ЧЕРТЫ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА

Как было показано выше, в составе органического вещества морских и океанских вод встречаются самые различные соединения. Однако количество идентифицированных органических веществ морской воды составляет всего около 10% от общего количества органического вещества (Скопинцев, 1971). Большую, преобладающую его часть составляет водный гумус. Это новообразующееся органическое вещество природных вод характеризуется высокой биохимической стойкостью, оно возникает при бактериальном разложении продуктов жизнедеятельности организмов и их посмертных остатков. Естественно, что в морских и океанских водах преобладает гумус планктонного происхождения, генетически связанный с углеводо-протеиновым комплексом (Скопинцев, 1971).

К сожалению, сведения о составе и механизме образования водного гумуса крайне ограничены. Известно, что основным источником органического вещества в океане является фитопланктон, на основе которого прямо или косвенно развиваются все последующие группы организмов, составляющие сложные пищевые цепи, в которых органические вещества разлагаются, сложные трансформируются в иные соединения, но не создаются вновь. Во всех этих превращениях количество органического вещества непрерывно уменьшается. В результате выедания, естественного отмирания, бактериального разложения остатков организмов и метаболитов подавляющая часть органического вещества, первично созданного фитопланктоном из неорганических соединений, вновь распадается до сравнительно простых соединений, которые с той или иной скоростью вновь вовлекаются в круговорот. Лишь небольшая доля этого первично созданного органического вещества трансформируется в другие, новые формы косной органической материи природных вод.

Многочисленные эксперименты Б. А. Скопинцева по биохимическому разложению отмершего планктона показали, что за длительный промежуток времени (до 5 лет) минерализация органического вещества достигала 80%. Таким образом, около 80% остатков планктонных организмов и бактерий



представлено лабильными органическими соединениями, а остальные 20% — водный гумус в растворенном и взвешенном состояниях (Скопинцев, 1971).

По-видимому, в природных условиях процент минерализации исходного органического вещества еще выше. Избежавшее распада органическое вещество — водный гумус, этот «шлак» биохимических процессов, — отличается от исходного живого вещества высокой биохимической стойкостью, о чем свидетельствуют относительное постоянство его содержания в водах различных участков океана ниже 500 м, низкие величины биохимического потребления кислорода в этих водах, практическое постоянство величин отношения стабильных изотопов углерода и значительный возраст, определенный по радиоактивному углероду (Скопинцев, 1971).

Процесс гумусообразования в широком понимании — один из наиболее распространенных процессов в биосфере. Еще в конце прошлого века было установлено, что образование гумуса представляет собой процесс биологический, обязанный деятельности живых существ, и источником гумуса могут служить самые различные растительные вещества (Кононова, 1963).

Определенную помощь в понимании общей направленности процессов преобразования органического вещества в гидросфере может дать химический состав органического вещества, вышедшего из круговорота гидросферы — органической материи донных осадков.

В целом выпадающее из водной среды органическое вещество более карбонизировано по сравнению с исходным — живым. Это подтверждает представление о косной органической материи как об отходе, «шлаке» окислительных биохимических процессов. В отличие от живого вещества оно богаче углеродом, но существенно обеднено азотом, в меньшей мере — водородом.

В донных отложениях накапливается органическое вещество, носящее смешанный характер, в котором почти нет компонентов исходного живого вещества, не затронутых теми или иными изменениями. В его составе встречаются различные пигменты, липидоподобные вещества, углеводы, ряд аминокислот, т. е. все основные группы веществ живых организмов. Однако перечисленные группы соединений, как и в органическом веществе морских и океанских вод, составляют обычно лишь небольшую долю, тогда как подавляющую часть представляют такие новообразования, как гуминовые кислоты, гумины (нерастворимое органическое вещество) и другие, возникающие на базе исходных веществ при переходе органической материи в косное состояние (Бордовский, 1974).

Гуминовые кислоты могут иметь как автохтонное, так и аллохтонное происхождение. Присутствие гуминовых кислот в айсберговых осадках Антарктики, где их поступление с суши исключено, а также в осадках центральной части Тихого океана, где принос с суши маловероятен, свидетельствует об их автохтонной природе (Бордовский, 1974).

Кроме того, прослеживается тенденция к обогащению осадков гуминовыми кислотами в районах, изобилующих планктонными организмами. В целом наблюдается достаточно хорошая коррелятивная связь между биомассой планктонных организмов и концентрацией гуминовых кислот, например в донных отложениях центральной части Тихого океана, где коэффициент корреляции между биомассой планктона в водной толще и гуминовыми кислотами в донных осадках оказался равным 0,6 при критерии достоверности 3,8. Таким образом, корреляция является прямой и почти сильной.

Несмотря на многочисленные исследования, в настоящее время нет единого представления о химической структуре гуминовых кислот. Одни исследователи рассматривают гуминовые кислоты как высокомолекулярные полимерные соединения, другие в основу представлений об их строении кладут мономерную структуру.

По определению В. И. Касаточкина (1959), гуминовые кислоты представ-



ляют собой молекулярные образования, включающие ядра конденсированного ароматического углерода и связанные с ним боковые радикалы, несущие разнообразные функциональные группы. Данная схема подчеркивает двойственную природу молекул гуминовых кислот: ароматическое ядро и боковые ациклические радикалы.

Фульвовые и гуминовые кислоты связаны переходными формами, они имеют общий тип строения и отличаются главным образом степенью конденсации и характером периферических группировок. Количество углерода изменяется в гуминовых кислотах морских и океанских донных осадков от 46,45 до 60,40%, причем в фульвовых его меньше (33,2—43,9%), что согласуется с представлением об их менее высокомолекулярной природе. Количество водорода в этих кислотах составляет 5,7—9,7%, что заметно отличает их от гуминовых кислот почв, торфов и др. Судя по отношению C/H (5,9—9,3), исследованные кислоты отличаются невысокой степенью конденсации по сравнению с указанными образованиями. Особенно мало отношение C/H в фульвовых кислотах (4,6—6,6). Одной из характерных черт состава исследованных кислот, резко отличающей их от гуминовых терригенного происхождения, является повышенное содержание азота (2,17—6,78), по-видимому, главным образом белкового происхождения. При кислотном гидролизе гуминовых кислот был обнаружен ряд аминокислот (Бордовский, 1974).

Рентгеноструктурный анализ гуминовых кислот показал наличие конденсированного ароматического ядра и связанных с ним боковых радикалов. Наличие карбонильных и ряда других кислород- и азотсодержащих группировок было подтверждено ИК-спектрами (Касаточкин и др., 1968).

Судя по спектрам ЭПР, гуминовые кислоты исследованных осадков содержат в своем составе парамагнитные ионы тяжелых металлов, что существенно отличает их от гуминовых кислот терригенного происхождения.

Растворимые формы органического вещества (битумоиды, гуминовые кислоты) в донных осадках обычно составляют небольшую его часть. Определение химического состава нерастворимого органического вещества осадков Индийского океана и Каспийского моря показало, что, несмотря на существенные различия в характере бассейнов и разный состав осадков, по элементному составу оно характеризуется достаточной близостью и в целом близко гуминовым кислотам донных осадков.

Наиболее существенное отличие заключается в заметном уменьшении количества N и H. В соответствии с этим обуглероженность нерастворимого вещества выше, чем гуминовых кислот, о чем свидетельствует также более высокое отношение C/H. Близость состава гуминовых кислот и нерастворимого вещества свидетельствует об их генетической связи. Накопление нерастворимого вещества, по-видимому, в значительной степени связано со старением — потерей способности гуминовых кислот растворяться.

Некоторую информацию о путях превращений органических соединений в гидросфере дает также состав углеводов современных донных осадков. Проведенные исследования показали широкое распространение углеводов в самых различных типах донных осадков. Несмотря на то, что в групповом составе органического вещества донных осадков на их долю приходится в среднем лишь 1—1,5%, их специфический состав проливает свет на процессы трансформации отдельных биохимических компонентов исходных организмов (Бордовский, 1974). Состав углеводов различных донных осадков оказался близок между собой<sup>5</sup> (Смирнов и др., 1977; Смирнов, Ушакова, 1974).

<sup>5</sup> Так как выделенные количества углеводов не превышали нескольких миллиграммов, была исключена возможность применения обычных схем и методов анализа. Поэтому был разработан специальный комплексный микрометод анализа, включающий препаративное микрохроматографическое разделение в линейном режиме и абсорбционный

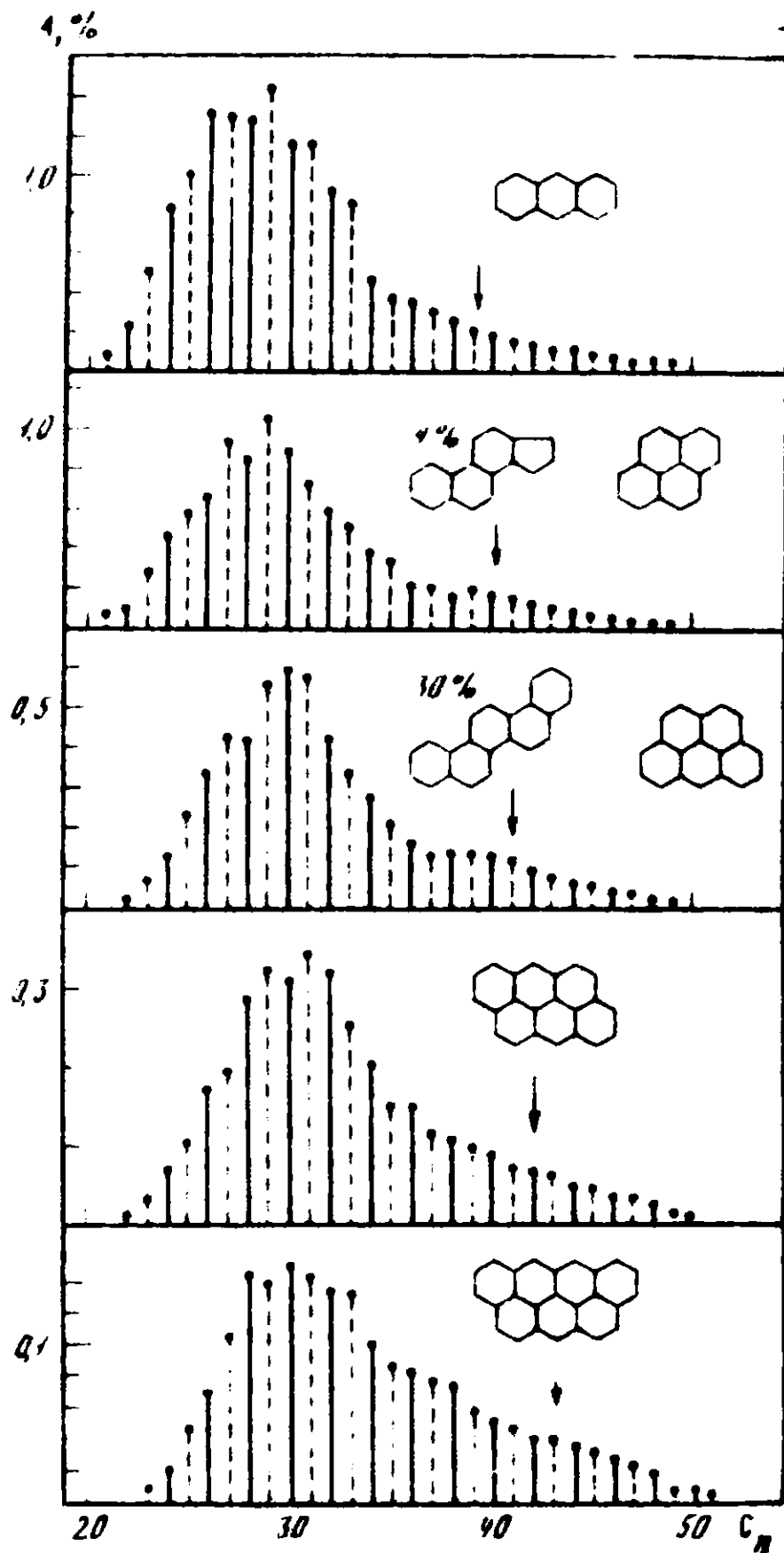


Рис. 8.14. Молекулярно-весовые распределения нафтенных углеводородов по степени кольчатости

А — содержание  $C_n$ -молекул в % от суммарной нафтенпарафиновой фракции; циклические структуры даны условно; стрелкой отмечены положения вторых максимумов

**Нафтенны.** Нафтенные углеводороды составляют основу углеводородов морских осадков ( $> 50\%$ ). В качестве примера можно привести групповой состав углеводородов суммарной нафтен-парафиновой фракции донных осадков ст. 41а района Антарктики (%):

Парафины	6
Моноциклические	32
Бидиклические	25,5
Трициклические	15
Тетрациклические	10
Пентациклические	5,8
Гексациклические	3,8
Гептациклические	1,8

Основная часть нафтенных представлена моно- и бидиклическими конденсированными соединениями. С ростом цикличности содержание нафтенных падает. Моноциклические углеводороды содержат в основном циклогексановые и циклопентановые кольца. Циклогексановых углеводородов несколько больше, чем циклопентановых. Не исключена также возможность

присутствия неконденсированных нафтенных углеводородов. Спектр масс ионов, соответствующих конденсированным фрагментам полициклических нафтенных, позволяет утверждать, что по крайней мере часть колец этих фрагментов циклопентановая или мостиковая, а сами фрагменты — высокой степени конденсации.

Нафтенные углеводороды содержат заметные количества разветвленных длинноцепочечных алкильных заместителей. Так, согласно масс-спектральным данным предполагается, что среди заместителей моноциклических нафтенных присутствуют изопарафиновые регулярно замещенные фрагменты с периодичностью  $C_5$  и  $C_4$  вида



спектральный микровална в инфракрасной и ультрафиолетовой области, как единственный современный универсальный метод, в котором образец не уничтожается и может быть использован для дальнейших исследований (Смирнов, 1969а). На последней стадии ряд образцов исследовался методом капиллярной газо-жидкостной хроматографии и хромато-масс-спектрометрии.

где фрагменты  $C_{12}H_{25}$  и  $C_{14}H_{21}$  содержат по одному нафтеновому кольцу, а R и R' — алкильные радикалы, не обладающие периодичностью. Аналогичная картина наблюдается для бициклических нафтеннов. С ростом цикличности обнаружение таких особенностей становится более затруднительным в силу роста разнообразия (в строении, брутто-формуле) нафтенового ядра и уменьшения общей интенсивности пиков.

Молекулярно-массовое (M) распределение нафтеновых углеводородов дано на рис. 8.14. Для моно- и бициклических нафтеннов метод оказался нечувствительным в силу своей специфики, а также сложности состава образца. Для бициклических нафтеннов удалось лишь оценить пределы расположения максимума на кривой M-распределения  $C_{26}$  —  $C_{28}$ . M-распределение нафтеновых углеводородов относительно независимо от степени кольчатости. Значения молекулярных масс лежат в интервале  $C_{20}$  —  $C_{60}$  и имеют два максимума: первый — в интервале  $C_{26}$  —  $C_{31}$  и второй, на порядок меньший, —  $C_{40}$  —  $C_{44}$ . С ростом цикличности вся кривая, включая положения обоих максимумов, смещается в сторону больших масс.

Из индивидуальных соединений определялись стераны и тритерпаны. Метод определения — хромато-масс-спектральный. Хроматограммы фракции, обогащенной этими соединениями, даны на рис. 8.15. Показано, что пики

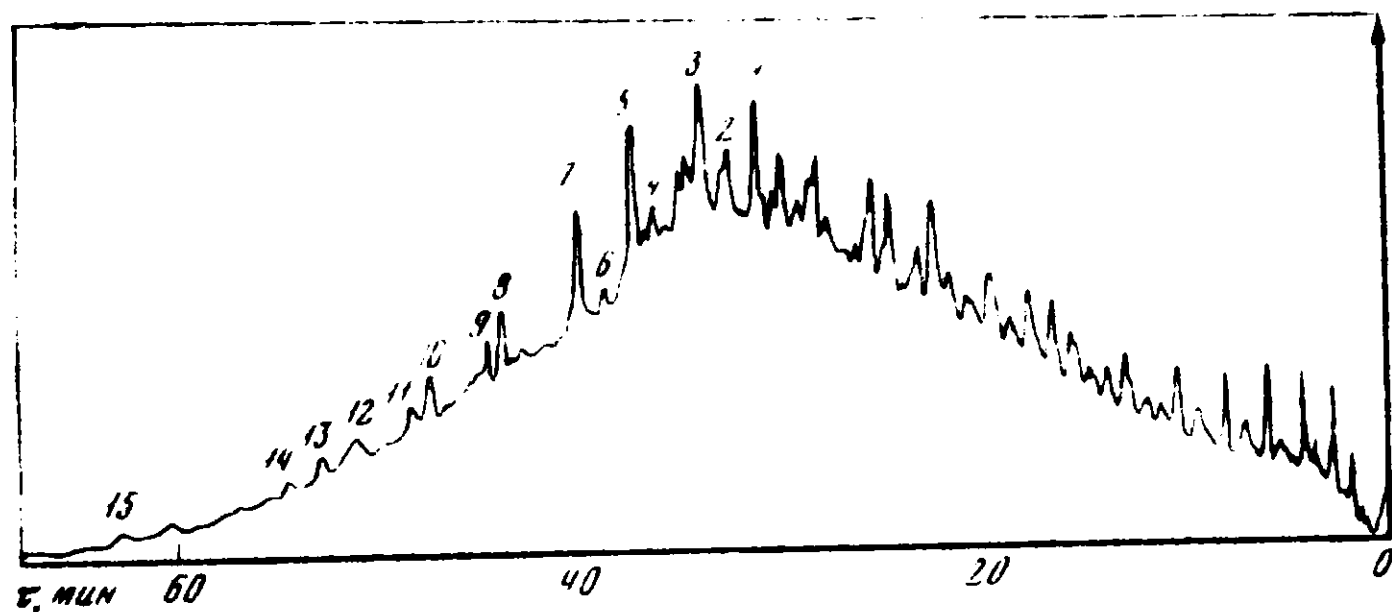
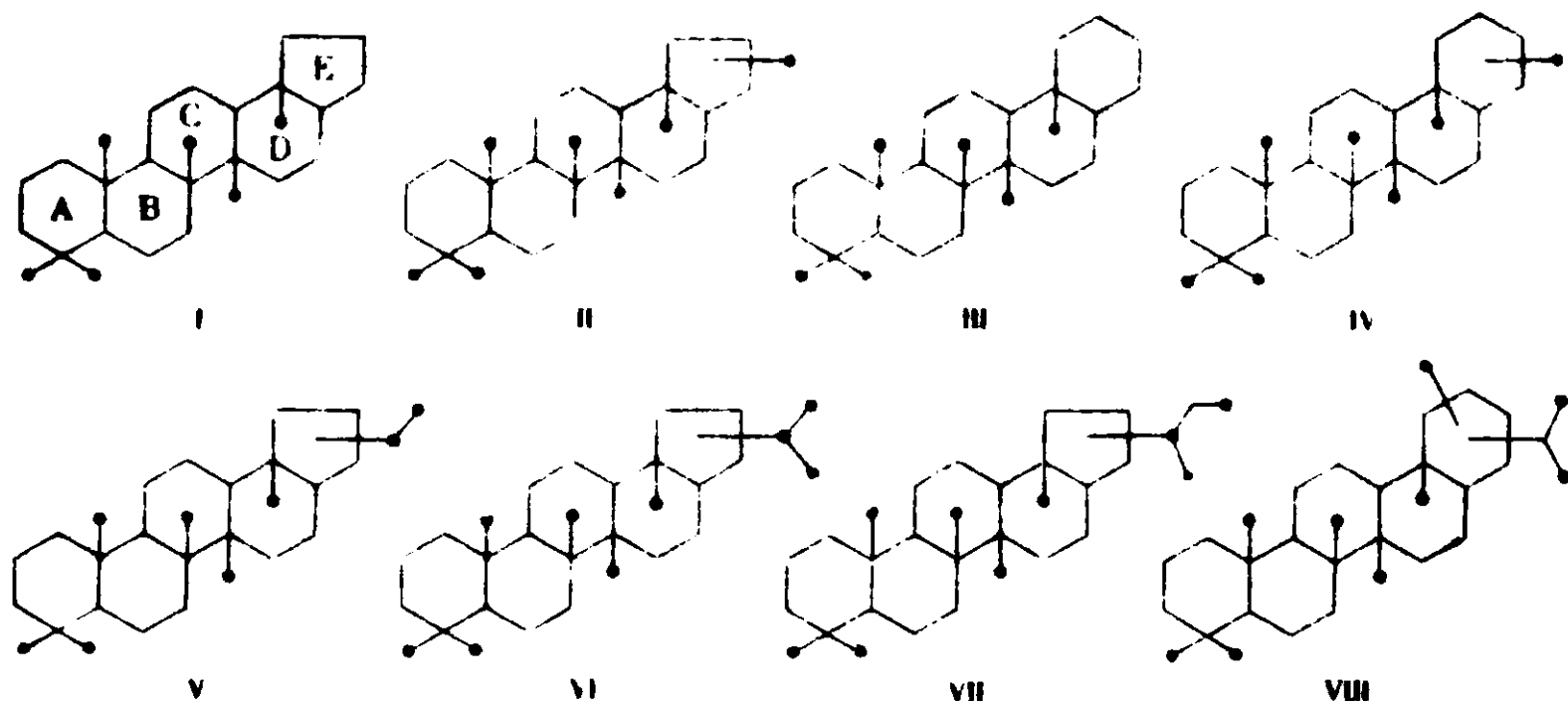


Рис. 8.15. Хроматограмма фракции микрохроматографического разделения суммарной нафто-парафиновой фракции, обогащенной стерановыми и тритерпановыми углеводородами (расшифровка пиков, отмеченных цифрами, дана в тексте)

1—3 обусловлены смесями углеводородов стеранового типа (интенсивные пики в масс-спектрах<sup>\*</sup> с  $m/e = 218, 217$  состава  $C_nH_{2n-6}$  с  $M^+ = 372$  ( $C_{27}H_{44}$ ), 386 ( $C_{28}H_{46}$ ) и 400 ( $C_{29}H_{48}$ )), первый из которых зафиксирован только для пика 1, а два другие наблюдаются во всех трех пиках. Так как соотношение интенсивностей характеристических пиков стеранов 218 и 217 (1—1,2) не отвечает стеранам природной конфигурации (Смирнов и др., 1977), то полагается, что здесь мы имеем дело как со стеранами, так и с другими тетрациклическими углеводородами, им изомерными (стереоизомерными), в которых полностью сохраняется характерное для стеранов строение пентациклического ядра. В состав смеси, отвечающей пику 3, входит пентациклический углеводород с  $M^+ = 370$  ( $C_{27}H_{44}$ ). Пики 4—15 также обусловлены пентациклическими углеводородами состава  $C_nH_{2n-6}$ . Наличие интенсивных пиков с  $m/e = 191$  в масс-спектрах всех этих соединений позволяет отнести их к тритерпанам. Скорее всего, тритерпан  $C_{27}H_{44}$  содержит пятичленное кольцо E без заместителей (соединение I), а тритерпан  $C_{28}H_{46}$  (пик 4) — пятичленное кольцо с  $CH_3$ -группой или шестичленное кольцо — соединения II и III.

\*  $m/e$  — отношение массы осколочного иона к его заряду.

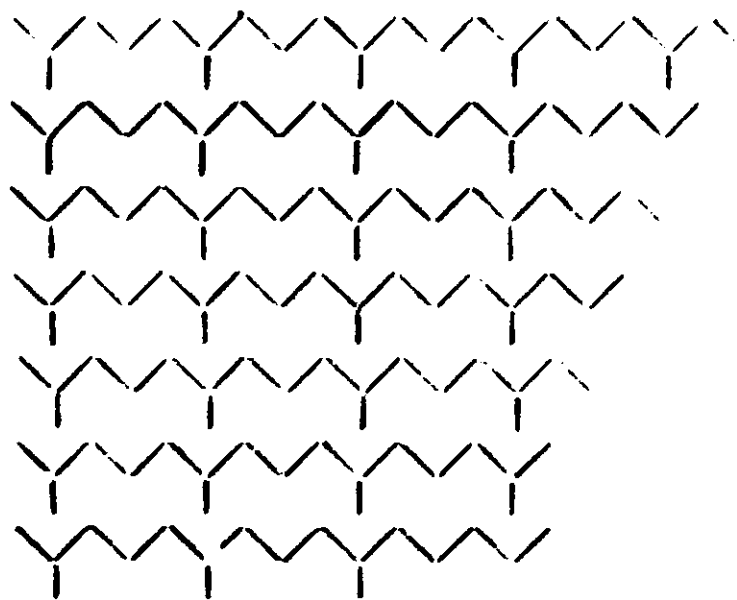
Изучение масс-спектров хроматографических пиков 5—12, а также их расположение на хроматограмме показывают, что соответствующие им тритер-



паны близки или идентичны тритерпанам бакинской нефти. Используя доказательства их строения (Ушакова и др., 1975), получим: пик 5 —  $M^+ = 398$  ( $C_{29}H_{50}$ ), кольцо E — шестичленное с  $CH_3$ -заместителем (IV) либо пятичленное с  $C_2H_5$ -заместителем (V), которое, в частности, может быть стереоизомером аднантана. Пики 6 и 7 —  $M^+ = 412$  ( $C_{30}H_{52}$ ), тритерпаны, изомерные (стереоизомерные) гопану (VI). Пики 8 и 9 —  $M^+ = 426$  ( $C_{31}H_{54}$ ), тритерпаны со структурой гомогопанов (VII). Пики 10—12 —  $M^+ = 440$  ( $C_{32}H_{56}$ ), изомерные (стереоизомерные) тритерпаны с шестичленным кольцом E, содержащим  $CH_3$ - и *изо*- $C_2H_5$ -группы (VIII).

Кроме названных выше, зафиксированы тритерпаны  $C_{33}H_{58}$  ( $M^+ = 454$ , пики 13 и 14) и  $C_{34}H_{60}$  ( $M^+ = 468$ , пик 15), не обнаруженные в бакинской нефти. Малоинтенсивные масс-спектры этих соединений не позволяют выяснить природу заместителей и характер кольца E. Общее содержание соединений стеранового типа в исходной фракции углеводородов 0,5 (~8% суммы тетрациклических), тритерпанов 1% (~30% суммы пентациклических).

**Парафины.** Эти соединения составляют существенную часть углеводородов (< 30%) и представлены преимущественно углеводородами нормального строения состава  $C_{18} - C_{26}$ , максимум которых приходится на  $C_{24} - C_{26}$ . Изопарафиновые присутствуют в небольших количествах (1—2%), в основном в виде *изо*- и *анти*-изоструктур ( $CH_3$ -заместитель во втором и третьем положении соответственно) того же состава, но с более «тяжелым» максимумом ( $C_{23} - C_{25}$ ). Из полизамещенных обнаружены изопренановые (< 0,5%) состава  $C_{18} - C_{30}$ , из которых соединения  $C_{18} - C_{25}$  идентифицированного строения, а именно:



$C_{28} - 2,6,10,14,18$ -пентаметилэйкозан

$C_{30} - 2,6,10,14$ -тетраметилномадекан

$C_{32} - 2,6,10,14$ -тетраметилоктадекан

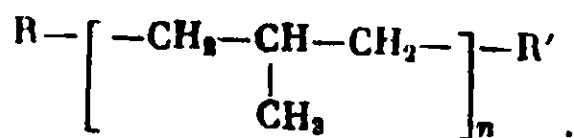
$C_{31} - 2,6,10,14$ -тетраметилгептадекан

$C_{30} - 2,6,10,14$ -тетраметилгексадекан  
(фитан)

$C_{28} - 2,6,10,14$ -тетраметилпентадекан  
(пристан)

$C_{26} - 2,6,10$ -триметилпентадекан

Не менее половины суммы последних составляют изопренан  $C_{25}$ , фитан и регулярно метилазамещенных соединений с периодичностью  $C_4$  с молекулярной массой до  $C_{30}$  вида



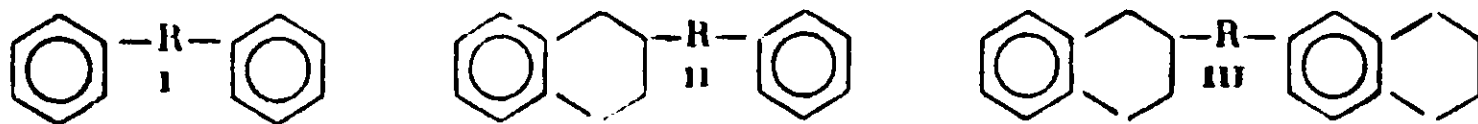
**Ароматические углеводороды.** Содержание этих углеводородов в среднем составляет 8—14% и редко выходит за эти пределы. Примером может служить групповой состав ароматических углеводородов донных осадков на ст. 41а района Антарктики (в %):

Бензолы	24,0	Флуорены	}	2,9
Мононафтенбензолы	17,8	Динафтеннафталины		
Динафтенбензолы	10,7	Мононафтенбифенилы		
Тринафтенбензолы	7,7	Неконденсированная ароматика(II)		3,0
Тетранафтенбензолы	4,0	Мононафтенфлуорены		0,9
Пентанафтенбензолы	2,0	Фенантрены		3,6
Нафталины	4,7	Неконденсированная ароматика(III)		1,5
Аценафтенны	}	Мононафтенфенантрены		3,8
Мононафтеннафталины		Динафтенфенантрены		0,9
Бифенилы	3,3	Тринафтенфенантрены		0,7
Неконденсированная ароматика(I)	8,5			

Итого (в %):

Мовоциклические (бензольные)	66,2
Бидиклические неконденсированные	13
Бидиклические конденсированные	
в том числе бифенилы	11,8
Трициклические фенантреновые	9
Полициклические	<1

На рисунке 8.16 приведено молекулярно-массовое распределение ароматических углеводородов. Ароматические углеводороды имеют в среднем 4 гетероатомных алкильных заместителя и в основном представлены производными бензола ( $\sim 2/3$  ароматической фракции) состава  $C_{22} - C_{42}$  с максимумом на  $C_{31} - C_{32}$ , большую часть которых составляют конденсированные нафто-ароматические соединения. Бидиклические ( $\sim 1/4$ ) имеют состав  $C_{17} - C_{43}$  с широким максимумом  $C_{27} - C_{34}$  и в основном представлены неконденсированными структурами характерного строения



где R — ациклические фрагменты. Содержание нафталинов, по-видимому, не превышает  $1/4$  суммы бидиклических. Полициклические представлены производными фенантрена (состав  $C_{19} - C_{40}$ , максимум  $C_{26}$ ). Не обнаружены линейно-конденсированные ароматические соединения типа, например, антрацена. Изучение характера расположения замещающих групп ароматического ядра показывает, что основную массу составляет сумма 1,4- + 1,2,4-замещенных бензольных колец. Далее следуют 1,2- + 1,2,3- и менее всего 1- + 1,3- + 1,3,5-замещенных. Помимо указанных, найдены в небольших количествах ( $\sim 1,5\%$ ) непредельные структуры, являющиеся, скорее всего, фрагментами ациклических и нафто-ароматических углеводородов.

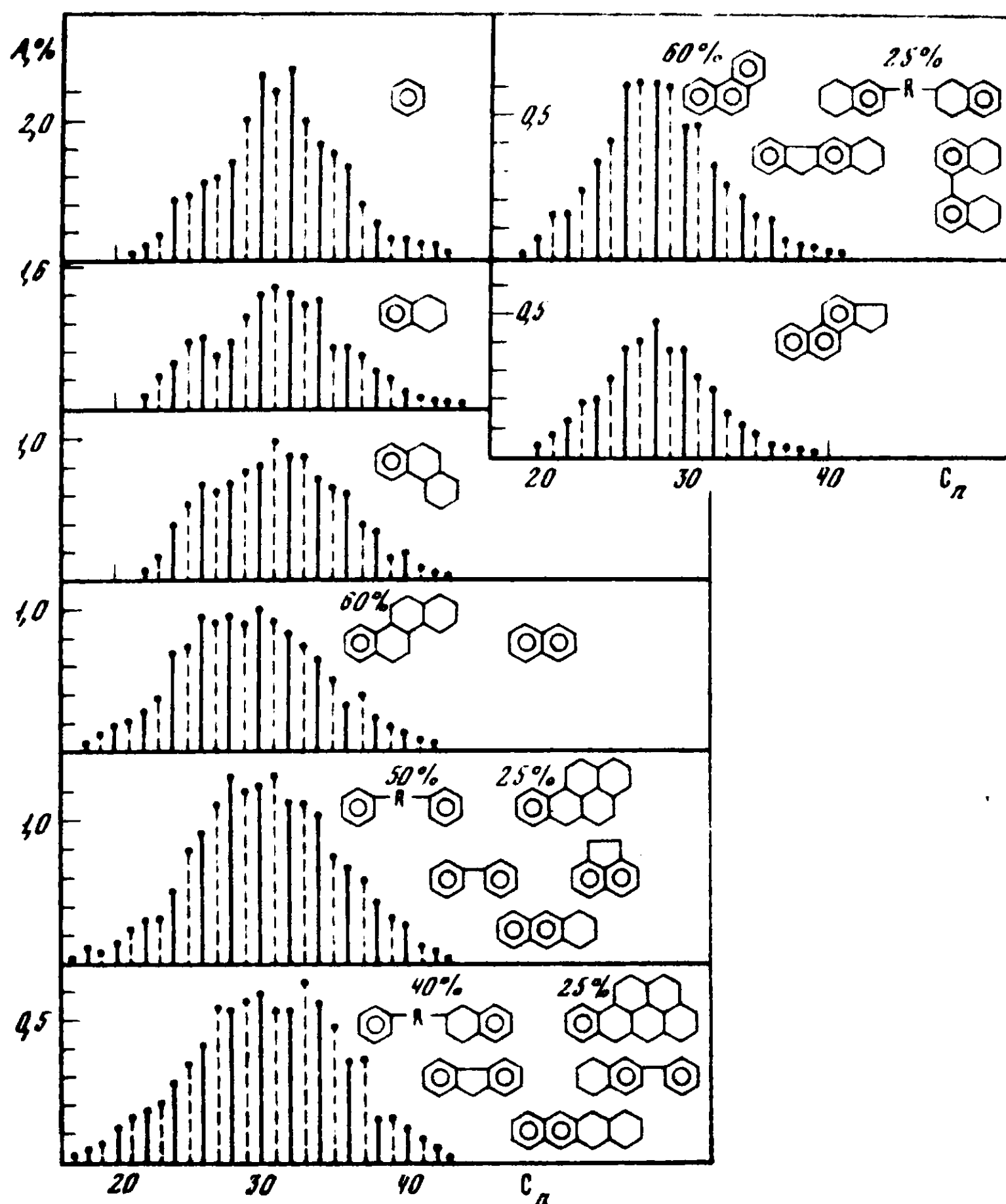


Рис. 8.16. Молекулярно-весовые распределения ароматических углеводородов по степени кольчатости

Для иллюстрации приведены некоторые из возможных структур, указанных на с. 183; А — содержание C<sub>n</sub>-молекул в % от суммарной ароматической фракции

Для выяснения связи состава углеводородов донных осадков с биохимическим составом исходных организмов было проведено изучение особенностей биохимического состава основного продуцента океана — фитопланктона и биохимических процессов превращения отдельных фрагментов до углеводородов сходной молекулярной массы. Проведенный анализ показывает, что основной вклад в такие углеводороды должны дать липиды, белки и соединения, содержащие стероидные структуры (витамины, гормоны и др.), так как остальные классы соединений — нуклеиновые кислоты, углеводы и др. — не содержат высокомолекулярных углеводородных радикалов.

Одним из наиболее распространенных процессов биохимического превращения является гидролиз продукта с последующим его декарбоксилиро-

ванием и дезаминированием. Последний процесс особенно сильно развит у микроорганизмов. В результате этих процессов жирные кислоты могут дать углеводороды, соответствующие структуре и молекулярной массе их углеводородных радикалов. Для ароматических аминокислот — тирозина, триптофана и фенилаланина — изученные процессы превращения приводят в основном к образованию 1,4- и 1,2,4-замещенных бензола, а также бициклических структур (индольных, хинолиновых и т. д.). Меньшую роль играют процессы, приводящие к образованию остальных типов замещения моноциклических структур: 1-, 1,2-, 1,2,3- и др. Стероидные структуры, подвергнутые дегидрированию, могут служить источником образования полициклических ароматических соединений. Из биохимии хорошо известно, что дегидрирование — естественный процесс, в результате которого высвобождается некоторая доля энергии, которая может быть использована организмом. Так как стероидная структура в основе содержит нелинейно-конденсированное пергидрофенантроновое кольцо, то среди полициклических ароматических структур также должны преобладать нелинейно-конденсированные. В биохимии не известны процессы образования линейно-конденсированных структур (Лепинджер, 1974).

Для расчета состава углеводородной фракции, образованной углеводородными радикалами перечисленных выше биосоединений, необходимо знать средний биохимический состав фитопланктона. За основу был взят средний биохимический состав морских диатомовых водорослей как наиболее распространенного типа организмов, дающего более половины годовой биопродукции океана (результаты, полученные на искусственно выращенных культурах, в расчет не принимались).

**Белки.** В различных пробах в зависимости от видового состава фитопланктона, сезона и бассейна содержание белков может меняться от 15 до 30% на сухую массу, как, впрочем, у подавляющего большинства других типов водорослей (Барашков, 1963, 1972). Основу белков составляют альбумины и глобулины, в которых содержится ароматических аминокислот 8—12% от общего количества аминокислот (Нейрат, Бейли, 1956). В качестве средних значений принимается содержание белков 20%, ароматических аминокислот в белках — 10% от общего количества аминокислот, что в пересчете на сухую массу диатомовых водорослей дает среднее значение 2,0%.

**Липиды.** В планктонных водорослях, в том числе диатомовых, содержание липидов может колебаться от 10 до 20% сухой массы. Количество насыщенных жирных кислот в липидах, преимущественно  $C_{14}$  —  $C_{18}$ , порядка 20—25%, непредельных — 75—80% при несколько большей молекулярной массе ( $C_{18}$  —  $C_{22}$ ). Средняя степень непредельности — две  $C=C$ -связи на молекулу. Чем выше молекулярная масса, тем больше непредельность, доходящая до шести  $C-C$ -связей (Lovett, 1936; Clarke, Mazur, 1941; Kelly et al., 1959).

Ненасыщенные жирные кислоты, будучи прогидрированы, дали фракцию твердых ( $\sim 1/3$ ) и жидких ( $\sim 2/3$ ) насыщенных жирных кислот (Clarke, Mazur, 1941). Анализ этого факта приводит к выводу (Смирнов, 1969 б), что жидкая фракция гидрированного продукта непредельных жирных кислот при средней молекулярной массе  $\sim C_{20}$  должна иметь изомеризованную или циклическую (нафтеновую) структуру. Следовательно, такую же структуру должны были иметь исходные ненасыщенные жирные кислоты. Насыщенные жирные кислоты имеют нормальное строение. Кроме того, водоросли продуцируют липиды, в основном насыщенные жирные кислоты, прижизненно выделяемые в окружающую среду (Горюнова, 1954). Учитывая десятикратное превышение продукции водорослей над животными (Богоров, 1966), получим дополнительно  $\sim 3\%$  насыщенных кислот на сухую массу. В результате получим: 18% липидов, в том числе 3% выделяемых во внешнюю среду, из них насыщенных жирных кислот — 6%, ненасыщенных — 12%.



Стероиды входят в состав липидной фракции. Их суммарное содержание в водорослях изучено довольно слабо (Clarke, Mazur, 1941). Из имеющихся данных получаются значения 0,05—0,35 % на сухую массу, откуда для среднего берем значение 0,2 %.

Принимается, что между продуктами разложения этих соединений, попадающих в углеводородную фракцию, должны сохраняться те же отношения. Отсюда можно получить состав «теоретической» фракции углеводородов по приведенной выше схеме превращения, а именно: насыщенные жирные кислоты (6 %) → нормальные парафины (6 частей, или 30 %); ненасыщенные жирные кислоты (12 %) → олефины (12 частей, или 59 %); ароматические аминокислоты (2 %) → ароматические моно- и бициклические соединения (2 части, или 10 %); стероиды (0,2 %) → нелинейно-конденсированные ароматические соединения (0,2 части, или 1 %).

Полученная таким образом «теоретическая» фракция углеводородов очень близка по групповому составу углеводородам донных отложений не только по наличию или отсутствию в них тех или иных структур, но и по относительному содержанию отдельных классов соединений, за исключением олефинов и нафенов, содержание которых в «теоретической» фракции противоположно содержанию углеводородов донных отложений: если основу углеводородов современных морских осадков составляют нафено-парафиновые (~55 %), а олефины содержатся в незначительном количестве (~2 %), то в «теоретической» фракции, наоборот, основу составляют олефины (~59 %), а нафено-парафиновые углеводороды отсутствуют.

Анализ этого явления приводит к предположению о таких биохимических процессах в морских организмах, при которых олефиновые структуры могут быть использованы в качестве источника энергии — высокоэнергетического компонента пищи. Исходные олефиновые соединения циклируются при этом до нафенов (Смирнов, 1969б). Такое превращение идет с уменьшением свободной энергии ( $\Delta F \sim 16$  ккал/моль на одну  $C=C$ -связь) и может происходить в анаэробных условиях путем перераспределения водорода в молекуле, например по реакции диспропорционирования. Это положение особенно существенно для морских организмов. Непредельные жирные кислоты, выделенные из фракции липидов планктона, имеют в среднем на молекулу две  $C=C$ -связи. При отмеченном выше превращении высвобождается 32 ккал/моль.

В пользу этого предположения свидетельствуют все основные результаты исследования состава углеводородов современных морских осадков.

1. Практическая независимость группового состава углеводородов от состава осадков, фациальных условий бассейна, что говорит об однородности как исходного материала, так и условий его превращения в углеводороды.

2. Незначительное содержание олефинов в углеводородах осадков (~2 %) по сравнению с «теоретической» фракцией (~60 %); аналогичное содержание олефиновых структур в исследованных нами фракциях смол тех же осадков (~1 %) — это говорит о том, что углеводородные радикалы непредельных жирных кислот в основном переходят не в олефины.

3. Практическое отсутствие изопарафинов в углеводородах осадков, тогда как не менее половины олефиновой части «теоретической» фракции углеводородов (~30 %) составляют молекулы с разветвленной цепью, — это указывает на то, что непредельные жирные кислоты (по крайней мере кислоты с разветвленной цепью) не переходят в парафиновые углеводороды.

4. Совпадение суммы нафеновых и олефиновых углеводородов осадков с содержанием олефинов в «теоретической» фракции.

5. Превращение биосоединений в углеводороды рассмотренными путями идет с уменьшением свободной энергии и является как термодинамически, так и биохимически вполне оправданным и на отдельных этапах хорошо изученным.

Таким образом, изучение углеводов современных морских и океанских осадков показывает, что в их образовании участвуют по крайней мере три биохимических процесса: декарбоксилирование, дезаминирование и циклизация ненасыщенных структур. Если первые два процесса широко распространены в природе и достаточно полно изучены, то процесс циклизации как общий биохимический процесс практически не известен и потому с этой точки зрения может считаться специфическим, присущим только морским организмам.

Однако циклические формы углерода встречаются не только в группе углеводов, но и в других компонентах органического вещества (асфальтенах, смолах, гуминовых кислотах, остаточном веществе), играющих более существенную роль в его групповом составе. Таким образом, циклические формы углерода, по-видимому, служат основной структурной единицей подавляющей части биокосной органической материи (Бордовский, 1974).

По мнению В. И. Касаточкина (1959), широкое распространение гуминоподобных веществ в природе обусловлено тем, что процесс карбонизации идет по пути, энергетически наиболее выгодному, т. е. по пути образования конденсированных ароматических систем. С термодинамической точки зрения процесс развития сеток конденсированного углерода представляется как химическое преобразование термодинамически менее устойчивых алифатических и алициклических структур углерода в более устойчивые ароматические. Появление последних происходит уже на самой ранней стадии преобразования органического вещества при участии биокатализаторов. При дальнейших химических преобразованиях эти структуры играют роль зародышевых конденсированных структур ароматического углерода, рост которых за счет других форм обеспечивает накопление углерода в виде ароматических углеродных атомных сеток.

Поэтому появление конденсированных структур углерода можно рассматривать как первый шаг в геохимической истории карбонизированных веществ. В этом смысле, по-видимому, и следует понимать преобладание «гумуса» над другими формами органической материи в водах океана.

## ОСОБЕННОСТИ ХИМИИ ВОД В БАССЕЙНАХ С АНАЭРОБНЫМИ ЗОНАМИ

### 9.1. ФОРМИРОВАНИЕ АНАЭРОБНЫХ ЗОН И ИХ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ В ОКЕАНЕ

Хотя бескислородные (анаэробные, или аноксичные) зоны в Мировом океане встречаются редко, они издавна привлекают внимание океанологов своей биогеохимической уникальностью. Граница между аэробными и анаэробными зонами, разделяющая зоны с окислительными и восстановительными условиями, является областью наибольшего контраста и наивысших градиентов химических и биологических свойств в Мировом океане. В этом смысле о ней можно говорить как о своеобразном биогеохимическом барьере. Первичный океан был анаэробным. В современном океане этот биогеохимический барьер обычно пролегает в верхней толще осадков, выходя на поверхность в осадках, богатых органическим веществом, и уходя вглубь в осадках, бедных им. Только лишь при определенном сочетании условий этот барьер способен перемещаться в толщу вод, создавая в них анаэробные, почти безжизненные зоны различного масштаба и различной устойчивости — вплоть до гигантских сероводородных зон, мощность которых превышает 1000 м, а время существования исчисляется десятками тысячелетий и больше. Примерами последних являются Черное море и впадина Кариако в Карибском море.

Химическим условием возникновения и распространения анаэробных зон является превышение скорости потребления кислорода (в основном на биохимическое окисление органических веществ) над скоростью его поступления. Эти условия легче всего реализуются при слабой вертикальной циркуляции вод и высокой первичной продукции. В глубинных водах океана вследствие особенностей формирования их кислородного режима (см. главу 5) анаэробные зоны не встречаются даже в самых глубоких впадинах.

При сравнительно быстром окислении органического вещества, по мере уменьшения концентрации растворенного кислорода и падения окислительно-восстановительного потенциала, донором электронов вместо молекулярного кислорода выступают вначале нитрат-ионы (при концентрации  $< 0,5 \div 1,4$  мл  $O_2/l$ ), восстанавливающиеся анаэробными бактериями-денитрификаторами последовательно-параллельно до нитрит-ионов, гидроксиламина и закиси азота, молекулярного и аммонийного азота (денитрификация), а затем (при концентрации  $< 0,11 \div 0,14$  мл  $O_2/l$ ) — сульфат-ионы (сульфат-редукция). Последние восстанавливаются анаэробными сульфатредуцирующими бактериями в конечном счете до  $H_2S$ ,  $HS^-$ ,  $S^{2-}$ , сумму которых в химической океанологии условно называют «сероводородом», хотя в морской воде в анаэробных условиях преобладают гидросульфид-ионы. С падением концентрации сульфат-ионов накапливается метан.

Метан образуется в сероводородсодержащих водоемах в результате ферментативного распада углеводов и жирных кислот (Atkinson, Richards, 1967). Скорость его образования значительно меньше скорости образования сероводорода. Согласно результатам опытов по разложению органического вещества отмершего планктона в анаэробных условиях (Forge, McCarty, 1970), метан образуется в больших количествах в тех случаях, когда невелико содержание сульфатов в водах, в которых протекает ферментативный распад

органического вещества. При высокой концентрации сульфатов образуются главным образом сульфиды. Скорость сульфатредукции зависит от концентрации сульфат-ионов и органического вещества по уравнению Михаэлиса — Ментен и может меняться по крайней мере в 50 раз в зависимости от природы донора электронов, т. е. она зависит также от состава органического вещества (Ramm, Bella, 1974). Скорость сульфатредукции увеличивается с ростом температуры (Kaplan, Rittenberg, 1964) и скорости седиментации; с уменьшением глубины бассейна концентрация  $H_2S$  в придонном слое возрастает экспоненциально (Goldhaber, Kaplan, 1975).

Таким образом, анаэробные (восстановительные) процессы начинаются в морской воде еще до падения концентрации кислорода до аналитического нуля (наступления аноксии) и появления аналитически обнаруживаемых количеств сероводорода. Поэтому в гидрохимической литературе, особенно зарубежной, часто говорится раздельно об анаэробных, аноксичных и сероводородсодержащих зонах и бассейнах, хотя в морской воде, благодаря высокой концентрации в ней сульфат-ионов и достаточно большой концентрации органического вещества, исчезновение кислорода (аноксия) всегда означает появление сероводорода. В соответствующей отечественной океанологической литературе эти процессы и понятия не принято разделять.

В связи с прогрессирующим загрязнением окружающей среды возникли серьезные опасения формирования новых и расширения существующих анаэробных зон в морях и океанах. Это может происходить под действием загрязнений как непосредственно, благодаря поступлению антропогенного органического вещества, на окисление которого потребляется кислород, так и косвенно — вследствие стимулирования первичной продукции, например за счет биогенных элементов стоков и вызванной ими эвтрофикации. Реальная угроза возникновения анаэробных зон и массовых заморов морской фауны существует в прибрежных районах — бухтах, заливах, эстуариях, а также на шельфе и в окраинных морях тропических, субтропических и умеренных поясов.

В последнее время появляются новые, не отмечавшиеся раньше анаэробные зоны не только в загрязненных бухтах, заливах и эстуариях, но и в ряде шельфовых районов морей и океанов, например на северо-западных шельфах Черного моря и Атлантического океана. В то же время, в конце 1950-х годов исчезла придонная сероводородная зона в Каспийском море в связи с усилением вертикальной циркуляции. Анаэробные зоны в Мировом океане стали объектом внимания в прикладных исследованиях и комплексных водохозяйственных разработках. Вопросы формирования, особенностей химического состава вод и динамики сероводородных зон теперь становятся весьма актуальными в океанологии.

подавляющая часть как устойчивых, так и периодически образующихся анаэробных сероводородсодержащих зон Мирового океана расположена в северном полушарии (рис. 9.1). Это Черное море и впадина Кариак в Карибском море (толщина анаэробной зоны  $h > 1000$  м), впадина Орка в Мексиканском заливе ( $h \approx 200$  м), впадины Красного и Балтийского морей (толщина несколько десятков метров), норвежские фьорды (Драмс, Скиомен, Осло и др., толщина иногда до 100 м), озеро-фьорд Нитинат ( $h > 10$  м) и залив-фьорд Сааниш ( $h \approx 50 \div 100$  м) в Британской Колумбии, залив Кариак ( $h > 10$  м), калифорнийский шельф ( $h > 100$  м), районы Аравийского моря и Оманского залива, а также сравнительно небольшие периодически появляющиеся сероводородные зоны ряда эстуариев и островных заливов (Скан, о-вов Аналяска; Бахиа Дарвин, о-вов Геновезе; Мало Езеро, о-вов Млет; Као и др.). В южном полушарии постоянные анаэробные зоны не обнаружены, но в районе апвеллингов — перуанского и залива Уолфиш-Бей — периодически образуются мощные сероводородные зоны. Большая часть сероводо-

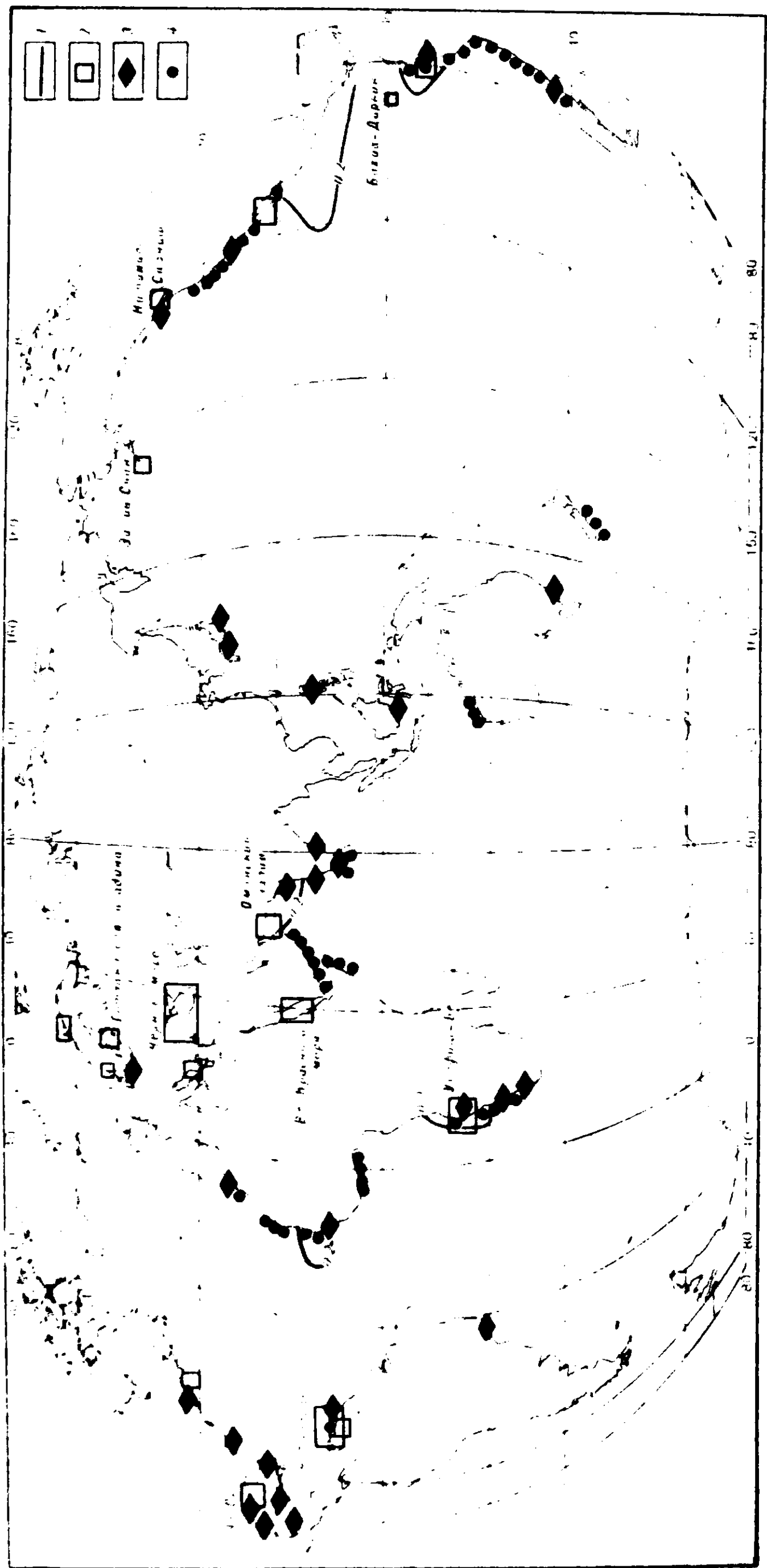


Рис. 9.1. Расположение постоянных и периодически появляющихся анаэробных и сероводородных зон в океане  
 1 — концентрации кислорода  $\leq 0,2$  мл/л, 2 — сероводородные и анаэробные зоны, 3 — районы массовых заморов рыб, 4 — инверсии

родных зон относится к Атлантическому океану (с его окраинными морями), в водах Индийского океана содержание сероводорода больше, чем в Тихом. В то же время воды Атлантического океана в среднем более насыщены кислородом, чем воды Индийского океана, а последнего — больше, чем Тихого.

Для бассейнов с устойчивыми анаэробными зонами характерны сильная плотностная стратификация, связанная в умеренных широтах с галоклином, а в тропических — с сильным термоклинном, и ограниченный внешний водообмен на глубине вследствие геоморфологических особенностей. До недавнего времени наличие сероводородных зон связывалось исключительно со стагнацией соответствующего бассейна (Richards, 1965) и рассматривалось как достаточный признак существования лишь чрезвычайно слабых вертикальных токов воды (вертикальная составляющая скорости течения порядка  $10^{-5}$ — $10^{-6}$  см/сек). Расчеты по схеме вытеснения приводили к оценкам среднего времени подъема вод  $\sim 1000$  лет и более для Черного моря и впадины Кариакто. На основании этого даже предлагалось использовать такие бассейны, как явно стагнированные, для захоронения опасных отходов.

Однако обнаружилось, что сероводородные зоны, иногда весьма мощные, периодически образуются и во многих районах с сильными вертикальными токами — в районах апвеллингов на шельфах, отличающихся высокой первичной продуктивностью. Примерами этого являются знаменитые апвеллинги — перуанский, калифорнийский, Уолфиш-Бей (см. рис. 9.1). Основная часть сероводородных зон, как видно из рисунка, приурочена, как и апвеллинги, к восточным границам океанов с континентами.

Отсутствие перемешивания и слабость вертикальных токов в анаэробных бассейнах были поставлены под сомнение В. А. Водяницким (1948), который оценил время подъема вод в Черном море в 100—130 лет. Многие современные гидрофизические и гидродинамические расчеты указывают на довольно сильные вертикальные токи как в Черном море, так и во впадине Кариакто, глубинные воды которых, как оказалось, отличаются нейтральной устойчивостью. Согласно таким расчетам, максимальные оценки вертикальной составляющей в Черном море могут достигать величин порядка  $10^{-3}$ , а иногда в  $10^{-2}$  см/сек (Беляев, 1974; Джинганшин и др., 1976; Джидоев, Саркисян, 1976).

С периодическим образованием сероводородных зон, особенно в районах апвеллингов, очень часто связаны массовые заморы рыб, иногда огромных масштабов. Так, в 1957 г. в Аравийском море, по ориентировочным оценкам, количество погибшей рыбы составляло около 20 млн. т (более трети всего мирового вылова рыбы за год) (Виноградов, Воропина, 1961). В районе Уолфиш-Бей наблюдались массовые заморы рыб и появление почти безжизненной сероводородной зоны шириной более 50 км и длиной около 300 км, которая подступала близко к поверхности. Запах сероводорода распространялся над сушей на расстояние около 40 км, а суда и близлежащие постройки окрашивались в черный цвет из-за образования сульфидов металлов (Copenhagen, 1953). В районе перуанского апвеллинга массовые заморы рыб и образование сероводородных зон сравнительно большого масштаба наблюдаются при наступлении течения Эль-Ниньо, которое происходит периодически, приблизительно через 7 лет (Виноградов, 1975). Районы, наиболее известные массовой гибелью рыб (Батурия, 1974), отмечены на рис. 9.1. На восточных границах океанов эти районы в основном совпадают с районами появления сероводородных зон. Возможно, что и в некоторых районах массовой гибели рыб на западных границах океанов образуются и сравнительно кратковременно существуют анаэробные зоны, пока не зарегистрированные наблюдателями, поскольку соответствующие гидрохимические определения проводятся сравнительно редко.

Явления массовой гибели фауны и образования сероводородных зон связаны друг с другом, однако не в каждом случае удается установить, что из них служит причиной, а что следствием.

Массовая гибель фауны, и, по-видимому, соответственно образование крупных сероводородных зон случались и в прошлые геологические эпохи. Следы катастроф обнаруживаются в виде массовых скоплений рыбных скелетов в осадочных породах разного геологического возраста.

Хотя в настоящее время нет сомнений в биогенном происхождении сероводородных зон в океане (восстановление сульфатов сульфатредуцирующими бактериями), ряд исследователей обращает внимание на приуроченность их к районам геологической активности земной коры с оживленными процессами горообразования, вулканизма, землетресений, образования впадин (Флоровская, 1972). По-видимому, этот факт не следует игнорировать.

Картину распределения сероводородных зон в Мировом океане пока нельзя считать в достаточной степени выявленной, и устранение соответствующих белых пятен на карте является важной задачей химической океанологии. Еще меньше сведений имеется о распределении в Мировом океане скоростей процессов, связанных с динамикой анаэробных зон: скоростей окисления органического вещества, денитрификации и нитрификации, сульфатредукции и окисления сероводорода. Непосредственные измерения этих величин в океане провести не удастся, а изоляция объемов воды для измерения скоростей реакций или для экологического реального моделирования в лаборатории или в самом бассейне сопровождается изменением условий. Кроме того, гидродинамические и химические критерии подобия оказываются несовместимыми, а экологические критерии подобия отсутствуют (Айзатуллин, Лебедев, 1977). Поэтому результаты таких измерений и экспериментов не являются вполне надежными. Однако они все же представляют сравнительный интерес. Такие измерения показывают, что даже в пределах одного бассейна скорость сульфатредукции может различаться более чем на два порядка (табл. 9.1).

Таблица 9.1. Скорость сульфатредукции в придонном слое (по Леонову, Айзатуллину, 1977)

Бассейн	Сульфатредукция, мг В/л·сут	Авторы
Черное море	0,192 0,0095—4,0	В. Г. Дацио, 1969 Ю. И. Сорокин, 1962; J. I. Sorokin, 1964
Азовское море	0,1—68,624	Л. И. Толоконникова, 1977
Каспийское море, Каспийский залив	6,9—14,9	R. L. Iverson, H. C. Curl, J. L. Sengen, 1974
Впадина Кариако	0,0034 0,27	W. H. Thomas, A. N. Dodson, 1974 Presly, 1974
Атлантический океан		
залив Мэн	3,44	R. A. Berner, 1972
район Ловг Айленд	0,661	То же
Тихий океан		
район Санта-Барбара	0,055	.
Калифорнийский залив	0,0078—0,0259	M. B. Goldhaber, 1974
Лабораторные исследования	18,6—28,9 26,1 3,73	W. Cunkel, C. H. Oppenheimer, 1963 C. S. Martens, R. A. Berner, 1974 N. Nakai, M. L. Jensen, 1964



## 9.2. ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И НЕКОТОРЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВОД ЧЕРНОГО МОРЯ<sup>1</sup>

### 9.2.1. Общая характеристика

Наиболее уникальным среди сероводородсодержащих водоемов является Черное море. В нем сероводородсодержащие воды занимают около 90% от общего объема, составляющего 547 0,15 км<sup>3</sup> при площади 420 325 км<sup>2</sup>, максимальной и средней глубине соответственно 2212 и 1301 м (Гончаров и др., 1965). В открытой части моря сероводород обнаруживается уже на глубине около 200 м. Его наличие в Черном море впервые было установлено в 1890 г. (Андрусов, 1890; Лебединцев, 1892, 1894). В результате последующего изучения химии вод Черного моря отечественными исследователями были выявлены отличия их химического состава (по сравнению с водами океанов). Важные работы были проведены также исследователями других причерноморских стран, а в последние годы — учеными США и других стран.

Все это позволило не только получить разностороннее представление о химизме вод Черного моря но и использовать накопившиеся данные для установления ряда специфических и в то же время принципиально общих закономерностей, характерных для сероводородсодержащих водоемов с устойчивым динамическим режимом.

В Черном море значительная стратификация вод обусловлена поступлением в него речных вод, с одной стороны, и соленых мраморноморских — с другой; их ежегодный дебет, по Е. В. Солякину (1963), соответственно составляет 346 км<sup>3</sup> (Cl‰ = 0,016) и 176 км<sup>3</sup> (Cl‰ = 19,00). Ежегодный сток черноморских вод в Босфор равен 340 км<sup>3</sup> (Cl‰ = 9,95). Водообмен с Азовским морем невелик. В результате наблюдается значительное расслоение воды. Приведенное на рис. 9.2 распределение средней хлорности вод Черного моря свидетельствует об имеющемся перемешивании поступающих в море вод как в горизонтальном, так и в вертикальном направлении. Горизонтально направленные течения, в основном циклонического характера (Книпович, 1932), имеют наибольшие скорости в поверхностных слоях, на больших глубинах они меньше. Вертикальное перемешивание обусловлено подъемом (опусканием) вод в центральных районах циклонических (антициклонических) вращений с соответствующим опусканием (подъемом) вод на периферии этих вращений. Большое значение имеет турбулентность потоков, ведущая к передаче не только количества движения и тепла в горизонтальном и вертикальном направлениях, но и к турбулентной диффузии растворенных веществ (Филиппов, 1968; Беляев, 1974).

Предположение о застойности вод сероводородной зоны разделялось некоторыми отечественными исследователями в начальный период изучения Черного моря и позже — рядом зарубежных исследователей. Последние, исходя из результатов сопоставления общего объема вод Черного моря и ежегодного поступления в него мраморноморских вод, рассчитали по схеме «вытеснения вод», что полное обновление вод в Черном море происходит пример-

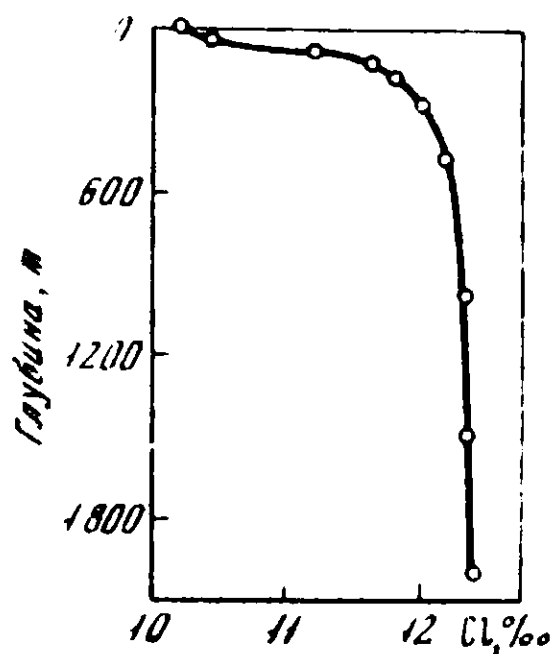


Рис. 9.2. Средняя хлорность воды Черного моря

<sup>1</sup> Более полное изложение результатов изучения химии вод Черного моря дано в книге автора (Снопинцев, 1975б). — Прим. ред.

но за 2500 лет (однако при этом не учитывалось вертикальное перемешивание). Это послужило им основанием предложить в 1950-х годах использовать глубинные воды Черного моря для сброса в них радиоактивных загрязнений. Предложение было подвергнуто обоснованной критике (Водяницкий, 1958).

Ограниченность вертикальной циркуляции вод в Черном море определяет «границу жизни», т. е. границу распространения в нем фито- и зоопланктона, а также бактерий-аэробов (Никитин, 1930, 1949).

Согласно Ю. И. Сорокину (1962а), годовая фотосинтетическая продукция, определенная радиоуглеродным методом на всей акватории моря, равняется  $46,5 \cdot 10^6$  т (под 1 м<sup>3</sup> 122 г углерода), что близко к другим данным (около  $50 \cdot 10^6$  т, по Б. А. Скопинцеву и С. Н. Тимофеевой (1960а)). Ее величина сильно колеблется в разных районах моря: наибольшие значения характерны для прибрежных районов и наименьшие — для центральных областей и его южной части. Напомним, что в Черном море, в отличие от океана, использование фитопланктона и его остатков (в качестве пищи) зоопланктоном ограничено лишь верхним 200-метровым слоем.

Согласно исследованиям А. Е. Крисса и др. (1951), в водах всей глубинной (1000—2000 м) толщи Черного моря имеется значительное количество остатков неполностью разложившихся отмерших организмов, что является особенностью этого бассейна. По мнению указанных авторов, это обусловлено тем, что поступающие в сероводородную зону из верхних слоев остатки организмов «не становятся достоянием глубоководной фауны (зоопланктона и зообентоса), использующей их в пищевых целях», они используются только анаэробными бактериями.

Е. Одум (1968), говоря о потребителях детрита, писал, что мелкие, питающиеся детритом животные, а также бактерии и грибы «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». Согласно отечественным и зарубежным опытам по разложению органической материи свежесформованного отмершего планктона в анаэробных условиях в темноте, степень ее распада при комнатной температуре за длительный период (до года и более) составляет около 75—80% от исходной (Скопинцев, Любимова и др., 1964; Скопинцев, 1976).

Из изложенного выше следует, что в глубинных водах и в верхнем слое донных отложений сероводородсодержащих водоемов концентрация органического вещества (органического углерода) и, в частности, его усвояемой фракции, а также общее число анаэробных бактерий и бактерий-сапрофитов должно быть больше, нежели в полностью аэрируемых водоемах. Это подтверждается соответствующими микробиологическими данными Ю. И. Сорокина по Черному морю и по Тихому океану (1962б, 1962в, 1962г, 1963, 1970) и большим содержанием органического углерода в верхнем слое донных отложений Черного моря по сравнению с океаном. По Т. И. Горшковой (1973), соответствующие средние величины составляют 2,15 и 0,35% (на сухую массу), хотя средние величины первичной продукции на единицу поверхности в океане и в Черном море близки. Правда, средняя глубина Черного моря почти в 3 раза меньше средней глубины океана, но в то же время в Черное море поступает относительно больше терригенных взвешенных веществ, что и должно приводить к разбавлению поступающих на дно органических остатков отмершего планктона и других организмов — обитателей фотического слоя.

### 9.2.2. Растворенные газы

**Кислород.** Используется метод определения кислорода по Винклеру, но для связывания восстановленных соединений серы, находящихся в воде слоя сосуществования кислорода и сероводорода, в сылянку предварительно вносят

ся насыщенный раствор сулемы (Данильченко, Чигирин, 1927). Содержание сульфитов в воде этого слоя обычно небольшое.

Проведенные в 1922—1927 гг. исследования позволили установить нижнюю границу вертикального распределения кислорода в Черном море. Оказалось, что изоксигена 0,1 мл/л практически совпадает с нижней границей вертикального распределения зоопланктона, залегая несколько ниже верхней границы распространения в воде сероводорода (Никитин, 1926; Чигирин, 1930а). Обе эти поверхности, как и изогалины, имеют куполообразное строение с выпуклостью в центрах обоих циклонических круговоротов (на 100—125 м) и понижением на периферии моря (до 150—200 м); в промежуточной области между обоими круговоротами указанная граница опускается до 150—175 м (Книпович, 1930, 1932; Никитин, 1949). Наиболее глубокое положение этой границы (200—225 м) находится в предбосфорском районе. В табл. 9.2 представлены средние и крайние значения содержания кислорода летом в воде Черного моря на 12 глубоководных станциях. На рис. 9.3 они сопоставлены со средней температурой и соленостью воды на тех же станциях.

Таблица 9.2. Среднее содержание кислорода в открытой части Черного моря в летний период по данным МГИ АН СССР (Скопичев, 1975б)

Глубина, м	Концентрация $O_2$ , мл/л		Степень насыщения, %		Глубина, м	Концентрация $O_2$ , мл/л		Степень насыщения, %	
	предельные значения	среднее	предельные значения	среднее		предельные значения	среднее	предельные значения	среднее
0	5,32—5,78	5,60	98—101	100	100	0,21—2,46	0,81	3—33	11
15—20	6,56—8,37	7,76	106—122	111	150	0,05—0,46	0,19	1—6	3
50	3,12—6,86	5,38	41—91	71	200	0,04—0,11	0,07	0—1,5	0,3
75	0,61—5,21	1,89	8—69	27	300	0,00	0,00	0,0	0,0

Хлорность воды на соответствующих глубинах тех же станций также не была постоянной; ее колебания соответствовали колебаниям содержания в воде кислорода. Это свидетельствует о различной интенсивности вертикального перемещения вод на исследованной акватории.

В верхнем слое моря наблюдаются сезонные колебания содержания кислорода; для центральной части моря они показаны на рис. 9.4. Вертикальное распределение кислорода ниже зоны фотосинтеза хорошо согласуется с распределением солености: наблюдается обратная связь (Богданова, 1959), что является следствием обмена распресненных вод зоны фотосинтеза с более солеными водами нижележащих глубин. В областях моря, охваченных циклонической циркуляцией (подъем вод), глубина проникновения кислорода составляет 120—130 м, а в районах с антициклонической циркуляцией (опускание вод) — 200 м (Книпович, 1930). Эти различия систем циркуляции вод сказываются и на расположении слоя сосуществования кислорода и сероводорода (Гололобов, 1953): в первом случае он расположен значительно выше и имеет малую толщину, а во втором — расположен глубоко и имеет наибольшую мощность (до 35 м). Подробнее этот вопрос рассмотрен в разделе 9.2.5.

Влияние динамических факторов на вертикальное распределение кислорода проявляется и на суточных станциях в изменении глубины залегания отдельных изоксиген (Скопичев, Ледовской, 1963) и по конфигурации и пространственному распределению изоксиген в разные сезоны и годы (Добржанская, 1967а). В последнем случае пространственное распределение изоксиген

кислород соответствовало распределению солености, фосфатов и сероводорода — вплоть до глубин 300—500 м.

**Азот (молекулярный).** Свободный азот в воде Черного моря был определен Н. И. Чигирным и П. Т. Данильченко (1930) двумя способами: 1) в аппарате Гемпеля по остатку после поглощения  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$  раствором щелочи и раствором пирогаллола и 2) тонометрическим методом в аппарате Крюга.

От поверхности до 200 м содержание свободного азота составляет от 97 до 100% от полного насыщения; на глубинах свыше 200 м его концентрация возрастает, превышая расчетную (по степени насыщения) в среднем на 0,6 мл/л и максимально составляет 105,4%. Такое пересыщение объяснено образованием азота в воде как в результате распада азотсодержащих органических веществ, так и вследствие восстановительной деятельности денитрифицирующих бактерий. Малое различие концентраций азота по вертикали, очевидно, обусловлено циркуляцией глубинных вод, для которых, как известно, в Черном море характерна небольшая устойчивость.

**Двуокись углерода.** Согласно прямым определениям  $\text{CO}_2$  по методу Крюга (Чигирин, 1930б), свободная  $\text{CO}_2$  в верхних слоях моря до 50 м находится в равновесии с ее давлением в атмосфере, лишь немного ее превышая — в пределах  $(3,5 \div 5,5) \cdot 10^{-4}$  атм. Глубже парциальное давление  $\text{CO}_2$  возрастает непрерывно и очень равномерно и в глубоких частях моря оно более чем в 10 раз выше, чем на поверхности моря. С. В. Бруевич (1953) отмечал, что в связи с большим речным стоком Черное море (как Каспийское и Балтийское) является областью отдачи свободной  $\text{CO}_2$  в атмосферу.

По данным Б. А. Скопничева и М. П. Максимовой (1970), парциальное давление  $\text{CO}_2$  в поверхностном слое в октябре 1960 г. колебалось от  $2,9 \cdot 10^{-4}$  до  $3,9 \cdot 10^{-4}$  атм. С глубиной содержание  $\text{CO}_2$  возрастало и на 2000 м ( $p_{\text{CO}_2} = 26 \cdot 10^{-4}$  атм) почти в 8 раз превышало  $p_{\text{CO}_2}$  в поверхностном слое. На всех разрезах изолинии  $p_{\text{CO}_2}$  сгущены в поверхностном слое и располагаются горизонтально, поднимаясь по мере приближения к берегам; ниже 100 м вер-

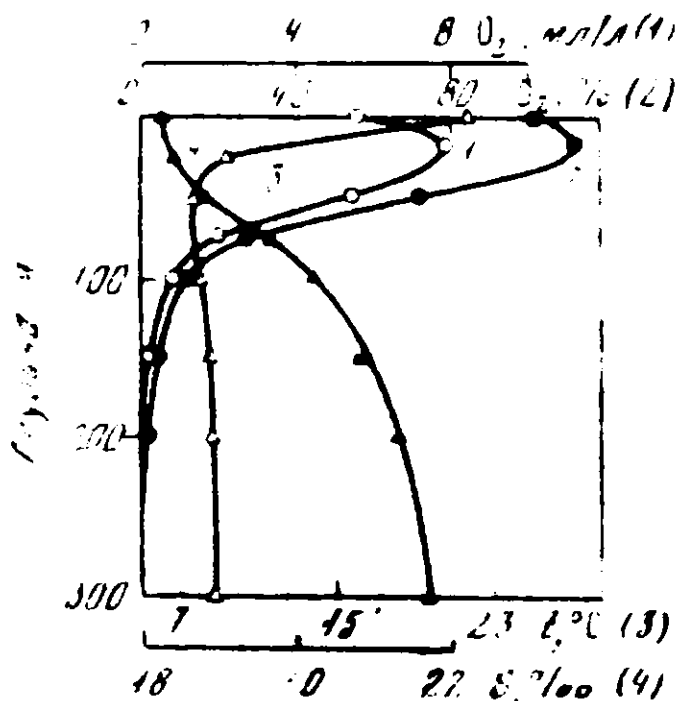
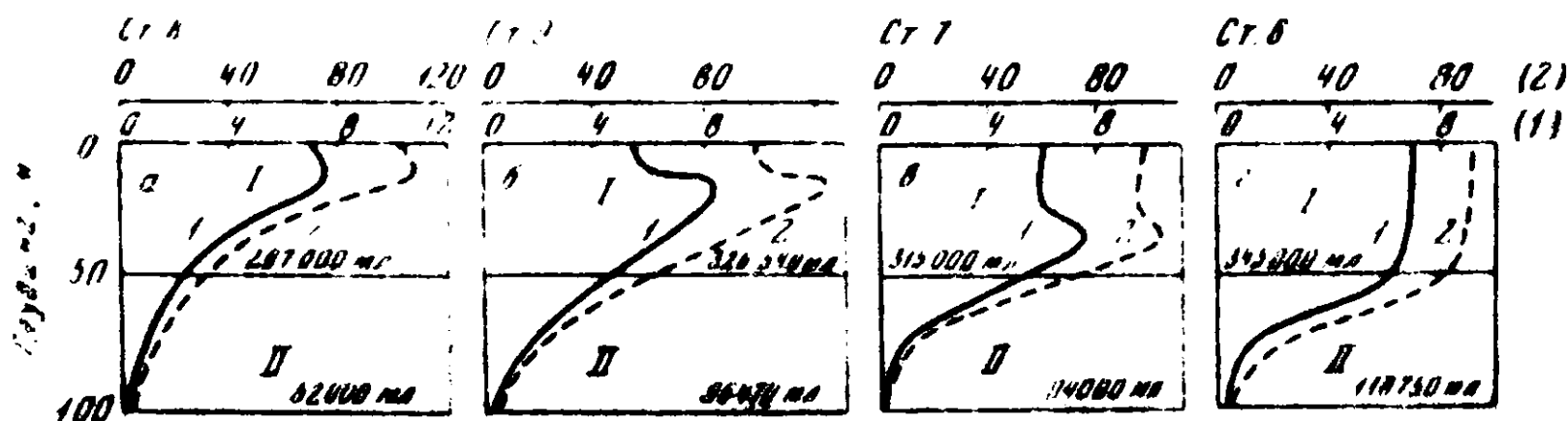


Рис. 9.3. Среднее содержание кислорода (1 — в мл/л, 2 — в % от полного насыщения), температура воды (3) и соленость (4) летом в центральной части Черного моря

Рис. 9.4. Вертикальное распределение кислорода в воде Черного моря (1 — в мл/л, 2 — в % от полного насыщения) и его суммарное содержание (в мл под 1 м²) в слое 0—50 м (I) и 50—100 м (II) (Добржанская, 1959)

а — апрель 1952 г.; б — август 1951 г.; в — ноябрь 1954 г.; г — февраль 1956 г.



тикальные градиенты  $p_{CO_2}$  значительно меньше. Значительное повышение содержания  $CO_2$  в глубинных водах Черного моря, по сравнению с содержанием в океанах, обусловлено относительно большим поступлением органического вещества на дно моря и замедленным водообменом.

**Метан.** Данные о содержании метана в воде Черного моря малочисленны. Согласно Ю. И. Сорокину (личное сообщение), концентрация  $CH_4$ , определенная в одной пробе глубинной воды газохроматографическим методом, составляла 17  $\mu g/l$ . По Л. П. Аткинсову и Ф. А. Ричардсу (Atkinson, Richards, 1967), содержание метана в черноморских пробах воды, взятых в сентябре 1964 г. и хранившихся до анализа около 9 месяцев, возрастало с глубиной (подобно сульфидам). Максимальная концентрация метана, определенная газохроматографически, была найдена на 1500 м и составляла 160  $\mu g/l$ .

### 9.2.3. Концентрация водородных ионов ( $pH$ )

Величина  $pH$  определялась колориметрическим методом; полученные данные выражены в единицах Сёренсена с введением поправки и приведением к температуре *in situ* ( $pH_B$ ). В табл. 9.3 приведены величины  $pH_B$ . Сред-

Таблица 9.3. Значения  $pH_B$  в воде глубоководной части Черного моря

Глубина, м	$pH_B$ в апреле 1949 г. <sup>*1</sup>		$pH_B$ в октябре 1960 г. <sup>*2</sup>		Глубина, м	$pH_B$ в апреле 1949 г. <sup>*1</sup>		$pH_B$ в октябре 1960 г. <sup>*2</sup>	
	предельные значения	среднее	предельные значения	среднее		предельные значения	среднее	предельные значения	среднее
0	8,23—8,43	8,39	8,36—8,44	8,40	200	7,81—7,89	7,84	7,80—7,88	7,84
10	8,31—8,39	8,36	8,35—8,41	8,39	300	7,81—7,89	7,86	7,78—7,82	7,81
25	8,23—8,41	8,36	8,29—8,40	8,35	500	7,71—7,88	7,79	7,76—7,97	7,80
50	7,87—8,43	8,17	7,95—8,30	8,15	1000	7,71—7,80	7,75	7,76—7,83	7,80
100	7,80—7,96	7,89	7,81—8,14	7,87	1500	—	7,71	7,67—7,75	7,72
150	7,80—7,95	7,88	7,80—7,89	7,84	2000	—	—	7,64—7,73	7,68

\*<sup>1</sup> Данные (6 станций) получены Я. К. Гололобовым на НИС «Ритви» (Брусевич, 1953).

\*<sup>2</sup> Данные (10 станций) получены в экспедиции Морского гидрофизического института на НИС «Михаил Ломоносов».

ние величины  $pH_B$  на отдельных глубинах практически совпадают или весьма близки. По сравнению с океаном глубинные воды Черного моря характеризуются меньшими значениями  $pH$  вследствие более высокого содержания  $CO_2$ .

### 9.2.4. Окислительно-восстановительный потенциал ( $Eh$ )

Измерения  $Eh$  проводились электрометрическим путем, в качестве электрода сравнения применялся каломельный электрод с насыщенным раствором  $KCl$ . На рис. 9.5 приведены результаты первых определений (Скопшнцев, 1957)  $Eh$  и вертикального распределения кислорода и сероводорода в этих же пробах воды. На рис. 9.6 сопоставлены и другие химические характеристики. В табл. 9.4 сведены все имеющиеся надежные результаты определений  $Eh$  в воде Черного моря.

Данные, приведенные в табл. 9.4 и на рис. 9.5, отчетливо демонстрируют наличие трех зон в Черном море. Верхняя — кислородная (аэробная) зона располагается примерно в слое 0—100 м и изредка простирается до 150 м. Здесь значения  $Eh$  положительны, результаты параллельных определений и средние значения  $Eh$  на одних и тех же глубинах довольно устойчивы. Резкое

падение  $Eh$  в слое 100—150 м коррелирует с сильным понижением содержания кислорода.

В нижней — сероводородной (анаэробной) зоне, располагающейся примерно от 250—300 м до дна, также наблюдаются небольшие отклонения  $Eh$  при параллельных определениях на тех же глубинах. Величина  $Eh$  с глубиной постепенно понижается, а содержание сероводорода значительно возрастает — от  $\sim 1,5$  до 10 мг/л. В средней, промежуточной зоне, расположенной примерно от 130—150 до 300 м, значения  $Eh$  на одних и тех же глубинах разных станций могут значительно различаться, что обусловлено меняющейся

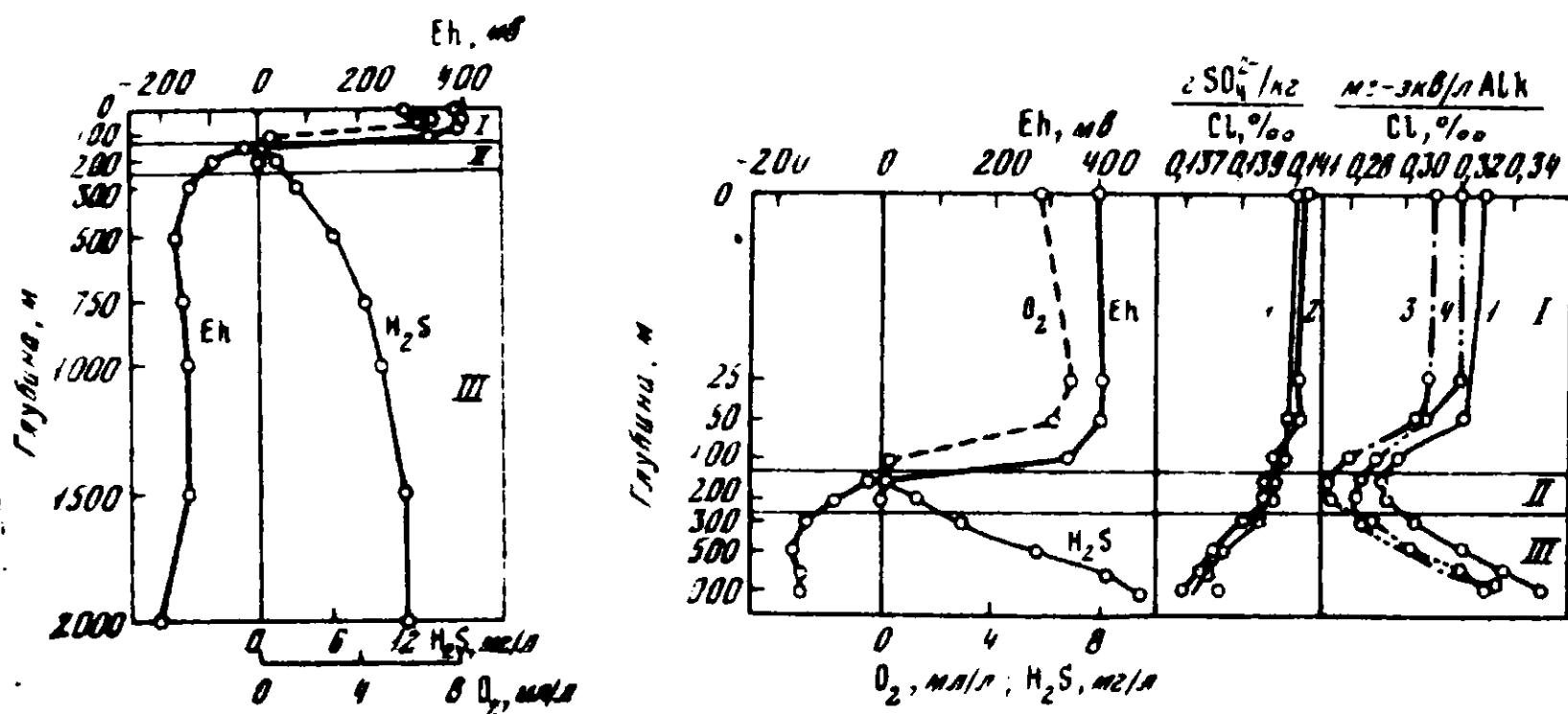


Рис. 9.5. Вертикальное распределение величин окислительно-восстановительного потенциала, кислорода и сероводорода

Здесь и на рис. 9.6 и 9.7: I — кислородный слой; II — слой сосуществования кислорода и сероводорода; III — сероводородный слой

Рис. 9.6. Изменение окислительно-восстановительного потенциала и вертикальное распределение в воде промежуточной зоны Черного моря кислорода, сероводорода и величин отношений сульфатов к хлорности и щелочности к хлорности

1, 2 — по данным МГН; 3 — по данным М. А. Добрянской (1930); 4 — по данным Я. К. Гололобова (1949)

интенсивностью вертикального перемещения вод из верхней и нижней зон. Именно этот механизм определяет постоянное восполнение  $O_2$  и  $H_2S$  в слое их сосуществования в промежуточной зоне, где происходит окисление сероводорода. В этой зоне величина  $Eh$  снижается на 300—400 мВ.

Из приведенных в табл. 9.4 данных следует, что понижение величин  $Eh$  от поверхностных слоев кислородной зоны до глубины 500 м составляет около 0,6 в.

Если для характеристики окислительно-восстановительного состояния серы в природных водах исходить из системы сероводород — элементарная сера ( $S^{2-} - 2e \rightleftharpoons S^0$ ) (Крюков и др., 1962), то расчетные (Скопинцев и др., 1966) и наблюдаемые значения  $Eh$  в сероводородной зоне Черного моря мало различаются. При вычислении активности сульфидных ионов были использованы соответствующие коэффициенты активности (Скопинцев, 1973а).

#### 9.2.5. Сероводород и другие восстановительные соединения серы

**Содержание и распределение сероводорода.** Определение сероводорода в воде Черного моря проводилось в свежееотобранных пробах подометрическим методом (Данильченко, Чигирин, 1926); этим методом одновременно



Таблица 9.4. Распределение средних значений окислительно-восстановительного потенциала (в мв) в воде Черного моря

Глубина, м	1955 г., 2 станции (Скопинцев, 1957)	1964 г., 5 станций (Скопинцев и др., 1966)	1960 г., 1 станция; 1964 г., 2 станции (Сорокин 1965, 1970а)
0	+395	+413	+402
50	+404	+412	+380
100	+340	398	+371
150	+171 ÷ -26	+376 ÷ -39	-200 ÷ -25
190	—	—	+90 ÷ -86
200	-60 ÷ -101	-21 ÷ -163	+15 ÷ -112
300	-94 ÷ -176	-116 ÷ -164	-125 ÷ -182
500	-170	-162	-187
750	-161	—	—
1000	-147	-164	-190
1500	-143	-165	-186
2000	-200	-172	-196

Примечание. В экспедициях Морского гидрофизического института АН СССР использовались металлические батометры: покрытые изнутри цинком (Скопинцев, 1957) или новые (Скопинцев и др., 1966). Ю. И. Сорокин применял стеклянные баллоны (Сорокин, 1961) и пластмассовые батометры (Сорокин, 1970а).

могут определяться сульфиты и тиосульфаты. Применение колориметрического метода определения сероводорода с этилоксиэтил-*n*-фенилендиамином (Заводнов, 1962) дало результаты, не выходящие за предельные величины его содержания, определенного подометрическим методом, даже в верхних слоях воды сероводородной зоны, где можно ожидать наибольших количеств тиосульфата (Смирнова, Роменская, 1967; Сорокин, 1970а).

Параллельные определения сульфидов (от 0,16 до 4,53 ммоль/л) в одной и той же пробе воды эстуария колориметрическим (с *n*-фенилендиамином) и подометрическим методами дали одинаковые результаты (Gaines, Pilson, 1972). Это дает основание полагать, что в сероводородсодержащих водах значительного количества сульфитов и тиосульфатов не должно быть. В то же время в воде всей сероводородной зоны Черного моря они (преимущественно тиосульфаты) были найдены подометрическим методом по разности между суммарным расходом иода и его расходом после связывания сульфидов солями кадмия (Данильченко, Чигирин, 1926; Бруевич, 1953; Скопинцев, Губин, 1955). Характерно, что сульфиты и тиосульфаты были обнаружены не во всех исследуемых пробах воды, а их концентрация на одних и тех же глубинах значительно колебалась, и потому нет их закономерного распределения по вертикали. В большинстве случаев наименьшее их содержание найдено в верхней части сероводородной зоны, а глубинные воды в ряде проб имели голубоватую муть (коллоидная сера).

М. А. Добржанская (1953) показала, что помутнение сероводородсодержащей воды наступает при отборе ее на батометр, очевидно, в результате соприкосновения воды с кислородом воздуха, приводящего к окислению  $H_2S$  и до элементной серы. То же явление наблюдал Ю. И. Сорокин (1965) при отборе проб воды металлическим батометром. Помутнение имело место и в самом батометре, если его стенки были шероховатыми и поэтому могли содержать абсорбированный воздух. Это явление не наблюдалось, если вода отбиралась пластмассовым батометром или стеклянным баллоном. Необходимо отметить, что экспериментальные данные о количественном содержании элементной серы ( $S^0$ ) в воде Черного моря отсутствуют до сего



Таблица 9.5. Среднее содержание H<sub>2</sub>S (в мг/л) в воде Черного моря

Глубина, м	Число проб	H <sub>2</sub> S	Число проб	H <sub>2</sub> S	Число проб	H <sub>2</sub> S	Число проб	H <sub>2</sub> S	Число проб	H <sub>2</sub> S
	по П. Т. Ла- пидченко и Н. И. Чив- ришу (1924)		по Н. М. Кип- павицу (1932)		по Л. М. Алек- сееву (1967)		по данным Главного гидрографического управления (1924— 1933)		по Скопинцеву, 1975б	
125	—	—	27	0,05	—	—	—	—	—	—
150	39	0,14	53	0,26	77	0,27	63	0,15±0,15	135	0,19
175	63	0,34	61	0,57	—	—	80	0,40±0,32	8	0,40
200	62	0,72	60	0,92	91	0,80	85	0,75±0,41	156	0,83
225	48	0,97	42	1,22	—	—	84	1,14±0,48	84	1,14
300	57	2,24	—	—	91	1,93	86	2,26±0,51	153	2,34±0,60
400	5	4,28	4	4,64	—	—	—	—	—	—
500	38	5,82	2	5,65	52	4,60	82	5,15±1,08	156	5,02±0,97
1000	34	8,69	—	—	27	8,05	81	8,27±1,14	155	8,48±0,96
1500	18	9,51	—	—	9	9,60	59	9,41±1,00	115	9,53±0,88
2000	20	9,94	—	—	1	9,50	34	9,21±1,55	65	9,60±1,42

времени. Путем моделирования на ЭВМ показано, что концентрация S<sup>0</sup> составляет в слое сосуществования H<sub>2</sub>S и O<sub>2</sub> в среднем 0,5, а максимально 2,8 мг-ат S/л (Айзатуллин, Леонов, 1975).

Для выяснения причин своеобразного распределения тиосульфатов в воде Черного моря необходимо рассмотреть вопрос об их происхождении: являются ли они промежуточными продуктами процесса восстановления сульфатов до сероводорода или это промежуточные продукты окисления последнего? Первое предположение экспериментально не подтверждено. Образование же тиосульфатов как промежуточных продуктов окисления H<sub>2</sub>S и сульфидов было установлено химиками и микробиологами (подробнее см. Скопинцев, 1975б).

Сероводород впервые в глубинных водах Черного моря был обнаружен в экспедиции, проведенной в 1890 г. по инициативе Н. И. Андрусова (1890); результаты отдельных количественных определений, выполненных А. А. Лебединцевым (1892, 1894), близки к современным. В табл. 9.5 приведены средние результаты последующих определений, выполненных на станциях, расположенных на глубинах от 1000 м и более. Концентрация выражена не в мл H<sub>2</sub>S/л, а в мг H<sub>2</sub>S/л, так как расчеты состояния сероводорода показывают, что в воде Черного моря преобладают гидросульфид-ионы<sup>2</sup>. Из табл. 9.5 следует, что среднее содержание сероводорода на отдельных горизонтах по данным разных авторов, полученным в разные годы, близко к средним его концентрациям, вычисленным по данным Главного гидрографического управления и Морского гидрофизического института АН СССР.

Наибольшее содержание H<sub>2</sub>S — у дна, где образуется его основная масса. Для верхней части сероводородной зоны характерно наличие слоя, в котором сосуществуют малые количества кислорода и сероводорода. Рисунок 9.7 характеризует особенность расположения слоя сосуществования кислорода и сероводорода в юго-восточном районе Черного моря. Среднее содержание H<sub>2</sub>S в столбе воды от 150 до 2000 м равно 13,6 мг/м<sup>3</sup>, от 150 до 2200 м оно составляет 15,5 мг/м<sup>3</sup>; его средняя концентрация равна 7,5 г/м<sup>3</sup>.

<sup>2</sup> На рисунках, заимствованных из опубликованных работ, сохранены единицы измерений, принятые в оригинале.

Относительные величины среднеквадратичных отклонений от среднего содержания сероводорода (т. е. коэффициенты изменчивости) имеют наибольшие значения в верхней части сероводородной зоны, где особенно проявляется влияние на содержание сероводорода не только динамических<sup>3</sup>, но также химических и биохимических факторов. В глубинных водах величины коэффициентов изменчивости значительно меньше, но все же они превышают аналитическую ошибку определения; то же относится и к солености. Здесь, очевидно, сказывается неодинаковая интенсивность в образовании  $H_2S$  в различных участках дна Черного моря и в перемещении вод. Имеется полное

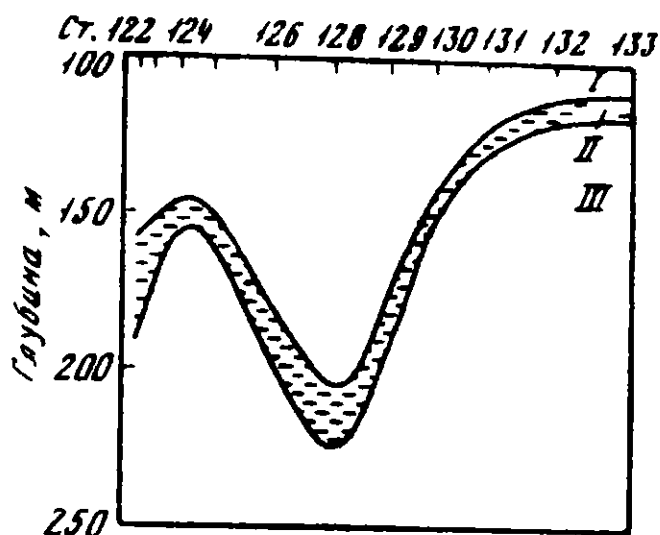


Рис. 9.7. Расположение слоя сосуществования кислорода и сероводорода в юго-восточной части Черного моря (Гололобов, 1953)

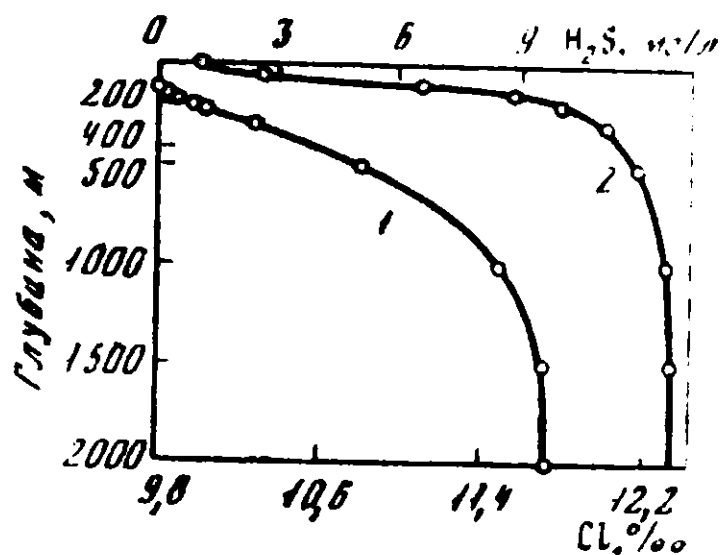


Рис. 9.8. Вертикальное распределение  $H_2S$  (1) и хлорности (2) в воде открытой части Черного моря (средние данные)

основание говорить об общности механизма, обуславливающего распределение как главных компонентов солевого состава, так и сероводорода в толще Черного моря. Это находит подтверждение и в наблюдавшихся на суточных станциях синхронных изменениях вертикального положения изосульфид и изогалии как в верхней части сероводородной зоны (Скопинцев, Губин, 1955), так и в нижней ее части (Скопинцев, Смирнов, 1962, 1965).

Построенные схематические карты расположения изосульфид в Черном море позволили выявить области с минимальным и максимальным содержаниями сероводорода. Области крайних концентраций содержания  $H_2S$  в основном согласуются с построенными схемами распределения изолиний температуры и солености воды Черного моря (Новицкий, 1964). В общем максимумы хлорности и содержания сероводорода обусловлены подъемом воды, а минимумы — их опусканием.

Результаты проведенной М. А. Добржанской (1967б) обработки материалов синхронных исследований Черного моря подтверждают рассмотренные выше результаты эпизодических исследований: на одинаковых глубинах области подъема характеризовались более высоким содержанием сероводорода, чем области опускания вод. В различные сезоны наблюдалось перемещение областей высокого и низкого содержания  $H_2S$ , а также различие величины его максимального содержания на одних и тех же глубинах.

Однако, как это следует из табл. 9.5 и особенно из рис. 9.8, вертикальное распределение хлорности и сероводорода в воде Черного моря различается. Это отличие обусловлено тем, что содержание  $H_2S$  убывает от дна к верхним слоям не только вследствие разбавляющего влияния вод речного стока, но и в результате окисления  $H_2S$  в слое сосуществования сероводорода и кислорода.

<sup>3</sup> Именно в этом слое особенно ярко проявляется куполообразное (расположение изосульфид (Кыпинич, 1980).

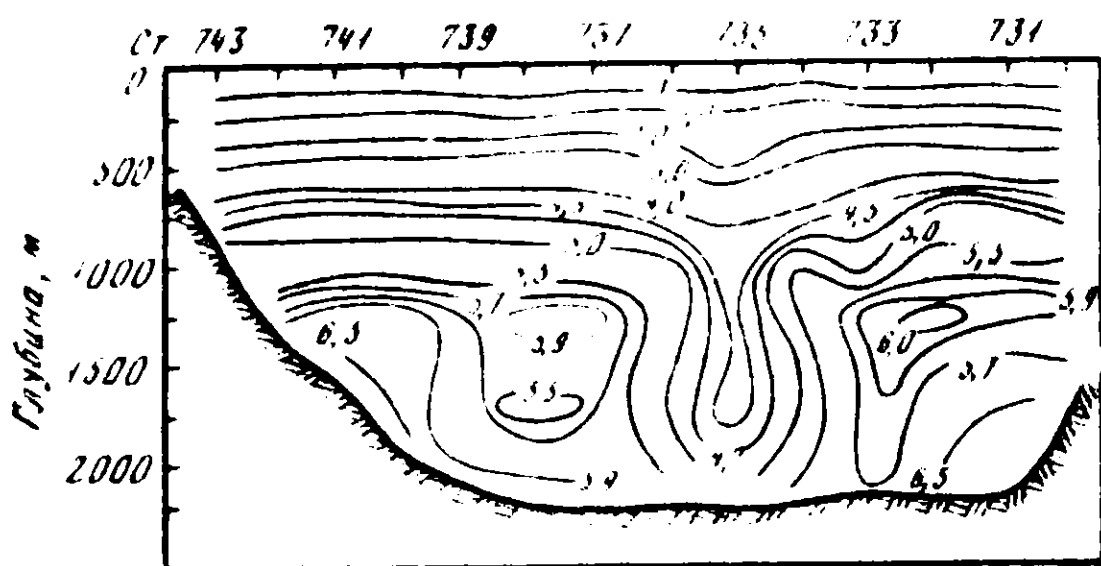


Рис. 9.9. Распределение сероводорода (в мг/л) в воде Черного моря по параллели 43°30' в октябре 1960 г. (Скопинцев, Смирнов, 1962)

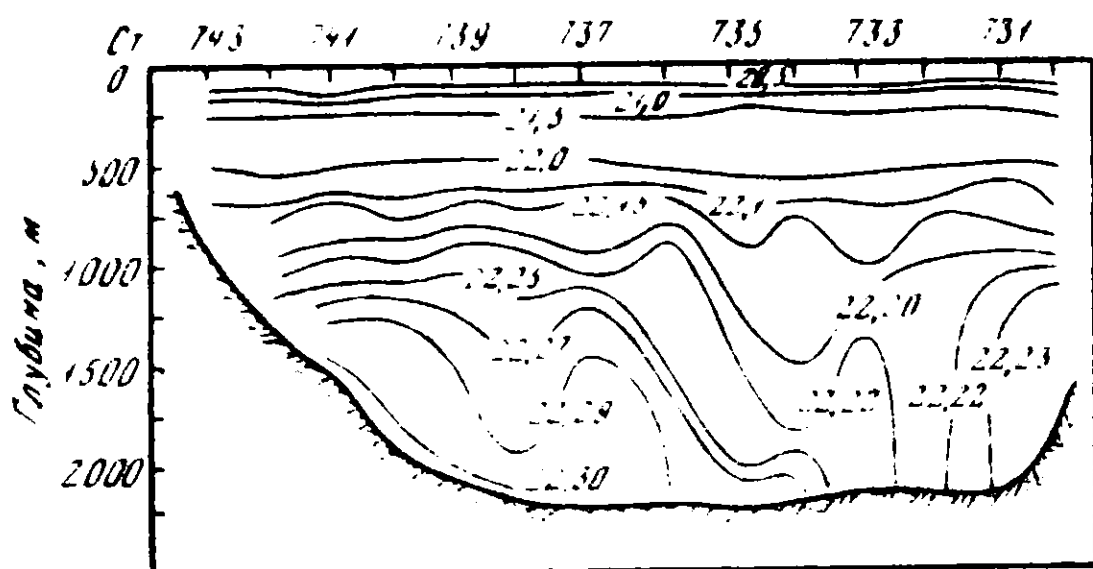


Рис. 9.10. Распределение солености (в ‰) в воде Черного моря по параллели 43°30' в октябре 1960 г. (Скопинцев, Смирнов, 1962).

Рассмотренные здесь положения изосульфид и изогалин характерны для обычно наблюдаемой в Черном море циклонической системы циркуляции вод. Совершенно иным оно представляется при антициклонической системе циркуляции вод (Войт и др., 1961). Как это показано на рис. 9.9 и 9.10, вместо привычных куполов в центрах халистатических областей наблюдался глубокий прогиб изосульфид и изогалин с 500—750 м; выше этих глубин названные изолинии сохраняли практически горизонтальное положение. Подобное различие, по-видимому, обусловлено малой устойчивостью глубинных вод моря.

**Состояние сероводорода.** Расчет, проведенный по формулам В. М. Левченко (1950) и С. С. Заводнова (1965) с использованием соответствующих коэффициентов активности (Скопинцев, 1973а) и с учетом температуры *in situ*, показывает (табл. 9.6), что в  $\Sigma \text{H}_2\text{S}$  преобладает гидросульфид-ион  $\text{HS}^-$  (82—92%); содержание сульфидного иона  $\text{S}^{2-}$  незначительно, а на долю свободного  $\text{H}_2\text{S}$  приходится 8—18%. Вклад гидросульфидного иона в общую щелочность возрастает с глубиной.

**Происхождение и образование сероводорода в Черном море.** Н. И. Андрусов (1890) и А. А. Лебединцев (1892, 1894) высказали предположение о двух источниках образования  $\text{H}_2\text{S}$ : 1) за счет гниения серосодержащих органических соединений и 2) вследствие восстановления сульфатов специфическими (сульфатредуцирующими) бактериями, использующими кислород сульфатов при разложении органического вещества. Последующие исследования показали, что число этих бактерий в воде невелико, исключение составляет верхняя часть (150—300 м) сероводородной зоны (Крисс, Руклина, 1949; Осницкая, 1949; Сорокин, 1962д), где частично скапливаются неположительно разложившиеся остатки планктона и тионовых бактерий, окисляющих  $\text{H}_2\text{S}$ .

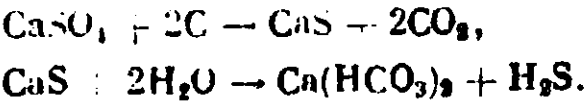
Таблица 9.6. Типичное вертикальное распределение концентраций соединений двухвалентной серы в воде Черного моря на примере ст. 722 (октябрь 1960 г.)

Глубина, м	Cl, ‰	Alk, ммоль/л (n·10 <sup>-3</sup> )	ΣH <sub>2</sub> S		H <sub>2</sub> S (свободный), ммоль/л (n·10 <sup>-3</sup> )	HS <sup>-</sup>		SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , ммоль/л (n·10 <sup>-3</sup> )	Гидросульфидная щелочность, % от Alk <sub>общ</sub>
			ммоль/л	ммоль/л (n·10 <sup>-3</sup> )		ммоль/л (n·10 <sup>-3</sup> )	доля в ΣH <sub>2</sub> S, %		
151	11,64	330	0,08	0,23	—	0,2	—	—	—
2,2	11,83	349	0,83	2,4	0,2	2,2	92	0,08	0,6
304	12,2	359	2,39	7,0	1	6,0	86	0,15	1,7
507	12,13	398	4,73	13,9	2	12	86	0,36	3,0
761	12,27	324	7,52	22,1	3	19	86	0,44	4,5
1014	12,32	437	8,16	24,0	3	21	87	0,53	4,8
1523	12,33	449	10,18	30,0	5	25	83	0,57	5,6
1777	12,33	456	10,40	30,6	5	26	85	0,54	5,7
2030	12,33	453	11,66	34,3	6	28	82	0,61	6,2

Примечание. Здесь сумма H<sub>2</sub>S + HS<sup>-</sup> + S<sup>2-</sup> точно не совпадает с ΣH<sub>2</sub>S (в ммоль/л или моль/л) из-за округления рассчитанных значений.

Высокая численность и большая активность сульфатредуцирующих бактерий наблюдаются на дне моря, куда поступают из верхних слоев остатки организмов, содержащие нестойкое органическое вещество. Малая численность тионовых бактерий в воде моря ниже 300 м свидетельствует о том, что растворенное в ней органическое вещество слабо используется этими бактериями.

По расчету П. Т. Данильченко и Н. И. Чигирина (1926), около 99,5% общего количества H<sub>2</sub>S образуется за счет редукции сульфатов и только остальные 0,5% H<sub>2</sub>S — за счет гнилостного распада серосодержащих органических соединений. Они исходили из следующей схемы реакций:



Так как сероводород находится в черноморской воде в основном в виде ионов HS<sup>-</sup>, то, возможно, более приемлема следующая схема суммарного процесса (вариант схемы А. В. Рождественски, 19646):



или



Реальность этих схем подтверждается понижением с глубиной величин отношения концентраций SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> : Cl‰, а также увеличением щелочности воды и содержания в ней свободной CO<sub>2</sub>. В. Дьюзер (Deuser, 1971), сопоставив относительное содержание в Черном море изотопа углерода <sup>13</sup>C в сумме неорганических углеродсодержащих соединений и в органическом веществе планктона (с учетом содержания в последнем органической серы), нашел, что в образовавшемся H<sub>2</sub>S на долю органической серы приходится от 3,7 до 4,8%.

Какое же количество H<sub>2</sub>S ежегодно образуется в Черном море в результате сульфатредукции? В. Г. Дацко (1959), исходящий из количества ежегодно поступающего и минерализующегося на дне моря органического вещества, рассчитал, что ежегодная продукция H<sub>2</sub>S составляет 2,0·10<sup>6</sup> т на площади моря с глубинами > 200 м, или ~ 7 г H<sub>2</sub>S/м<sup>2</sup>. Согласно В. Дью-

веру (Deuser, 1971), использовавшему данные Ю. И. Сорокина (1962д), средневзвешенная продукция  $H_2S$  на дне Черного моря с глубинами  $\geq 200$  м составляет  $\sim 3,6 \cdot 10^6$  т  $H_2S/год$ , или в расчете на 1 м<sup>2</sup>  $\sim 12$  г  $H_2S/год$ .

Исходя из соотношения  $S : C = 0,5$  (в атомном выражении), находим, что при сульфатредукции для образования 12 г  $H_2S/м^2$  требуется в год около 8,5 г  $C/м^2$  усвояемого органического вещества.

Как это видно из кривой вертикального распределения  $H_2S$  (см. рис. 9.8), в верхней части сероводородной зоны имеется некоторое повышение концентрации  $H_2S$ . Было предположено (Скопинцев, 1953), что это явление обусловлено процессом сульфатредукции за счет задерживающихся остатков организмов. Экспериментальные исследования Ю. И. Сорокина (1962д) подтвердили такое предположение: по его мнению, продукция сероводорода в этом слое, по-видимому, соизмерима с его продукцией на дне моря. Таким образом, можно полагать, что суммарная продукция сероводорода составляет  $\sim 25$  г  $H_2S/м^2 \cdot год$ . В таком случае суммарный расход органического углерода на сульфатредукцию в Черном море может достигать  $\sim 17$  г  $C/м^2 \cdot год$ .

Окисление сероводорода. Увеличение отношения концентраций  $SO_4^{2-} : Cl^-/\text{‰}$  в открытом море на глубине 200 м (Данильченко, Чигирин, 1926) или практически сохранение его постоянным в слое 150—200 м при одновременном понижении отношения концентраций  $HCO_3^- : Cl^-/\text{‰}$  (Скопинцев, Губин, 1955) служат убедительным доказательством окисления  $H_2S$ . Как отмечено выше, об окислении сероводорода в этом слое убедительно говорят результаты и других химических и микробиологических исследований.

Применение радиоуглеродного метода, позволяющего учитывать интенсивность хемосинтеза органической материи, осуществляемого тионовыми бактериями за счет энергии окисления  $H_2S$  кислородом, позволило Ю. И. Сорокину (1962б) установить наличие большого числа этих бактерий в Черном море на глубине 150—300 м. Результаты опытов С. Н. Черкинского и др. (1949) и Ю. И. Сорокина (1966) показали, что окисление  $H_2S$  протекает в две стадии: сначала осуществляется химическое окисление до тиосульфата и сульфата в отношении 1 : 1, затем тиосульфат при участии бактерий доокисляется до сульфата. Результаты позволили более обоснованно проводить изучение кинетики процесса окисления  $H_2S$  химикам и микробиологам<sup>4</sup>.

Установлено, что окисление  $H_2S$  описывается уравнением реакции 1-го порядка как по кислороду, так и по сероводороду, т. е. в целом — уравнением реакции 2-го порядка, если необходимо учитывать оба компонента при сопоставимых значениях их концентраций.

Принципиально результаты изучения кинетики окисления  $H_2S$ , полученные этими двумя путями, близки. Однако рассчитанные средние скорости окисления  $H_2S$  в Черном море в несколько (4—7) раз преобладают величину рассчитанной скорости образования  $H_2S$ . Вычисленная интенсивность хемосинтеза (при окислении  $H_2S$ ) также оказалась высокой: в оптимальных условиях, по Ю. И. Сорокину (1965), она соизмерима с интенсивностью фотосинтеза, что нереально. Возможно, что во всех упомянутых опытах были получены завышенные значения скорости реакции, аналогично тому, как это имеет место при определении биохимического потребления кислорода (БКП) в незагрязненных водах.

Безусловно, необходимы дальнейшие исследования скорости окисления сероводорода в Черном море. Они имеют разностороннее значение и, в частности, весьма перспективны для оценки скорости переноса вод в промежуточной зоне Черного моря и в прилегающих пограничных слоях аэробной и анаэробной зон.

<sup>4</sup> Результаты таких исследований рассмотрены в специальной работе (Айзатуллин, Скопинцев, 1974).

9.2.6. Главные ионы

Как известно, важным показателем постоянства солевого состава вод из разных регионов с разных глубин Мирового океана является близость величин отношений главных ионов к хлорности ( $Cl^{\circ}/_{\infty}$ ). В свою очередь сопоставление величин соответствующих отношений в морских водах и в океанской воде позволяет оценить степень близости (или различия) солевого состава морской и океанской вод. Этот критерий и будет использован здесь применительно к черноморской воде. Естественно, что при таких сопоставлениях необходимо знать и степень близости хлорного коэффициента черноморской воды к таковому в океанской воде.

Таблица 9.7. Относительное содержание главных ионов в воде Черного моря и океана (в % от суммы солей) по средним данным первых исследователей (по Бруевичу, 1953)

Компоненты солевого состава	Черное море				Океан, различные глубины (Dittmar, 1874)
	91—2113 м (Колотов, 1892)	поверхность моря (Лебединцев, 1894)	0—300 м	1000—2100 м	
			Кондырев, Юрьев (1926—1927)		
Cl <sup>-</sup>	55,12	55,16	55,25	55,25	55,292
Br <sup>-</sup>	0,18	0,17	0,183	0,185	0,188
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	7,47	7,49	7,54	7,41	7,692
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0,46	(0,95)	—	—	0,207
Na <sup>+</sup>	30,46	30,38	31,36	31,23	30,593
K <sup>+</sup>	1,16	1,37	1,02	1,07	1,106
Ca <sup>2+</sup>	1,41	1,40	1,31	1,28	1,197
Mg <sup>2+</sup>	3,74	3,71	3,34	3,74	3,725
Сумма	100	(101,06)	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

Примечание. В скобки заключены данные, вызывающие сомнение.

Первые же определения содержания главных ионов в воде Черного моря показали (табл. 9.7), что солевой состав черноморской воды близок к составу вод Мирового океана несмотря на некоторые отклонения величин отношения содержания сульфатов и гидрокарбонатов к хлорности <sup>6</sup>.

Величина хлорного коэффициента в воде Черного моря от поверхности до дна неодинакова. Согласно С. В. Бруевичу (1953), надежное значение этого коэффициента в верхнем слое равно 1,813, а в толще от 100 до 2000 м оно составляет 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 к таковому в океане, а в глубинных водах они практически совпадают.

В последующие годы солевой состав черноморской воды изучался изредка и лишь в поверхностном слое. В 1952—1960 гг. в экспедициях Морского гидрофизического института АН СССР (МГИ) в глубоководной части моря изу-

<sup>6</sup> Для отбора проб воды в больших экспедициях Главного гидрографического управления и Севастопольской биологической станции АН СССР применялись металлические батометры, позолоченные внутри. В МГИ АН СССР вначале применялись металлические батометры с церамповым покрытием внутри, а начиная с 1964 г. — пластмассовые батометры

чались следующие компоненты: хлорность, сульфаты, щелочность (общая и карбонатная), кальций и магний (Скопинцев, Губин, 1955; Скопинцев, Губин и др., 1958; Скопинцев, Тимофеева и др., 1971).

**Методы анализа.** В исследованиях, результаты которых рассматриваются в данном разделе, использовались следующие методы определения главных компонентов солевого состава морской воды.

**Хлорность** ( $\text{Cl} \text{ ‰}$ ) определялась по методу Кнудсена на судне, а отдельные компоненты солевого состава — повторно в стационарной лаборатории; полученные результаты были практически одинаковыми.

**Бромиды** определялись путем их окисления бихроматом или перманганатом калия с последующим выдуванием брома в раствор подистого калия; выделившийся йод определялся титриметрическим методом (Саливанов, 1946; Понизовский, 1953).

**Сульфаты** определялись весовым методом, связыванием в  $\text{BaSO}_4$ , в работах МГИ — в модификации О. В. Шашкиной (1954), но без введения поправки; раствор  $\text{BaCl}_2$  прибавлял я быстро, что позволяет получать более правильные результаты, чем при медленном добавлении этого раствора.

**Щелочность общая** ( $\text{Alk}$ ) определялась в судовой лаборатории ацидиметрическим методом со смешанным индикатором (Бруевич, Демиченко, 1944).

**Бор** определялся алкаиметрическим титрованием в присутствии манинта (Глебович, 1946; Добжанская, 1949).

**Натрий и калий** выделялись в виде хлоридов, калий определялся С. Колотовым (1892) хлороплатиновым методом и А. В. Рождественски (1964а) — кобальто-нитритным методом; концентрация натрия вычислялась по разности.

**Кальций и магний** определялись комплексометрическим методом (Скопинцев и др., 1957; Скопинцев, Кабанов, 1958) для получения истинного содержания  $\text{Ca}^{2+}$  вносилась поправка на  $\text{Sr}^{2+}$ .

**Стронций** определялся пламенно-фотометрическим методом (Тамонтьев, Бруевич, 1964).

**Содержание главных ионов.** **Хлорность** (хлориды + бромиды). Вследствие вертикальной стратификации вод концентрация главных ионов в Черном море с глубиной возрастает. Это иллюстрируется приведенными в табл. 9.8 средними данными по хлорности воды в глубоководной ( $\geq 1000 \text{ м}$ ) части моря; эти данные рассчитаны по материалам наблюдений Главного гидрофизического управления «Гидрометеорологические наблюдения гидрографических экспедиций» (ГГУ, 1924—1933) и МГИ (1952—1964). Приводимые ниже величины (табл. 9.8—9.10) отношений содержания каждого компонента к  $\text{Cl} \text{ ‰}$  вычислены на основании результатов ее определения в тех же пробах воды.

Приведенная на рис. 9.2 кривая дает представление о своеобразном по сравнению с океаном распределении хлорности, величины которой примерно в 1,9—1,5 раза меньше океанской. Согласно расчетам, в центральных частях моря содержание  $\text{Cl}^- + \text{Br}^-$  (в  $\text{Cl}^-$ ) в столбе воды от 0 до 2000 м в среднем

Таблица 9.8. Средняя хлорность вод глубоководной части Черного моря

Глубина, м	Число проб	Cl, ‰	Глубина, м	Число проб	Cl, ‰
0	150	10,00	300	152	12,00
50	160	10,31	500	158	12,17
100	154	11,10	1000	156	12,31
150	159	11,55	1500	125	12,33
200	154	11,78	2000	77	12,34



Таблица 9.9. Среднее содержание сульфат-ионов (в г/кг) и средняя щелочность (Alk, мг-экв/л) в воде Черного моря по данным МГИ

Глубина, м	Сульфаты			Щелочность				
	число проб	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /Cl‰	число проб	Alk <sub>общ</sub> , мг-экв/л	Alk <sub>общ</sub> /Cl‰	Alk карб	
							мг-экв/л	% от Alk <sub>общ</sub>
0	14	1,4293	0,1409	30	3,31	0,328	3,26	98,5
50	12	1,4539	0,1410	31	3,31	0,313	3,23	99,1
100	15	1,5621	0,1406	31	3,31	0,293	3,29	99,1
150	15	1,6271	0,1403	30	3,36	0,288	3,33	99,1
200	14	1,6551	0,1403	23	3,48	0,290	3,43	98,5
300	15	1,6738	0,1395	23	3,57	0,297	3,48	97,5
500	15	1,6853	0,1385	30	3,86	0,317	3,70	96,0
750	12	1,6914	0,1379	30	4,09	0,333	3,89	95,0
1000	13	1,6933	0,7375	31	4,22	0,343	3,99	94,3
1250	8	1,6914	0,1371	23	4,25	0,345	4,00	94,1
1500	13	1,6931	0,1373	29	4,27	0,346	4,01	94,0
1750	8	1,6877	0,1368	22	4,34	0,352	4,06	93,5
2000	2	1,6817	0,1362	23	4,32	0,350	4,06	93,5

составляет  $24,61 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup> и  $12,30$  кг/м<sup>3</sup>, а в столбе воды от 0 до 2200 м —  $27,15 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup> и  $12,34$  кг/м<sup>3</sup>. Средняя хлорность соответственно равна 12,09 и 12,13‰.

Обращает на себя внимание существенное, превышающее ошибку определения, отклонение крайних значений хлорности от средних ее величин даже на больших глубинах; это очевидное следствие различия интенсивности циркуляции вод в разных районах моря. В верхних слоях, где особенно сильно проявляется ветровое перемещение, а также и поступление речных вод, это отклонение особенно велико.

Построенные Н. М. Книповичем (1930, 1932) изогалинные поверхности подобны изотермным, изооксигенным и изосульфидным поверхностям. Впоследствии было развито представление о вертикальном подъеме и опускании вод (Водяницкий, 1948). Согласно Г. И. Барышевской (1968), годовые колебания солености на горизонте 50 м в среднем достигают 1‰, в слое 50—200 м они могут быть более 3‰ и на глубине 300 м снижаются до 2—2,5‰.

В воде открытой части Черного моря содержание Br<sup>-</sup> по С. Колотову (1892), изменяется с глубиной от 33 до 40 мг Br/кг и отношение Br(г/кг)/Cl (‰) составляет от 0,00324 до 0,00329. По Л. С. Селиванову (1946) и А. М. Позинзовскому (1953), эти значения составляют соответственно от 37,3 до 46 мг Br/кг, а величина Br(г/кг)/Cl (‰) колеблется от 0,00347 до 0,00382. Значения этих отношений в водах Черного моря и океанских близки, что согласуется с отмеченной ранее близостью солевого состава вод Черного моря и океана.

**Сульфаты.** Содержание сульфатов, как видно из табл. 9.9, возрастает от поверхности до 750—1000 м, а далее убывает. Отношение концентраций SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Cl ‰ убывает от поверхности, остается постоянным на глубине 150—200 м, где исчезает кислород и появляется сероводород, а величина окислительно-восстановительного потенциала (Eh) изменяется от положительного к отрицательному (см. рис. 9.6). Глубже 200 м величина этого отношения снова убывает. Отношение SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (г/кг)/Cl (‰) в океанских и мор-

ских водах (за исключением Черного и Балтийского морей) колеблется от 0,1395 до 0,1406 и в среднем составляет 0,1400 (Morris, Riley, 1966).

Низкие значения отношения  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^\circ/\text{‰}$  в глубинных черноморских водах обусловлены убылью сульфатов в результате сульфатредукции (что сопровождается образованием сульфидов и увеличением щелочности). Постоянство этого отношения на глубинах 150—200 м связано с проходящим в этом слое окислением сульфидов до сульфатов. В этом же слое убывает щелочность и соответственно — отношение  $\text{Alk}/\text{Cl}^\circ/\text{‰}$ . Важным условием постоянства вертикального распределения сульфатов и отношения  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^\circ/\text{‰}$  в указанном слое является вертикальное перемещение вод в море.

**Щелочность.** Общая щелочность с глубиной возрастает (см. табл. 9.9): разница ее значений в поверхностном и глубинном слоях достигает 1 мг-экв/л. Абсолютная ее величина даже в поверхностном слое моря значительно больше, чем в океане, что в значительной степени обусловлено влиянием речного стока. Ее увеличение с глубиной связано с образованием  $\text{CO}_2$  при окислении органической материи в процессе сульфатредукции. Согласно проведенным расчетам (Скопинцев, 1972а), имеется основание полагать, что в придонных слоях Черного моря происходит растворение  $\text{CaCO}_3$ , содержащегося в падающих взвешках, за счет  $\text{CO}_2$ , образующейся при анаэробном брожении органической материи. Это также должно приводить к увеличению щелочности, как это было установлено для Атлантического океана (Wattenberg, 1933).

Весьма показательно распределение по вертикали средних величин отношения щелочности к хлорности (рис. 9.11), которое отражает также и протекающие в Черном море процессы вертикального перемещения вод от самых больших его глубин. Это отношение убывает от поверхности до глубины 150 м и далее возрастает. Его наибольшее понижение в этом слое при одновременном

постоянстве величины отношения сульфатов к хлорности (см. рис. 9.6), по-видимому, обусловлено взаимодействием кислых продуктов окисления  $\text{H}_2\text{S}$  в промежуточной зоне с гидрокарбонатами.

Приведенные в табл. 9.9 средние данные о гидрокарбонатной щелочности ( $\text{Alk}_{\text{карб}}$ ) вычислены по формуле К. Буха (Скопинцев, Максимова, 1970).  $\text{Alk}_{\text{карб}}$  в воде Черного моря с глубиной убывает, составляя на 1750—2000 м около 93% от  $\text{Alk}_{\text{общ}}$ . Расчет содержания гидросульфидной щелочности по формуле В. М. Левченко и С. С. Заводнова (Скопинцев, Максимова, 1970) показал, что в сероводородной зоне некарбонатная щелочность в основном определяется гидросульфидной: на долю боратной и фосфатной щелочности приходится около 1%.

Следует отметить, что, по Г. А. Глебовичу (1946), в воде Черного моря отношение  $\text{В}(\text{мг/мг})/\text{Cl}^\circ/\text{‰}$  на поверхности равно в среднем 0,23, а по М. А. Добрянской (1949) — 0,266; с глубиной это отношение возрастает и на горизонте 1500 м составляет 0,297.

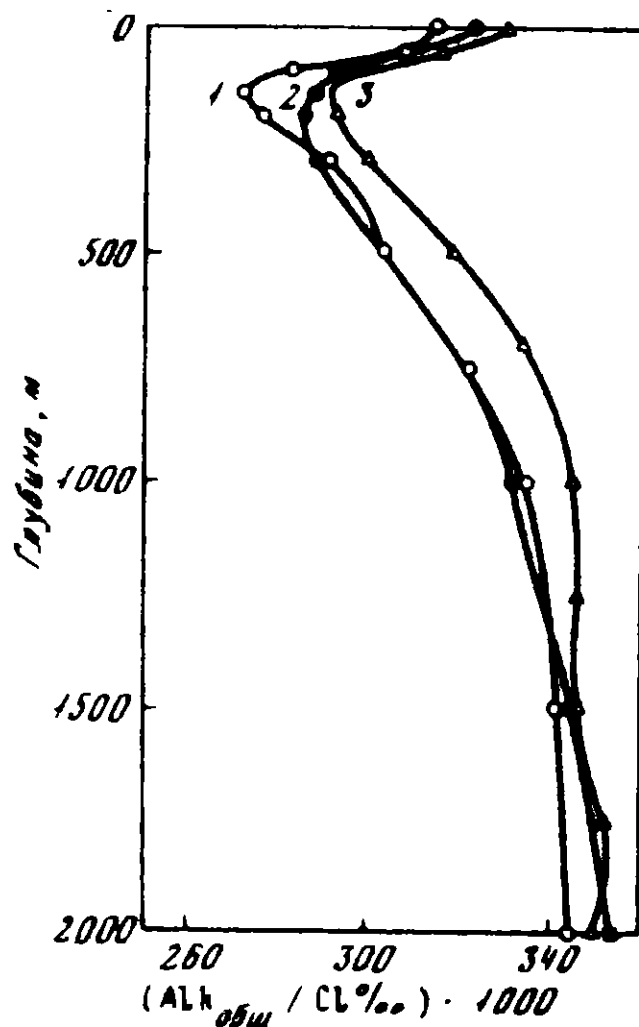


Рис. 9.11. Вертикальное распределение средних величин отношения щелочности к хлорности в воде Черного моря

1 — по М. А. Добрянской (1930); 2 — по Я. К. Гололобову (цит. по: С. В. Брусевич, 1953); 3 — по данным МГИ (Скопинцев, 1975б)

Таблица 9.10. Содержание натрия и калия (в г/кг) и хлорность в пробах воды Черного моря (по С. Колотову, 1892)

Глубина, м	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Cl <sup>o/oo</sup>	Na <sup>+</sup> /Cl <sup>o/oo</sup>	K <sup>+</sup> /Cl <sup>o/oo</sup>
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

Н а т р и й и к а л и й. В табл. 9.10 приведены некоторые данные о содержании в черноморской воде щелочных металлов.

Согласно А. В. Рождественски (1964а), в поверхностной воде Черного моря с хлорностью 10,15<sup>o/oo</sup> содержание Na<sup>+</sup> равно 5,6166 г/кг и отношение концентраций Na<sup>+</sup>/Cl<sup>o/oo</sup> = 0,5532; содержание K<sup>+</sup> равно 0,2110 г/кг и отношение концентраций K<sup>+</sup>/Cl<sup>o/oo</sup> = 0,0208. Эти отношения близки к наблюдаемым в океанской воде, что согласуется с отмеченной выше близостью хлорного коэффициента черноморских и океанских вод.

Ст р о н ц и й, к а л ь ц и й и м а г н и й. Результаты определения Sr<sup>2+</sup> на трех глубоководных станциях (Тамонтьев, Бруевич, 1964), Ca<sup>2+</sup> с поправкой на содержание Sr<sup>2+</sup> и Mg<sup>2+</sup> (по данным МГИ) приведены в табл. 9.11.

Содержание стронция, кальция и магния в воде Черного моря с глубиной возрастает. Отношения Sr<sup>2+</sup>/Cl<sup>o/oo</sup> в Черном море близки к океанским, а отношения Ca<sup>2+</sup> и Mg<sup>2+</sup> к хлорности выше, нежели в океанской воде. Сравнительно высокие значения этого отношения в черноморских водах обусловлены большим влиянием вод речного стока, что особенно проявляется в отношении Ca<sup>2+</sup> в верхних 0—100 м.

В заключение этого раздела следует подчеркнуть, что вертикальное распределение щелочных металлов и отчасти магния в воде Черного моря практически повторяет распределение хлорности; ниже горизонта 100 м этой

Таблица 9.11. Среднее содержание стронция (в мг/кг), кальция и магния (в г/кг) в воде Черного моря

Глубина, м	Sr <sup>2+</sup>	Sr <sup>2+</sup> /Cl <sup>o/oo</sup>	Глубина, м	Число проб	Ca <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup> /Cl <sup>o/oo</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup> /Cl <sup>o/oo</sup>
0	4,6	0,46	0	5	0,2504	0,0245	0,6968	0,0681
48—50	4,7	0,45	50	5	0,2536	0,0242	0,7134	0,0682
96—97	4,8	0,43	100	5	0,2688	0,0239	0,7674	0,0683
—	—	—	150	5	0,2744	0,0235	0,7906	0,0678
192—197	4,7	0,40	200	5	0,2792	0,0236	0,8014	0,0678
239—297	4,8	0,39	300	5	0,2812	0,0234	0,8176	0,0679
471—491	5,2	0,43	500	5	0,2850	0,0234	0,8302	0,0681
—	—	—	750	5	0,2884	0,0235	0,8353	0,0680
940—946	5,2	0,42	1000	5	0,2890	0,0235	0,8367	0,0680
—	—	—	1250	5	0,2892	0,0235	0,8385	0,0681
1413—1514	5,1	0,41	1500	5	0,2894	0,0234	0,8400	0,0680
—	—	—	1750	2	0,2912	0,0236	0,8361	0,0678
1882—2011	5,2	0,42	2000	1	0,2970	0,0232	0,8384	0,0679

закономерности не подчиняются кальций, сульфаты и карбонаты вследствие протекающих в море специфических биохимических и химических процессов. Решающее значение в распределении всех компонентов солевого (и вообще химического) состава имеют циркуляция вод и особенно вертикальная составляющая течений и турбулентный обмен.

Соответственно особенностям содержания и вертикального распределения в Черном море  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{HCO}_3^-$  находится и их химическое поведение (Скопинцев, 1968). Это выявляется и при расчете баланса солей в море и при сопоставлении фактического содержания названных ионов с расчетным содержанием их при «смешении» вод речного стока с мраморноморской водой и с глубинной черноморской. Оказывается, что  $\text{H}_2\text{S}$  в промежуточной зоне Черного моря окисляется не полностью, и поэтому некоторая часть сульфатов восстанавливается необратимо (образуются труднорастворимые продукты — молекулярная сера, сульфиды тяжелых металлов).

В Черном море, как и в океане (Алекин, 1970), очевидно, идут два процесса: практически полное осаждение карбонатов на мелководьи, по величине равное содержанию гидрокарбонатов речного стока, и частичное растворение на больших глубинах падающих частиц карбонатных пород и обломков раковин. Это растворение осуществляется за счет свободной  $\text{CO}_2$ , образующейся в процессе сульфатредукции и анаэробного брожения органического вещества. В промежуточной зоне моря имеет место частичная убыль гидрокарбонатов вследствие их взаимодействия с кислыми продуктами окисления  $\text{H}_2\text{S}$ .

9.2.7. Карбонатная система

Представление о содержании отдельных компонентов карбонатной системы ( $\Sigma\text{CO}_3$ ) в воде иллюстрируется данными (табл. 9.12), рассчитанными по формулам К. Буха с использованием величин кажущихся констант диссоциации  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , применительно к черноморской воде (Скопинцев, Максимова, 1970).

Таблица 9.12. Молярные концентрации компонентов карбонатной системы и их относительное содержание в воде Черного моря на примере ст. 722 (октябрь 1960 г.) при температуре *in situ*

Глубина, м	CO <sub>2</sub> свободная			HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>		ΣCO <sub>2</sub> , моль/л (n·10 <sup>-3</sup> )
	pCO <sub>2</sub> , 10 <sup>-3</sup> , атм	моль/л (n·10 <sup>-3</sup> )	доля в ΣCO <sub>2</sub> , %	моль/л (n·10 <sup>-3</sup> )	доля в ΣCO <sub>2</sub> , %	моль/л (n·10 <sup>-3</sup> )	доля в ΣCO <sub>2</sub> , %	
0	3,3	1,7	0,6	26,2	88,4	32,7	11	296
25	3,3	1,7	0,6	279	91,4	24,6	8	305
50	4,6	2,4	0,7	291	93,2	19,4	6,1	313
76	8,6	4,6	1,4	306	94,5	13,2	4,1	324
101	11,6	5,8	1,8	313	95,4	9,4	2,8	328
252	12,5	6,2	1,8	323	95,4	10,6	3,1	340
304	14,0	7,0	2,0	332	95,3	9,5	2,7	349
507	13,8	6,9	1,8	360	94,9	12,2	3,3	379
761	16,9	8,5	2,1	383	95,4	10,1	2,5	402
1014	15,7	7,8	1,9	390	95,4	12,2	3,0	410
1523	20,3	10,2	2,4	404	95,4	10,6	2,5	422
1777	24,0	10,5	2,5	407	95,0	10,5	2,5	428
2030	25,8	12,9	3,0	407	95,0	8,5	2,0	428

В воде Черного моря концентрация  $\Sigma\text{CO}_2$ , как и  $\text{HCO}_3^-$ , возрастает от поверхности к 2000 м почти в 1,5 раза. По сравнению с Атлантическим океаном, где  $\Sigma\text{CO}_2$  во всей толще равна  $2,2 \cdot 10^{-3}$  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 интенсивного образования  $\text{CO}_2$  в его глубинах и на дне. По всей вертикали преобладают гидрокарбонаты, содержание карбонатных ионов максимально в поверхностных слоях.  $\Sigma\text{CO}_2$ , вычисленная по этим данным в расчете на столб воды от 0 до 2000 м, равна  $342,2 \text{ кг/м}^3$ , что в пересчете на углерод составляет  $93,5 \text{ кг/м}^3$ .

Большой интерес представляет определение степени насыщенности черноморской воды карбонатом кальция. Согласно первым расчетам (Алекин, Моричева, 1966), насыщение воды карбонатом кальция в слое 0—10 м достигает 300—400% и на глубине 1500 м составляет 125%, а с учетом влияния гидростатического давления на вторую константу диссоциации  $\text{H}_2\text{CO}_3$  — 104%.

В последующих расчетах (Скопинцев, 1972а) были использованы новые значения констант диссоциации угольной и борной кислот и константы кажущегося произведения растворимости  $\text{CaCO}_3$  с учетом гидростатического давления. После приведения этих параметров к солености вод Черного моря был проведен соответствующий расчет для проб воды со ст. 722 (октябрь 1960 г.). Оказалось, что на поверхности степень насыщения карбонатом кальция равна 550—500%, на 1777 м — от 120 до 110% и на 2030 м — от 94 до 83%. Очевидно, что в самом придонном слое вода еще более недосыщена карбонатом кальция. Таким образом, и в глубинах Черного моря может происходить частичное растворение как падающих сверху остатков раковин, так и принесенных обломков карбонатных пород. Однако, как показали расчеты, интенсивность этого процесса относительно невелика, и поэтому он не может оказывать заметного влияния на содержание  $\text{Ca}^{2+}$  в глубинных водах моря.

### 9.2.8. Микроэлементы

Микроэлементы в воде находятся в растворимом и взвешенном состояниях, в минеральной форме и в органо-минеральных комплексах. К сожалению, не во всех работах отмечается, проводилось ли предварительное отделение взвешенных частиц. В нашей стране наибольшее число определений микроэлементов в черноморских водах выполнено спектральным методом (Еременко, 1969).

Здесь будет уделено больше внимания тем микроэлементам — тяжелым металлам, которые обладают переменной валентностью. Последнее должно сказаться на их содержании в аэробной и анаэробной зонах моря. К сожалению, не для всех из них имеется достаточное количество данных.

**Железо.** По В. В. Мокиевской (1960), содержание общего железа, определенного колориметрическим методом после окисления в кислой среде, колебалось во всей толще воды моря от 20 до 160 мкг/л. Больше количество взвешенного железа обнаружено в верхнем слое моря. По данным американских исследователей (Spencer, Brewer, 1971), в кислородной зоне среднее содержание растворенного железа, определенное атомно-абсорбционным методом<sup>6</sup>, убывает от  $\sim 10 \text{ мкг/л}$  на поверхности до  $\sim 1 \text{ мкг/л}$  у границы кислородной и сероводородной зон, что обусловлено образованием труднорастворимой гидроксидной окиси железа (взвешенное железо). В верхней части сероводородной зоны концентрация растворенного железа возрастает вследствие образо-

<sup>6</sup> Этот метод был применен ими и при определении других микроэлементов, за исключением Mn. Микроэлементы во взвешях определены нейтронно-активационным методом.

вания более растворимых соединений закисного железа (возможно, бикарбонатов), достигая максимума,  $\sim 45$   $\mu\text{г}/\text{л}$ ; далее с глубиной она снижается (вследствие образования труднорастворимого  $\text{FeS}$ ).

**Марганец.** Согласно В. В. Мокшевой (1961), минимальное содержание общего марганца, определенное колориметрически, характерно для слоя 0—50 м, где он находится главным образом во взвешенном состоянии (до 25  $\mu\text{г}/\text{л}$ ). В верхней части сероводородной зоны содержание Mn превышает 300  $\mu\text{г}/\text{л}$ , и он практически весь находится в растворенном состоянии вследствие образования хорошо растворимых закисных соединений. С глубиной концентрация Mn несколько снижается — до 250  $\mu\text{г}/\text{л}$ . Близкие величины содержания Mn были получены при повторном исследовании (Скопичев, Попова, 1963), и они хорошо коррелируют с величиной окислительно-восстановительного потенциала (рис. 9.12).

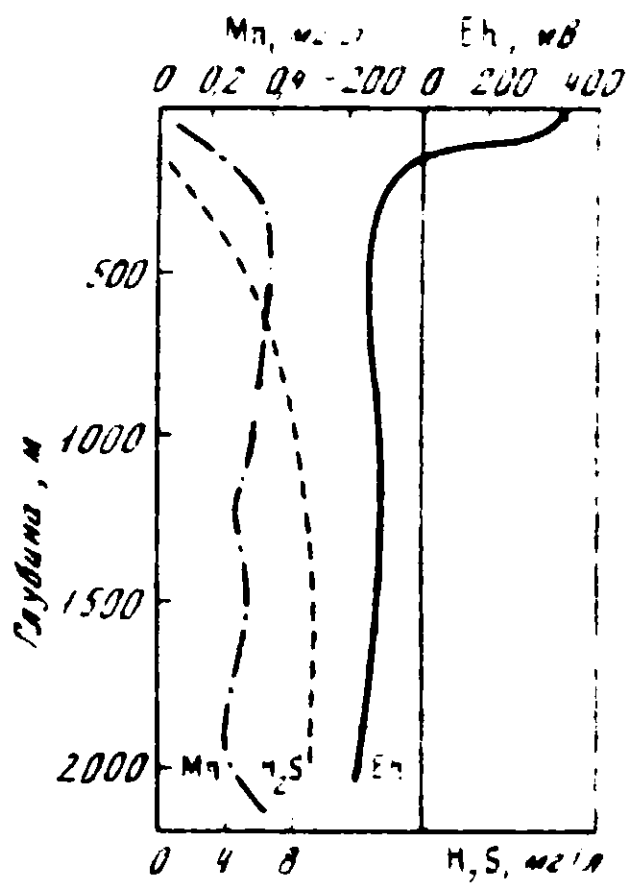


Рис. 9.12. Вертикальное распределение в воде Черного моря марганца, сероводорода и величины окислительно-восстановительного потенциала (Скопичев, Попова, 1963)

норастворимых соединений, которые при последующем погружении в сероводородную зону снова переходят в растворимые соединения (Скопичев, Попова, 1963).

Согласно расчетам (Скопичев, Попова, 1963), общее содержание растворенного марганца в анаэробной зоне Черного моря составляет величину порядка 0,1 млрд. т. По данным американских исследователей (Spencer, Brewer, 1971), концентрация растворенного марганца в этой зоне достигает 450  $\mu\text{г}/\text{л}$ . Этими авторами развито аналогичное отмеченному выше представление о роли анаэробных условий в повышении содержания растворенного марганца (и железа) в воде сероводородной зоны Черного моря и о значении вертикального подъема вод в распределении этих элементов по вертикали вплоть до кислородной зоны.

**Кобальт.** Согласно Л. И. Рожанской (1963), применившей колориметрический метод, содержание Co в кислородной и сероводородной зонах моря на поверхности и на горизонтах 500, 1000 и 2000 м соответственно равно 1,6 и 1,8; 3,4 и 3,5; 3,4 и 3,6; 4,0 и 2,5  $\mu\text{г}/\text{л}$ . По данным американских исследований, содержание растворенного кобальта было меньше: на поверхности — от 0,2 до 0,4  $\mu\text{г}/\text{л}$ , а ниже 200 м — от 0,5 до 0,9  $\mu\text{г}/\text{л}$ . В обоих случаях концентрация Co в сероводородной зоне возрастала.

**Никель.** По Л. И. Беляеву (1966), на поверхности содержание Ni равно 1,1—1,3 мкг/л и на горизонте 1500 м оно составляет 1,8 мкг/л. По американским данным, на поверхности количество растворенного никеля равно 1—2 мкг/л; в сероводородной зоне также наблюдается возрастание его концентрации — до 3 мкг/л.

**Медь.** По Л. И. Беляеву (1966), концентрация Cu на поверхности колеблется от 2,5 до 6,1 мкг/л и на горизонте 1500 м составляет 1,8 мкг/л. По американским данным, содержание растворенной меди в поверхностном слое составляет от 1 до 7 мкг/л и в сероводородной зоне убывает до 0,3 мкг/л.

**Цинк.** Содержание растворенного цинка на поверхности колеблется от 1 до 4 мкг/л, а в сероводородной зоне уменьшается до 0,7 мкг/л; количество взвешенного цинка на поверхности равно ~ 0,1 мкг/л и возрастает до 1,5 мкг/л в верхней части сероводородной зоны (Sprenzer, Brewster, 1971). По-видимому, содержание Zn и Cu в этой зоне контролируется сульфидами.

**Молибден.** По М. Ф. Пилипчуку и И. И. Волкову (1967), применившим колориметрический метод, содержание Mo в слое 0—100 м равно 3,2 мкг/л. Оно снижается в сероводородной зоне от 2,2 до 1,0 мкг/л на горизонте 2000 м. Молибден преимущественно находится в растворенном состоянии. Близкие величины получены спектральным методом (Овсяный, 1972).

9.2.9. Органическое вещество

**Общее содержание в воде. Органический углерод (C<sub>орг</sub>).** В табл. 9.13 приведены данные В. Г. Дацко (1959) по содержанию органического углерода, определенного путем окисления в плаве селитры (Дацко, Дацко, 1950а, б). Там же помещены соответствующие данные, полученные в экспедициях МГИ АН СССР в 1959 и 1960 гг. (Скопинцев, Тимофеева, 1960а; Скопинцев и др., 1967). В этом случае определение проводилось по методу

Таблица 9.13. Органический углерод в воде Черного моря

Глубина, м	Содержание углерода						среднее по всем данным
	суммарно, мг/л	выпавшего в осадок *		суммарное, мг/л			
		мг/л	%	1959 г. (2 станции)	1960 г. (4 станции)	среднее	
по В. Г. Дацко (1959) (4 станции)				по данным МГИ АН СССР			
0—10	3,45	0,22	6	3,77	3,61	3,69	3,59
50	3,60	0,34	9	3,63	3,40	3,51	3,55
100	3,66	0,51	14	3,25	3,39	3,32	3,50
150	—	—	—	—	3,47	3,47	—
200	3,53	0,30	8	3,45	3,54	3,50	3,51
300	3,61	0,32	9	3,05	3,05	3,05	3,33
500	3,49	0,36	10	2,85	2,86	2,86	3,17
1000	3,34	0,31	9	2,62	2,45	2,53	2,94
1250	—	—	—	—	2,35	2,35	—
1500	3,26	0,28	8	2,43	2,23	2,35	2,90
1750	3,03	0,18	6	2,52	—	2,52	2,77
2000	3,10	0,27	9	2,30	2,21	2,25	2,67

\* Осадок образовался при хранении проб воды, законсервированных буфером.



сухого сжигания (Скопинцев, Тимофеева, 1961). В обоих методах пробы воды предварительно упариваются при 50—60° С при слабом подкислении, и определение  $C_{орг}$  проводится в сухом остатке. Согласно опытам, потеря органической материи при таком упаривании воды из кислородной зоны не превышает 10—15% от исходного количества.

Абсолютное содержание суммарного  $C_{орг}$  в кислородной зоне, по данным В. Г. Дацко и МГИ, близко и после снижения его концентрации в верхней части этой зоны отмечается ее повышение на горизонте 200 м (за счет скопления органических остатков в слое второго скачка плотности). Ниже 200 м  $C_{орг}$  убывает, согласно данным В. Г. Дацко, меньше, чем по данным МГИ. Содержание  $C_{орг}$  в выпавшем при хранении воды осадке близко к таковому во взвешях, собранных на мембранном фильтре (Фивенко, 1965).

Иные данные были получены В. Дюзером (Deuser, 1971) на четырех станциях (табл. 9.14). В этом случае в отфильтрованных пробах воды углерод определялся на берегу по персульфатному методу (Menzel, Vassago, 1974). Повышенное содержание  $C_{орг}$  в глубинных водах по сравнению с соответствующими отечественными данными (см. табл. 9.13) В. Дюзер объясняет некоторой потерей органического вещества при упаривании воды. Необходимы дальнейшие исследования содержания и распределения  $C_{орг}$  в водах Черного моря.

Перманганатная окисляемость в нейтральной среде. Наибольшее число данных в Черном море было получено по методу нейтральной окисляемости (Скопинцев, 1948). Хотя этот метод далеко не обеспечивает полного окисления органического вещества, с его помощью рядом исследователей были получены ценные данные об изменении относительного содержания органического вещества в воде аэробной зоны моря в течение суток, в отдельные сезоны и годы.

Между значениями окисляемости и концентрациями  $C_{орг}$  существует определенная корреляция (табл. 9.15): наибольшим значениям среднегодового содержания  $C_{орг}$  соответствовали наибольшие среднегодовые величины окисляемости, и наоборот.

По наблюдениям М. А. Добржанской (1956), суточные изменения величин перманганатной окисляемости соответствовали колебаниям суточной фотосинтетической продукции кислорода. В открытом море в слое фотосинтеза нейтральная окисляемость в апреле 1956 г. в среднем равнялась 0,9 мг  $O_2$ /л и в августе достигала 1,3 мг  $O_2$ /л.

Согласно наблюдениям, проведенным в синхронных экспедициях 1951 и 1952 гг., наибольшая окисляемость была приурочена к районам с наиболее высокой степенью насыщенности воды кислородом, и наоборот (Добржанская, 1963)

Органический азот и органический фосфор. В табл. 9.16 представлены данные о содержании органического азота ( $N_{орг}$ ),

Таблица 9.14. Растворенный органический углерод (в мг/л) в воде Черного моря (Deuser, 1971)

Глубина, м	$C_{орг}$	Глубина, м	$C_{орг}$	Глубина, м	$C_{орг}$
0	2,4	150	2,0	1000	4,6
50	2,4	200	2,3	2140 *	6,0
100	2,3	500	3,6		

Примечание. Таблица составлена по данным рисунка из работы В. Дюзера.

\* Придонная вода.

Таблица 9.15. Среднегодовое содержание суммарного органического углерода (в мг/л) и перманганатная окисляемость (в мг  $O_2$ /л) в 0—50-метровом слое воды Черного моря (Дацко, 1959)

Характеристики органического вещества	1948 г.	1949 г.	1950 г.	1951 г.	1952 г.	1953 г.
$C_{орг}$	4,3	3,9	3,6	3,3	3,0	3,3
Окисляемость	2,0	1,8	1,0	0,8	0,9	1,0

Таблица 9.16. Среднее содержание органического азота (в мг/л) и органического фосфора (в мг/л) в водах открытой части Черного моря в августе 1960 г.

Глубина, м	$N_{орг}$	$P_{орг}$	Глубина, м	$N_{орг}$	$P_{орг}$	Глубина, м	$N_{орг}$	$P_{орг}$
0—10	0,236	0,002	300	0,213	0,006	1250	0,212	0,009
50	0,248	0,003	500	0,222	0,011	1500	0,180	0,011
100	0,226	0,009	1000	0,223	0,003	2000	0,206	0,015
200	0,202	0,003						

усредненные по четырем станциям. Из проб предварительно отгонялся аммонийный азот кипячением при  $pH \approx 7,5$ ; окисление органического вещества проводилось по Кьельдалю; определение аммония — по гипобромитному методу (Скопинцев и др., 1967). В таблице помещены также средние данные по органическому фосфору ( $P_{орг}$ ) на двух станциях. Как известно, концентрацию  $P_{орг}$  находят по разнице между общим и неорганическим фосфором. Содержание последнего обычно (за исключением верхних слоев) значительно преобладает. Здесь приведены, по-видимому, наиболее достоверные результаты (Скопинцев, Карпов, 1966); однако их пока еще недостаточно и желательны дальнейшие исследования. С глубиной содержание  $N_{орг}$  убывает. Концентрация  $P_{орг}$  в придонных водах несколько возрастает.

**Состав, происхождение и трансформация органического вещества.** В воде и во взвесах Черного моря количественно определены углеводы, аминокислоты, жирные кислоты с числом атомов в цепи  $\geq 11$ , витамин  $B_{12}$ . Продолжение этих исследований имеет значение и для оценки степени лабильности (стабильности) суммарного органического вещества в кислородной и сероводородной зонах Черного моря.

Соответствующие определения в воде океанов показали, что сумма свободных аминокислот, углеводов, жирных кислот и фенолов меньше 10% от общего содержания в воде органического вещества (Degens, 1970); остальные 90% органической материи могут быть отнесены к гумусовым соединениям (Williams, 1970). Устойчивые величины относительного содержания стабильных изотопов углерода в растворенном и взвешенном органическом веществе океанской воды в свою очередь свидетельствуют о его стойкости.

Ввиду отсутствия данных по такому показателю лабильности органической материи в открытой части Черного моря, как биохимическое потребление кислорода (БПК), нами проведены расчеты (табл. 9.17) исходя из установленной убыли органического углерода в изолированных от воздуха пробах черноморской воды, хранившихся в течение года в темноте при комнатной температуре (Скопинцев и др., 1967). При расчете БПК в слое 10—100 м использован кислородный эквивалент для органического вещества морской воды

Таблица 9.17. Годовое расчетное БПК в воде Черного моря

Глубина, м	C <sub>орг</sub> , мг/л		Убыль C <sub>орг</sub>		БПК, мг O <sub>2</sub> /л·год
	VIII. 1960	VIII. 1961	мг/л	%	
10	3,68	2,43	0,85	22	2,55
50	3,63	2,49	1,14	32	3,42
100	3,44	2,39	1,05	30	3,15
200	3,51	2,72	0,89	25	2,31
300	3,06	2,39	0,67	22	1,74
500	2,82	2,12	0,70	25	1,82
1000	2,51	1,98	0,53	21	1,38
1250	2,40	1,91	0,49	20	1,27
1500	2,32	1,77	0,55	23	1,43
2000	2,19	1,21	0,48	22	1,25

без учета нитрификации 3,0 мг O<sub>2</sub>/л на 1 мг C<sub>орг</sub> (обоснование этого значения дано в разделе 9.2.10); для вод нижележащих слоев этот коэффициент равен 2,6 мг O<sub>2</sub>/л (Скопинцев, 1947). Если в верхних 0—100 м окисление органического вещества осуществляется за счет растворенного кислорода, то в нижележащих слоях — в результате сульфатредукции.

Несмотря на относительно высокое содержание органического вещества в глубинных водах Черного моря, годовое БПК в них сравнительно невелико: убыль органического углерода за год составляла около 20% от исходного: Это дает основание полагать, что в водах Черного моря преобладает биохимически стойкая фракция органического вещества — водный гумус.

Как и в океане, в Черном море основным источником растворенного и взвешенного органического вещества являются обитающие организмы и в первую очередь фитопланктон. В Черном море определенную роль играют и хемосинтезирующие (тионовые) бактерии. Воды рек приносят органическое вещество терригенного происхождения (аллохтонное) в значительно меньшем количестве, но его доля в органическом веществе морей значительно больше, чем в океане. Так, если величины отношения углерода годовой первичной продукции к общему содержанию органического углерода (C<sub>орг</sub>) в водах Мирового океана и Черного моря соответственно равны  $(3,84 \cdot 10^{16} \text{ г} / 2,0 \cdot 10^{18} \text{ г}) \cdot 100\% = 1,9\%$  и  $(5,0 \cdot 10^{13} \text{ г} / 1,7 \cdot 10^{15} \text{ г}) \cdot 100\% = 3,0\%$ , то отношения C<sub>орг</sub> речного стока<sup>7</sup> за год к  $\Sigma C_{\text{орг}}$  соответственно равны  $1,8 \cdot 10^{14} \text{ г} / 2,0 \cdot 10^{18} \text{ г} = 0,01\%$  и  $1,8 \cdot 10^{13} \text{ г} / 1,7 \cdot 10^{15} \text{ г} = 0,1\%$  (Скопинцев, 1971; Скопинцев и др., 1971). Все же, несмотря на относительно большее участие речного стока в формировании состава органического вещества в Черном море, его вода в открытой части моря «совершенно синяя, так же как и в Средиземном море» (Шокальский, 1959).

Несомненно, содержание желто-коричневоокрашенных гумусовых веществ речного стока в открытом море снижается как за счет коагуляционного эффекта солей, так и вследствие фотохимического окисления в поверхностном слое моря, где участие пресных вод наибольшее. Атмосферные осадки едва ли могут играть значительную роль в поступлении органического вещества. Необходимо также учитывать значительный вынос органического вещества с поверхности моря, где его концентрация в большой степени повышена. Можно принять эту статью баланса органического вещества в Черном море уравновешенной.

<sup>7</sup> Среднегодовое содержание растворенного C<sub>орг</sub> принято равным 5 мг/л.

В результате изучения в опытных условиях процесса распада органического вещества отмершего планктона, в частности черноморского (Скопинцев и др., 1967), удалось выяснить следующие основные закономерности: его распад идет с убывающей скоростью, а исходное вещество минерализуется на 75—80%, после чего его убыль минимальна (Скопинцев, 1976). Остальные 25% — это трудноразлагаемая фракция, в составе которой  $\frac{3}{4}$  приходится на взвешенную фракцию и  $\frac{1}{4}$  — на растворенную. Как отмечалось выше, такой выход взвешенной части водного гумуса, очевидно, близок к тому, что имеет место при распаде падающих остатков отмершего планктона в сероводородной зоне Черного моря, когда исключается участие животных организмов в их использовании. Для кислородной же зоны Черного моря, очевидно, можно принять, как и для океана (Скопинцев, 1971), что выход водного гумуса составляет около 10%, из которых около половины приходится на взвешенную часть, а остальное — на растворенную.

Проводившиеся определения отдельных компонентов во время опытов по распаду отмершего планктона показали, что поступающие в воду растворимые органические соединения в аэробных условиях довольно быстро исчезают; в анаэробных опытах они сохраняются более продолжительное время (Fogee, McCarty, 1970; Бикбулатова и др., 1977). Необходимы специальные исследования по всей вертикали Черного моря и особенно в его глубинных водах при обязательном определении органического углерода по более совершенному методу.

В Черном море накопление водного гумуса имеет место не только в верхних слоях моря (как и в океане), но в заметном количестве и в придонной области, где разложение органического вещества идет не только вследствие сульфатредукции, но и за счет анаэробного разложения. Кроме того, стойкое органическое вещество образуется и в нижней части кислородной зоны (на глубине второго скачка плотности), куда поступают сверху мелкие органические остатки и где скапливаются тионовые бактерии, окисляющие сероводород. Это согласуется с некоторым повышением концентрации органического углерода в данном слое.

Распределение органического вещества в толще вод Черного моря, очевидно, как и в океане, определяется существующим в нем механизмом вертикального перемещения вод. На периферии Черного моря вследствие конвергенции дрейфовых потоков преобладают процессы опускания вод (Филиппов, 1968). Области подъема вод в Черном море отмечались выше, в разделе 9.2.1.

При расчете годового баланса органического вещества в Черном море можно исходить из установившегося динамического равновесия его ежегодного поступления и расхода. В таком случае при средней ежегодной продукции фитопланктона  $50 \cdot 10^6$  т С ежегодно разлагается в кислородной зоне моря  $40 \cdot 10^6$  т С (80%) нестойкого органического вещества и на дне моря —  $2,5 \cdot 10^6$  т С. На дно осаждается  $5,0 \cdot 10^6$  т С устойчивого органического вещества. Ежегодное окисление и сорбция водорастворимого гумуса ( $2,5 \times 10^6$  т С) компенсируется его ежегодным образованием при распаде вещества отмерших организмов. То же следует сказать об ежегодно поступающем растворенном и взвешенном органическом веществе речного стока. Естественно, что поступление органического вещества в Мраморное море из Черного моря больше, чем в обратном направлении.

#### 9.2.10. Биогенные элементы

Ниже приводятся средние данные, рассчитанные нами по всем достоверным результатам определения каждого биогенного элемента в воде Черного моря.

**Аммонийный азот.** Определения  $\text{NH}_4^+$ , проведенные в 1924 и 1927 гг., были выполнены по методу Франкланда — Армстронга в модификации Вилте-

Таблица 9.18. Среднее содержание минеральных соединений азота (в мг N/м³) в воде Черного моря

Глубина, м	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	N <sub>сум</sub>		Глубина, м	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	N <sub>сум</sub>	
				мг/м³	мкг-ат/л					мг/м³	мкг-ат/л
0	39	0,4	11	50	3,6	300	385	0,5	3	388	27,7
25	47	0,5	11	58	4,1	500	818	0,1	0	818	58,4
50	51	0,6	9	61	4,3	1000	1143	0,0	0	1143	81,5
100	81	0,7	25	107	7,6	1250	1164	0,0	0	1164	83,0
150	181	0,8	11	193	13,8	1500	1221	0,0	0	1221	86,5
200	263	0,8	6	270	19,3	2000	1346	0,0	0	1346	96,0

ра (Чигирин, Данильченко, 1930). В 1940 и 1941 гг. Я. К. Гололобовым был применен метод Ваттенберга (Бруевич, 1953; Гололобов, 1955). В. Г. Дацко (1954), работавший в 1948—1950 гг., проводил определения по методу Буха. В экспедиции 1960 г. аммонийный азот отгонялся из проб воды в присутствии

буферного раствора с рН 7,5, определение NH<sub>4</sub><sup>+</sup> проводилось гипобромитным методом (Скопинцев и др., 1967). Почти во всех этих работах также были определены нитриты и нитраты. Сводные осредненные результаты помещены в табл. 9.18.

Наличие аммонийного азота по всей вертикали Черного моря, являющееся его особенностью, обусловлено распадом органического вещества в глубинах моря в анаэробных условиях, в которых нитрификация исключена. У верхней границы сероводородной зоны происходит окисление аммония до нитратов. Приведенные на рис. 9.13 кривые свидетельствуют о том, что основная масса аммонийного азота, образуясь на дне, распространяется вверх, как и сероводород, вследствие вертикального перемещения вод и, в частности, в результате турбулентной диффузии. В вегетационный период в кислородной зоне содержание аммонийного азота, естественно, понижено.

**Нитриты.** Во всех отечественных исследованиях определение нитритов проводилось по методу Грисса — Илосвая. Нитриты

имеются лишь в кислородной зоне<sup>4</sup>. В большинстве случаев их максимум наблюдается в слое от 100 до 200 м, т. е. более глубоко, чем в других морях, где их максимум расположен под слоем фотосинтеза и где он формируется в результате преобладания процесса окисления аммония бактериями-нитрификаторами (Бруевич, 1953). В Черном море максимум нитритов в основном образуется в результате денитрификационного процесса (как это наблюдается в некоторых участках Индийского и Тихого океанов в слое кислородного минимума)

<sup>4</sup> В черноморской экспедиции на судне «Пилсбери» в августе 1965 г. (Sen-Gupta, 1971) нитраты были найдены по всей вертикали от 0 до 2000 м (?), а нитраты найдены в нормальном количестве только в кислородной зоне.

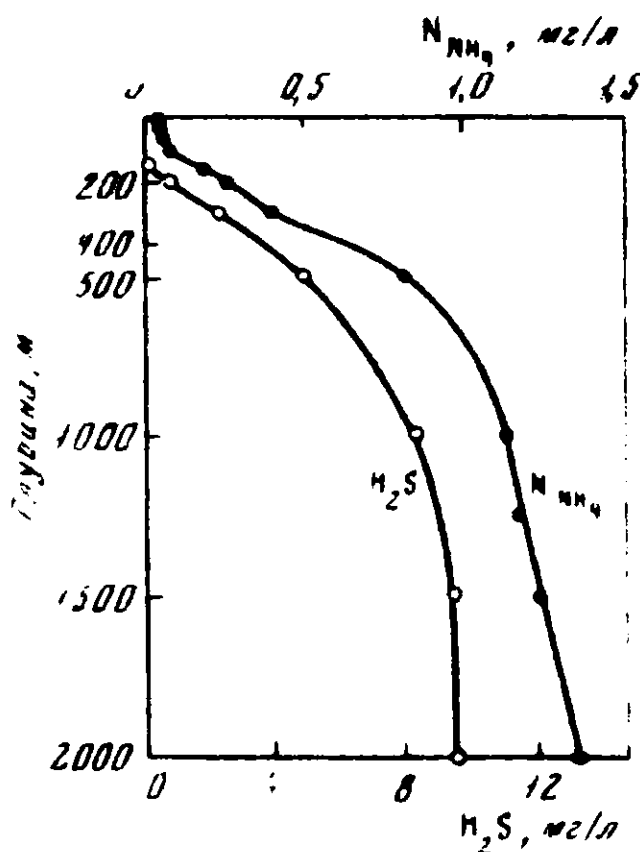


Рис. 9.13. Вертикальное распределение в воде Черного моря аммонийного азота и сероводорода

**Нитраты** в отечественных исследованиях определялись по дифениламино-вому методу (Тресфимов, 1936). В Черном море они также имеются лишь в кислородной зоне, где возможна нитрификация; в фотическом слое их содержание значительно изменяется в течение года в результате различной интенсивности развития фитопланктона.

**Фосфаты.** Определения фосфатов проводились по методу Дениже—Аткинса; в первое время стандартные растворы готовились на дистиллированной воде, и в этом случае в результаты измерений вводились солевые поправки. В последующем стандарты готовились на бесфосфатной морской воде. В табл. 9.19 приведены средние данные по результатам всех измерений, выполненных в Черном море теми же, отмеченными выше, исследователями, которые изучали минеральные соединения азота.

Таблица 9.19. Содержание фосфатов в воде Черного моря

Глубина, м	Фосфаты		Глубина, м	Фосфаты		Глубина, м	Фосфаты	
	мгР/м³	мкг-атР/л		мгР/м³	мкг-атР/л		мгР/м³	мкг-атР/л
0—10	5	0,16	300	157	5,1	1250	240	7,7
50	14	0,45	500	188	6,0	1500	238	7,7
100	40	1,3	750	222	7,1	1750	226	7,3
200	120	4,2	1000	217	7,0	2000	243	7,8

По сравнению с Атлантическим океаном содержание фосфатов, как и суммы минеральных соединений азота, в Черном море на глубине 2000 м в четыре с лишним раза больше. Исследованиями С. В. Бруевича (1953); В. Г. Дацко (1954, 1955, 1959) и Я. К. Гололосова (1955, 1964), проведенными в различные годы в кислородной и сероводородной зонах моря, установлено, что содержание фосфатов (и других биогенных элементов), восстановленных соединений серы, а также соленость и температура воды в слоях 0—100, 0—200, 0—300 м значительно колеблются в течение года. Это связано с различной интенсивностью вертикальной циркуляции вод, обусловленной различной интенсивностью ветровой деятельности. То же было установлено М. А. Добржанской (1967в) во время синхронных экспедиций на Черном море.

**Силикаты.** Распределение кремнекислоты в кислородной и сероводородной зонах Черного моря (с солевой поправкой) приведено в табл. 9.20 по данным цитированных выше работ.

Таблица 9.20. Среднее содержание силикатов в воде Черного моря

Глубина, м	Силикаты		Глубина, м	Силикаты	
	мг Si/м³	мкг-атм Si/л		мг Si/м³	мкг-атм Si/л
0	1467	52	500	5094	181
50	1691	60	1000	6123	218
100	2282	81	1250	6900	246
150	2803	103	1500	7100	253
200	3371	120	1750	7950	284
300	4224	151	2000	8300	296

Таблица 9.21. Соотношение концентраций минеральных соединений азота и фосфатов в атомном выражении в воде Черного моря

Глубина, м	N/P	Глубина, м	N/P	Глубина, м	N/P
0—10	18	300	5,4	1250	10,7
50	10	500	9,7	1500	11,3
100	5,9	750	—	1750	—
200	4,4	1000	11,6	2000	12,3

**Распределение и регенерация биогенных элементов.** Кривые распределения биогенных элементов в Черном море (рис. 9.14) принципиально имеют тот же вид, что и кривая распределения хлорности и сероводорода. Это также свидетельствует об общности механизма их распределения по вертикали от дна, где формируется их главный резерв. Таким общим механизмом является вертикальное перемещение вод.

Для суммы минеральных соединений азота характерно отклонение хода кривой на участке от 500 до 100 м. Наблюдающаяся их убыль, возможно, обусловлена восстановлением до молекулярного азота тех нитратов, которые образуются в нижней части кислородной зоны и переносятся вследствие вертикального перемещения вод в сероводородную зону. Это, очевидно, и обуславливает понижение величин отношения концентраций минеральных N/P на 100—300 м (табл. 9.21).

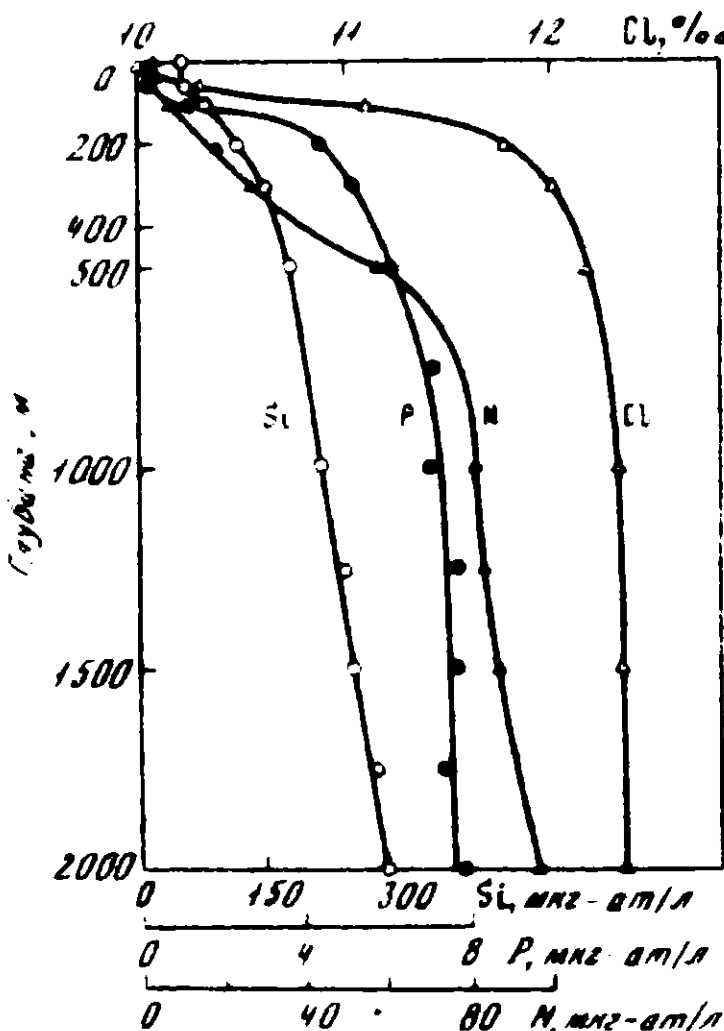


Рис. 9.14. Вертикальное распределение биогенных элементов и хлорности в воде Черного моря

Фосфатная кривая на глубинах выше 1000 м практически не отклоняется от вертикальной линии. Как будет показано ниже, на этих глубинах имеется «нехватка» фосфатов. Вероятно, это является одной из причин повышения отношения минеральных N/P в глубинных водах (см. табл. 9.21).

Большой интерес представляет сопоставление количества  $H_2S$  и продуктов минерального распада поступающих на дно остатков планктонных организмов с элементным составом последних в глубинных водах Черного моря. Соотношение атомов в органическом веществе планктона в среднем представляется как  $C : N : P = 106 : 16 : 1$ . Если полагать, что при окислении органического вещества планктонных остатков, как и при окислении

глюкозы, на 1 атом углерода расходуется 2 атома кислорода, то указанному соотношению соответствует  $O : C : N : P = 212 : 106 : 16 : 1$  (Richards, 1965a; Redfield et al., 1966). Но поскольку в составе планктона имеются не только углеводы, но есть также белки и жиры, то кислородный эквивалент равен не 2,66, а 3,0 мг  $O_2$  на 1 мг C (Скопнищев, 1947). Тогда указанное соотношение записывается как  $O : C : N : P = 240 : 106 : 16 : 1$  (без учета нитрификации).



Таблица 9.22. Разница (Δ) в содержании на глубине 200 м и на больших глубинах сероводорода и продуктов разложения органического вещества (в мг-ат/м³) на различных глубинах

Компоненты	Фактические данные			Расчетные данные		
	500 и 200 м	1000 и 200 м	2000 и 200 м	500 и 200 м	1000 и 200 м	2000 и 200 м
P PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	1,6	2,6	3,4	1,6	2,6	3,4
H <sub>2</sub> S	123,6	224,6	257,6	84,8	137,8	180,2
Σ CO <sub>2</sub>	390	700	880	170	276	360
N NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	39,7	62,9	77,4	25,6	41,6	54,4

Таблица 9.23. Сопоставление величин отношений разностей (Δ) расчетного и фактического содержания (в атомах) продуктов разложения органического вещества на избранных глубинах

Отношения	Расчетные данные	Фактические данные		
		500 и 200 м	1000 и 200 м	2000 и 200 м
ΔS <sub>H<sub>2</sub>S</sub> : ΔC <sub>ΣCO<sub>2</sub></sub>	0,50 : 1	0,32 : 1	0,32 : 1	0,29 : 1
ΔS <sub>H<sub>2</sub>S</sub> : ΔN <sub>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></sub>	3,7 : 1	3,4 : 1	3,6 : 1	3,3 : 1
ΔS <sub>H<sub>2</sub>S</sub> : ΔP <sub>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup></sub>	60 : 1	77 : 1	86 : 1	75 : 1
ΔC <sub>CO<sub>2</sub></sub> : ΔN <sub>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></sub>	6,6 : 1	9,8 : 1	11,2 : 1	11,4 : 1
ΔC <sub>CO<sub>2</sub></sub> : ΔP <sub>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup></sub>	106 : 1	244 : 1	270 : 1	260 : 1
ΔN <sub>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></sub> : ΔP <sub>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup></sub>	16 : 1	24,8 : 1	24,2 : 1	22,7 : 1

В глубинах Черного моря окисление органического вещества идет за счет сульфатредукции, поэтому следует в этом отношении заменить кислород на серу, исходя из того, что на 2 атома C<sub>орг</sub> затрачивается 4 атома кислорода сульфат-ионов, или S : C = 0,5. Тогда окончательное соотношение S : C : N : P = 60 : 106 : 16 : 1 (Скопинцев, 1968).

Для исключения влияния первичнообразованных (preformed) биогенных элементов можно найти (по приведенным выше табл. 9.18 и 9.19) разницу (Δ) между фактическим их содержанием в Черном море на горизонтах 500 и 200 м, 1000 и 200 м, 2000 и 200 м и вычислить величины взаимных отношений концентраций отдельных биогенных элементов. Сопоставление их с величинами соответствующих отношений в планктоне приведено в табл. 9.22 и 9.23. При этом расчете содержание фосфора принято за единицу, а содержание других элементов вычислено по указанному отношению.

Из данных табл. 9.23 следует, что только величины соотношения ΔS : ΔN, рассчитанные по фактическим данным, практически одинаковы по всей вертикали и близки к расчетной величине. Фактические величины отношения ΔS : ΔC меньше расчетной. Это указывает на избыток фактического содержания минеральных соединений углерода, что, в свою очередь, приводит к более высоким величинам отношений ΔC : ΔN и ΔC : ΔP. Избыток содержа-

ния минеральных соединений углерода обусловлен, как отмечалось выше, растворением карбонатов в глубинах Черного моря за счет дополнительного количества  $\text{CO}_2$ . Дополнительным источником  $\text{CO}_2$  может быть процесс анаэробного ферментативного разложения органического вещества (Richards, 1965a).

Отношения  $\Delta S : \Delta P$  (и  $\Delta C : \Delta P$ ), вычисленные по фактическим данным, значительно выше расчетных. Следовательно, в глубинных водах Черного моря имеется «нехватка фосфатов», отмеченная выше. Существовавшее предположение о пересыщении этих вод фосфатом кальция не подтвердилось расчетом с использованием новых значений констант диссоциации фосфорной кислоты (Скопинцев, 19726).

#### 9.2.11. Среднее время пребывания некоторых элементов в воде Черного моря

Среднее время пребывания (time residence) ряда элементов в воде Черного моря найдено (Скопинцев, 19736) путем деления общего содержания в воде моря исследуемого компонента на величину его ежегодного поступления в это море (Виноградов, 1967).

Компонент	$\text{Cl}^- + \text{Br}^-$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{HCO}_3^-$	$\text{H}_2\text{S}$	Mn
Время пребывания, годы	1780	1800	1590	1720	1450	1000	1700

Наименьшее время пребывания присуще тем компонентам, которые характеризуются определенными, показанными выше, особенностями их существования и распределения в воде Черного моря ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ). Наименьший срок получен для  $\text{H}_2\text{S}$  — около 1000 лет; такую же величину ранее получили другим путем В. Г. Дацко и В. Дюзер (Deuser, 1971).

Рассмотренные здесь материалы, в основном полученные отечественными исследователями, убедительно свидетельствуют о большой роли физических (гидродинамических) и биологических факторов в формировании химического состава вод Черного моря. Эта связь имеет двустороннюю направленность. Здесь необходимо упомянуть и о значении изучения протекающих в море изменений химического состава его вод во времени и в пространстве для геологии моря.

Работа над расчетами скоростей протекания процессов, формирующих состав вод Черного моря, находится в начальной стадии, но полученные результаты дают основание говорить о перспективности направления. Это касается как газового состава, так и минеральных (макро- и микро-) и органических компонентов. Еще далеко не все компоненты химического состава вод Черного моря стали объектом изучения. Это особенно относится к органическим веществам, о которых имеется мало данных, характеризующих степень их лабильности. В то же время очевидно, что увеличение биологической продуктивности Черного моря, особенно под воздействием антропогенных факторов, может привести к нарушению установившегося равновесия между всеми процессами и, в частности, к приближению «границы жизни», анаэробной зоны в Черном море к его поверхности. Загрязнение моря, несомненно, скажется и на химизме водного гумуса.

Безусловно, необходимо дальнейшее многостороннее и углубленное изучение химии вод Черного моря, проводимое в комплексе с гидрофизическими, гидробиологическими и другими исследованиями, и, конечно, во все сезоны года и по всей его акватории. Уже приведенные здесь результаты химических исследований показали наличие непрерывного и достаточно активного перемещения вод по всей вертикали, интенсивность которого различна в разных районах моря и в разные сезоны года.

### 9.3. ГИДРОХИМИЧЕСКИЕ ЧЕРТЫ ВПАДИНЫ КАРИАКО

Впадина (желоб) Кариако — депрессия глубиной до 1400 м в материковой отмели Карибского моря у берегов Венесуэлы, отделенная от прилегающих к ней районов порогами на западе на глубине ниже 146 м и на севере — ниже 120 м.

В 1954 г. А. Редфилд (цит. по Richards, 1975) обратил внимание на то, что вследствие геоморфологических особенностей этого бассейна горизонтальный обмен его глубинных вод с прилегающими районами Карибского моря должен быть ограничен и, поскольку слаба вертикальная циркуляция, его глубинные воды должны быть стагнированы. В этом же году была проведена специальная экспедиция с определениями солености, фосфора и кислорода, которая подтвердила предположение А. Редфилда: на глубине 457 м было обнаружено 0,05 мл  $O_2$ /л, а на следующем обследовании горизонта 646 м и ниже кислород не был обнаружен. Так «на кончике пера» был открыт второй по величине (после Черного моря) сероводородсодержащий бассейн в Мировом океане (Richards, 1975).

Подробные химические наблюдения были проведены уже в феврале 1956 г. (Richards, Vassago, 1956). После этого интерес к Кариако со стороны океанологов возрастал с каждым годом и к настоящему времени уже накоплен и в некоторой степени обобщен значительный материал по геологии, гидрологии и гидрохимии этого бассейна (Richards, 1975).

Как и в случае Черного моря, существуют разногласия в оценке динамики (времени) водообмена глубин Кариако (от 500 тыс. лет — по различию в солености в желобе Кариако и в прилегающих районах моря — до 100 — 200 лет — по скорости сульфатредукции и седиментации). Резкий пикноклип от поверхности до 150 м (перепад в 2 ед.  $\sigma_t$ ) сильно ограничивает вертикальный обмен. Однако ниже 250 м постоянны с глубиной температура ( $17^\circ C$ ), соленость ( $36,2\text{‰}$ ) и плотность (26,4 ед.  $\sigma_t$ ). Следовательно, водная толща впадины Кариако глубже 300 м обладает нейтральной устойчивостью. В слое 300—400 м выявлены участки неустойчивости вод, что позволяет предполагать существование сезонного обновления промежуточных вод. Погружение поверхностных вод к западу и юго-востоку от о. Тортуга может служить источником питания кислородом промежуточных вод впадины Кариако (Okuda, Benitez, 1974).

Результаты гидрохимических наблюдений (Okuda, Benitez, 1974; Okuda et al., 1974) показывают (рис. 9.15, 9.16), что сульфатредукция и накопление сероводорода и аммиака происходят в глубинах ниже 320 м, где концентрация кислорода падает ниже 0,14 мл  $O_2$ /л. Зона денитрификации захватывает вышележащий слой 180—320 м, в котором концентрация кислорода менее 1,4 мл  $O_2$ /л. При концентрации менее 0,4 мл  $O_2$ /л нитраты исчезают. Таким образом, восстановительные процессы развиваются в слое 180 м—дно, занимающем объем 5200 км<sup>3</sup> (Richards, 1975). Скорость сульфатредукции на границе вода—дно оценивается величиной 10 г S/м<sup>2</sup>·год, что соответствует окислению органического углерода 7,5 г/м<sup>2</sup>·год, или 38% органического вещества, аккумулируемого в осадках (12 г C/м<sup>2</sup>·год) (Richards, 1975).

Нитрификация ограничена лишь верхним слоем вод 0—180 м, где концентрация кислорода составляет 3—4 мл  $O_2$ /л (см. рис. 9.15, 9.16). Окисление сероводорода протекает в слое его сосуществования с кислородом — приблизительно на глубине 350—450 м. Имеющиеся данные недостаточны для расчета средней скорости окисления сероводорода в этом слое. Однако по графику распределения  $O_2$  и  $H_2S$  (см. рис. 9.16) в слое их сосуществования можно ориентировочно оценить эту скорость (на 1 м<sup>3</sup>) в месте и в момент наблюдений, используя для этого уравнение реакции 2-го порядка и значе-

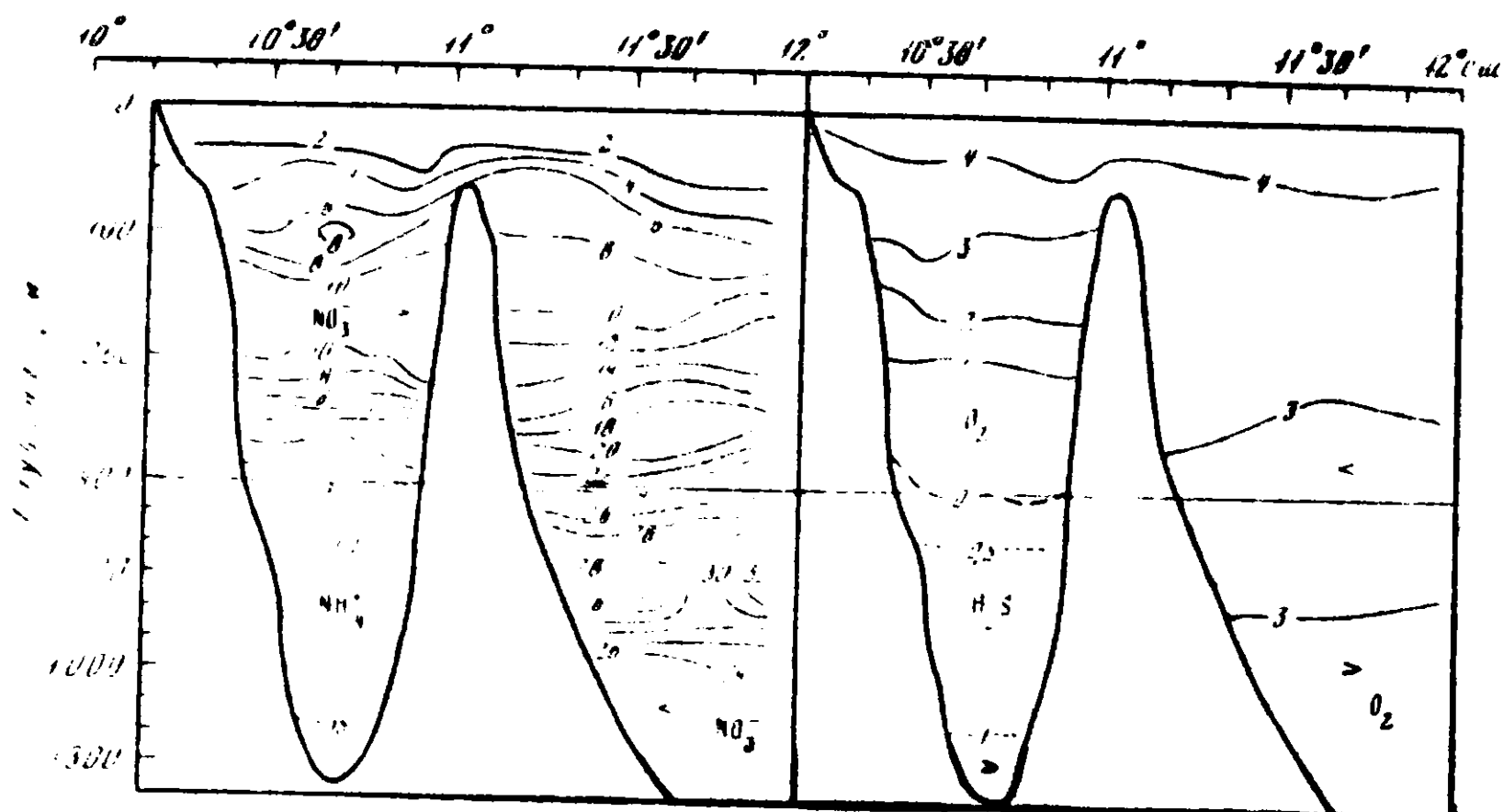


Рис. 9.15. Распределение азота нитратов и аммония (в мкг-ат N/л), кислорода (в мл/л) и сероводорода (в мг/л) на разрезе по 85°30' з. д. через впадину Карнако (Okuda, Benitez, 1974)

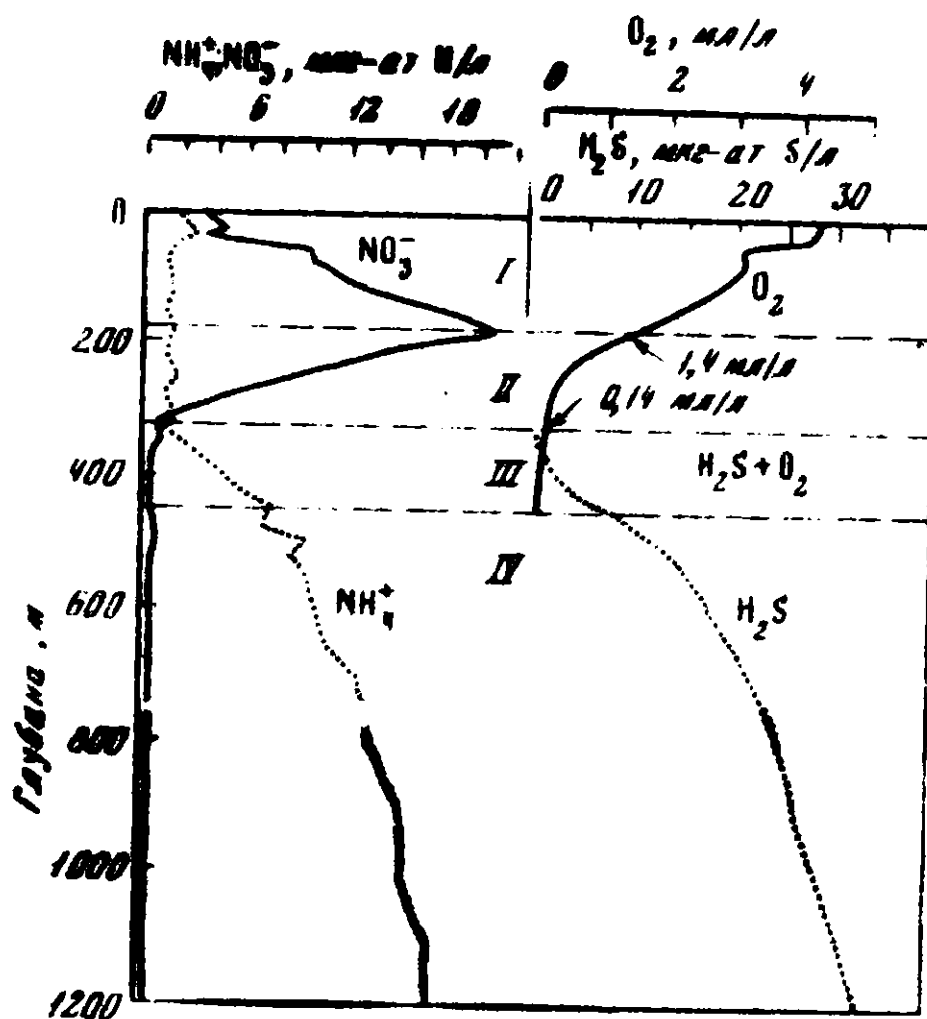


Рис. 9.16. Вертикальное распределение азота нитратов и аммония, кислорода и сероводорода во впадине Карнако (Okuda et al., 1974)

- I — зона нитрификации;  
 II — зона денитрификации;  
 III — зона окисления  $H_2S$ ;  
 IV — зона сульфатредукции

ния константы (с температурной поправкой), которые применялись для расчета скорости окисления  $H_2S$  в Черном море (Айзатуллин, Скопинцев, 1973):

$$r_s = k_s [H_2S][O_2] \text{ (мкг-ат/л} \cdot \text{час)},$$

$$R_s = \int_{z_1}^{z_2} r_s dz \text{ (мкг-ат/м}^2 \cdot \text{час)}.$$

Такая оценка дает значение скорости окисления  $H_2S$  около  $100 \text{ мг S/м}^2 \cdot \text{сутки}$ , что соответствует  $\sim 36 \text{ г S/м}^2 \cdot \text{год}$ , если  $R_s$  считать не изменяющейся по сезонам. Средняя скорость окисления  $H_2S$  в Черном море, оцененная аналогичным способом, составляет около  $40 \text{ г S/м}^2 \cdot \text{год}$ , что в 1,6 раза больше, чем значение, полученное по балансовым расчетам (Скопинцев, 1975б).

## ВЗВЕСИ И КОЛЛОИДЫ

Поведение химических элементов в океане в значительной степени зависит от того, в каком состоянии, в какой форме они находятся (простые или комплексные ионы, нейтральные молекулы, коллоиды или взвешенные частицы), каков механизм перехода элементов из одних форм существования в другие. В этом отношении коллоидная и взвешенная формы играют особую роль, ибо именно они в основном обеспечивают транспорт химических элементов к поверхности дна и их захоронение в донных осадках. Нестойкие соединения, входящие в состав взвеси, способствуют перераспределению химических элементов в океане: они извлекаются из воды в одних горизонтах и возвращаются в воду в других.

Присутствующие в океанской воде коллоидные и тонкодисперсные взвешенные частицы характеризуются высокой величиной удельной поверхности, что особенно важно в связи с тем, что основным механизмом взаимодействия растворенных веществ с частицами взвеси являются адсорбционные процессы (ионный обмен, хемосорбция, молекулярная или физическая сорбция).

В состав взвеси включается также ее «живая» часть, планктонные организмы. Многие химические элементы являются необходимыми для нормальной жизнедеятельности морских организмов, поэтому они активно извлекаются из окружающей среды и концентрируются в организмах в виде органических соединений. Следует отметить, что роль биологических процессов в геохимии океана еще до конца не оценена. Они влияют на изменение соотношения взвешенной и растворенной форм химических элементов. Многие элементы после усвоения вещества планктонными организмами возвращаются в морскую воду в форме металлоорганических соединений, поведение которых в океане существенно отличается от поведения ионных и комплексных неорганических форм.

В последнее время в научной литературе широко обсуждается вопрос о возможности формирования в морской среде истинных коллоидов трудно-растворимыми элементами, присутствующими в ультрамалых концентрациях.

Решение всех этих вопросов, без которого невозможно правильно описать поведение химических элементов в океане, зависит от детального исследования коллоидов и взвесей океанской воды.

### 10.1. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

#### 10.1.1. Выделение взвешенных частиц

Применяемые в океанологических экспедициях методы отделения взвесей и коллоидных частиц разнообразны. Их выбор определяется конкретными задачами проводимых исследований. Наиболее широкое распространение в практике океанологических работ получили методы мембранной ультрафильтрации. Выпускаемые в настоящее время мембранные ультрафильтры

(минимальный диаметр пор  $1 \cdot 10^{-3}$  мкм) позволяют отделить от истинно-растворенных веществ не только взвешенные частицы, но и коллоидные.

Возможным формам существования элементов в морской воде соответствуют следующие размеры частиц (мкм) (Громов, Спичин, 1975):

Истинные растворы (простые и комплексные ионы, атомы, молекулы)	$\leq 10^{-3}$
Коллоиды истинные и псевдоколлоиды (заряженные и нейтральные)	$10^{-3} - 10^{-1}$
«Мертвая взвесь» (терригенные и гидрогенные частицы, органический детрит)	$10^{-1}$
Живые организмы (бактерии, фито- и зоопланктон)	$> 10^{-1}$

Однако отделение коллоидов является очень длительным процессом, причем количество полученного при этом материала столь мало, что для их исследования требуется применение исключительно чувствительных методов анализа. Чаще в практике океанологических работ используются более грубые ультрафильтры с размером пор  $0,7 - 0,45$  мкм. Эти фильтры позволяют собирать практически всю взвесь, а частично (при кольматаже) и коллоиды. Основная же масса коллоидных частиц такими фильтрами не улавливается. При такой фильтрации химические элементы разделяются на две условные формы: условно-взвешенную и условно-растворенную. Следует отметить, что поведение этих двух форм в океане принципиально различно. Условно-взвешенная часть является тем осадочным материалом, из которого формируются донные осадки. Растворенные и коллоидные вещества участвуют в седиментогенезе, когда в результате физико-химических или биологических процессов переходят в условно-взвешенную форму.

Вторым методом сбора взвеси из морской воды является метод сепарации на ультрацентрифугах непрерывного действия. Метод сепарации позволяет перерабатывать большие массы океанской воды и получать очень представительные пробы взвеси (до десятков и сотен граммов). Однако он имеет свои недостатки. Прежде всего выделение взвешенных частиц происходит при этом не по геометрическому размеру, а по гидравлической крупности. Крупные, но очень легкие по удельному весу частицы могут уходить вместе с водой из сепаратора. Затруднен сбор взвеси, осевшей в сепараторе. При небольшом весе проб (около 1 г) потери проб при чистке могут быть значительными. В этом случае не удастся выделить из океанской воды коллоидные частицы.

Коллоиды могут быть отделены от растворенных веществ диализом. Этот метод близок к ультрафильтрации, но в отличие от нее процесс разделения осуществляется не принудительным путем (под давлением, под вакуумом), а в результате диффузии монов через полупроницаемые мембраны. Однако диализ — исключительно длительный процесс, который к тому же может привести к существенному изменению природного химического состояния элементов (Громов, Спичин, 1975). По этой же причине тем более бесперспективным является применение для изучения проб океанской воды электродиализа.

### 10.1.2. [Определение] гранулометрического состава

Изучение [гранулометрического состава] находящихся в океанской воде тонкодисперсных частиц является весьма сложным. К сожалению, из всех существующих [методов] ни один не может быть признан универсальным. Методы водного механического анализа сепарационных проб взвеси сталкиваются с той трудностью, что такому анализу не поддается органический детрит, составляющий значительную часть взвеси. Изучение размеров частиц под оптическим микроскопом ограничено разрешающей способностью

прибора. Применение электронного микроскопа для массовых измерений, необходимых для того, чтобы иметь хороший статистический материал, достаточно трудоемко. Очень перспективными являются оптические методы, основанные на «обращении» данных о рассеянии света (Шифрин и др., 1972), однако и они имеют свои ограничения. Не лишен существенных недостатков и метод определения гранулометрического состава взвешенных частиц с помощью счетчика Коултера, нашедшего широкое применение в практике зарубежных океанологических исследований (Cader et al., 1971).

Для правильных представлений о гранулометрическом составе взвешенных частиц необходимо одновременное применение нескольких методов.

### 10.1.3. Методы химического анализа

Только сепарационные пробы в связи с их большими объемами могут изучаться теми же методами химического анализа, которые применяются при исследовании химического состава донных осадков (Лисицын, 1964; Методы изучения осадочных пород, 1957). Количество материала, собираемого на мембранных ультрафильтрах, требует применения методов микрохимии, специальных методов спектрального анализа, атомно-абсорбционного, атомно-флуоресцентного, нейтроно-активационного и кинетического методов.

### 10.1.4. Методы «радиоактивной метки»

В последние годы для изучения состояния химических элементов в морской воде, а также для моделирования процессов коллоидообразования, для исследования адсорбции растворенных и коллоидных форм на взвешенных частицах и характера их взаимодействия с морскими организмами в практике океанологических работ стали широко применяться искусственные радиоизотопы. Опубликованные к настоящему времени материалы позволяют не только уточнить наши представления о формах нахождения химических элементов в океанских водах, но и с определенной долей достоверности судить о динамике химических процессов в океане. Однако использование «радиоактивных меток» имеет и существенные трудности. Главная из них заключается в том, что для имитации природных процессов необходимо вводить в среду радиоактивные изотопы в тех формах, в каких находятся их стабильные аналоги.

## 10.2. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ВЗВЕСИ В ОКЕАНАХ

Количественное распределение взвеси в водах Мирового океана довольно детально разобрано в целом ряде работ: по Тихому океану (Лисицын, 1955, 1966; Лисицын, Богданов, 1970; Богданов, 1974), по Индийскому океану (Лисицын, 1960; Гордеев, 1964, 1970; Богданов и др., 1971), по Атлантическому океану (Вихренко, Николаева, 1962; Гордеев, 1963; Кленова, 1959; Кленова и др., 1962; Лисицын и др., 1975). Все данные по взвеси Мирового океана обобщены в отдельной работе А. П. Лисицына (1974), поэтому приведем здесь только основные выводы, полученные из анализа количественного распределения взвеси.

Концентрация взвеси меняется в довольно широких пределах — в среднем от 0,05 до 1000 мг/л. Максимальные величины превышают минимальные в сотни тысяч раз. Столь сильное различие экстремальных значений концентрации взвеси наблюдается только при учете мутности прибрежных участков морей и океанов. В открытых же частях океанов колебания не превышают 300—500% (в 3—5 раз).

Пространственное распределение взвеси в поверхностном слое океанских вод подчиняется двум типам зональности: циркумконтинентальной и широт-



ной климатической (рис. 10.1). Циркумконтинентальная зональность выражается в уменьшении концентрации взвеси по мере удаления от континентов. Влияние суши сказывается на расстоянии до 500 км, а местами до 1500 км. Увеличение содержания взвеси в непосредственной близости к материкам обусловлено как распределением терригенных компонентов, количество которых увеличивается при приближении к источникам (устьям рек, абразионным берегам и т. д.), так и распределением биогенных компонентов взвеси. Увеличение содержания биогенной взвеси у берегов связано с возникновением вдольбереговых дивергенций у верхней части материкового склона. В особенности мощны такие дивергенции в восточных частях океанов (например, Тихого и Атлантического), значительно слабее и даже местами вообще отсутствуют они у западных берегов. В результате наложения повышенных концентраций биогенных и терригенных веществ мутность в прибрежных районах значительно повышается.

Широтная климатическая зональность, выражающаяся в чередовании широтных зон, характеризующихся повышенным или пониженным содержанием взвеси, обуславливается прежде всего особенностями циркуляции океана и распределением планктона. Выделяются три основные планетарные зоны: северная, экваториальная и приантарктическая, приуроченные к мощным подъемам глубинных вод, где протекают интенсивные процессы биологического продуцирования взвеси. Климатическая зональность также определяет особенность поступления в океан терригенной взвеси. Максимальное количество взвеси с суши поставляется в тех местах, где интенсивность размыва суши (денудации) наибольшая. Такими местами являются гумидные зоны суши — северная и южная, а также экваториальная. Засушливые аридные области поставляют крайне незначительное количество терригенного материала. Такая климатическая зональность поступления терригенного материала в океан влияет на количественное распределение взвеси в прибрежных районах. В открытых частях океана эта зональность поставки терригенного материала сказывается в меньшей степени на закономерности количественного распределения взвеси.

Вертикальное распределение взвеси, несмотря на исключительную сложность, связанную с изменением состава, а также физико-химическими особенностями и динамикой вод, вполне закономерно. Можно выделить несколько типов вертикального распределения взвеси.

В мелководных районах континентальных и островных шельфов, где в результате деятельности волн происходит периодическое взмучивание донных осадков, в вертикальном распределении взвеси наблюдается наличие двух максимумов: один — в верхнем деятельном слое, обусловленный продуцированием биогенного осадочного материала и присутствием тонких терригенных частиц, другой — в придонном слое, образующийся в результате взмучивания осадков.

Перешедший во взвешенное состояние материал осадков сбрасывается вниз по склону, в результате чего в придонных слоях фиксируются языки и облака мутных вод, протягивающихся по склону в прилегающие котловины.

Основной закономерностью вертикального распределения взвеси в пелагических частях океана является обогащение взвесью верхнего деятельного слоя и уменьшение концентраций в глубинных горизонтах (рис. 10.2). При наличии хорошо выраженного скачка плотности обычно наблюдается два максимума: один — в приповерхностных горизонтах, второй — в пределах слоя скачка. Обогащение взвесью верхнего деятельного слоя обусловлено продуцированием биогенного осадочного материала планктонными организмами. При транзите взвеси из поверхностных горизонтов ко дну происходит растворение и минерализация целого ряда компонентов взвеси, в пер-

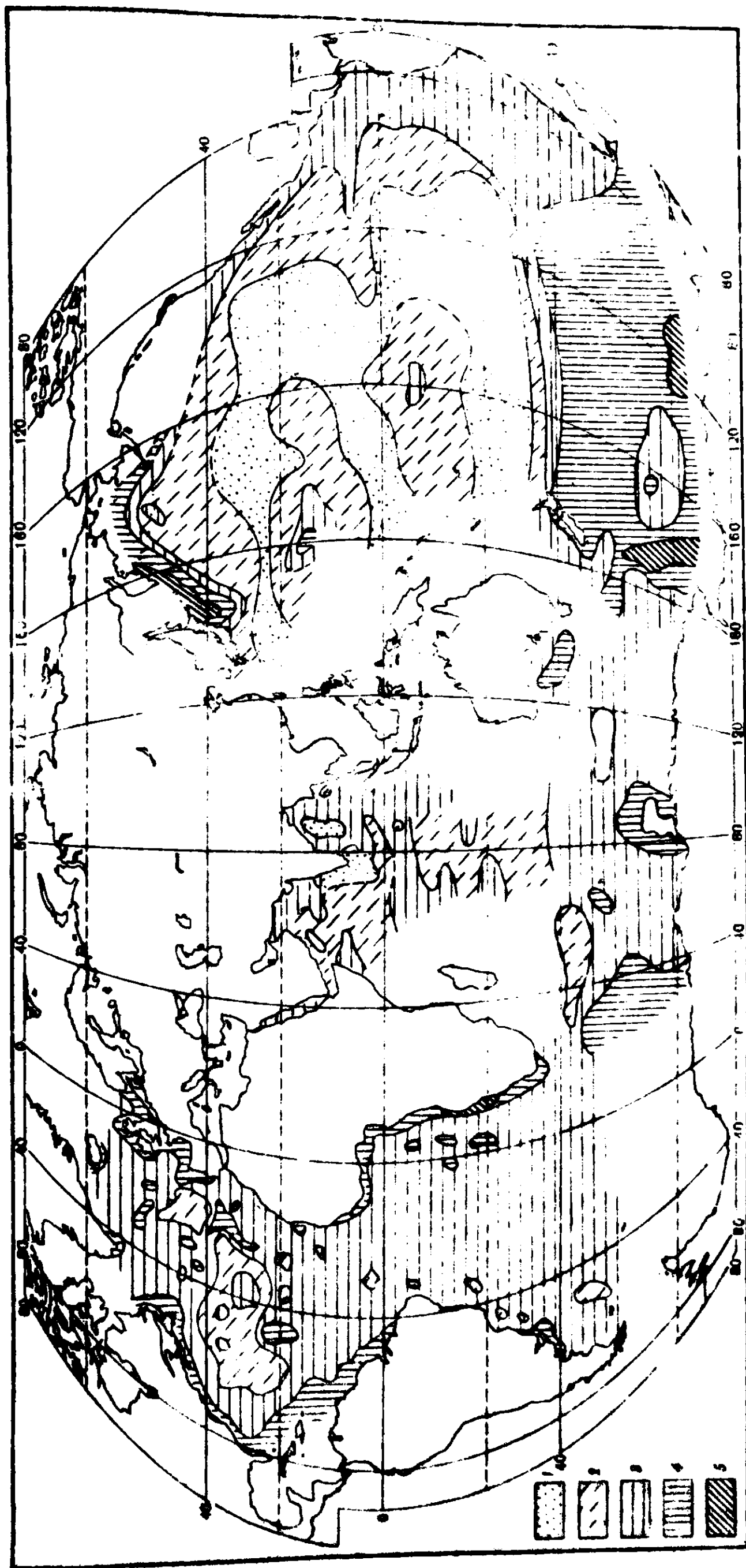


Рис. 10.1. Распределение взвеси в поверхностных водах Мирового океана по данным мембранной ультрафильтрации  
 Концентрация взвеси, мг/л: 1)  $< 0,25$ ; 2)  $0,25 - 0,5$ ; 3)  $0,5 - 1,0$ ; 4)  $1,0 - 2,0$ ; 5)  $> 2,0$

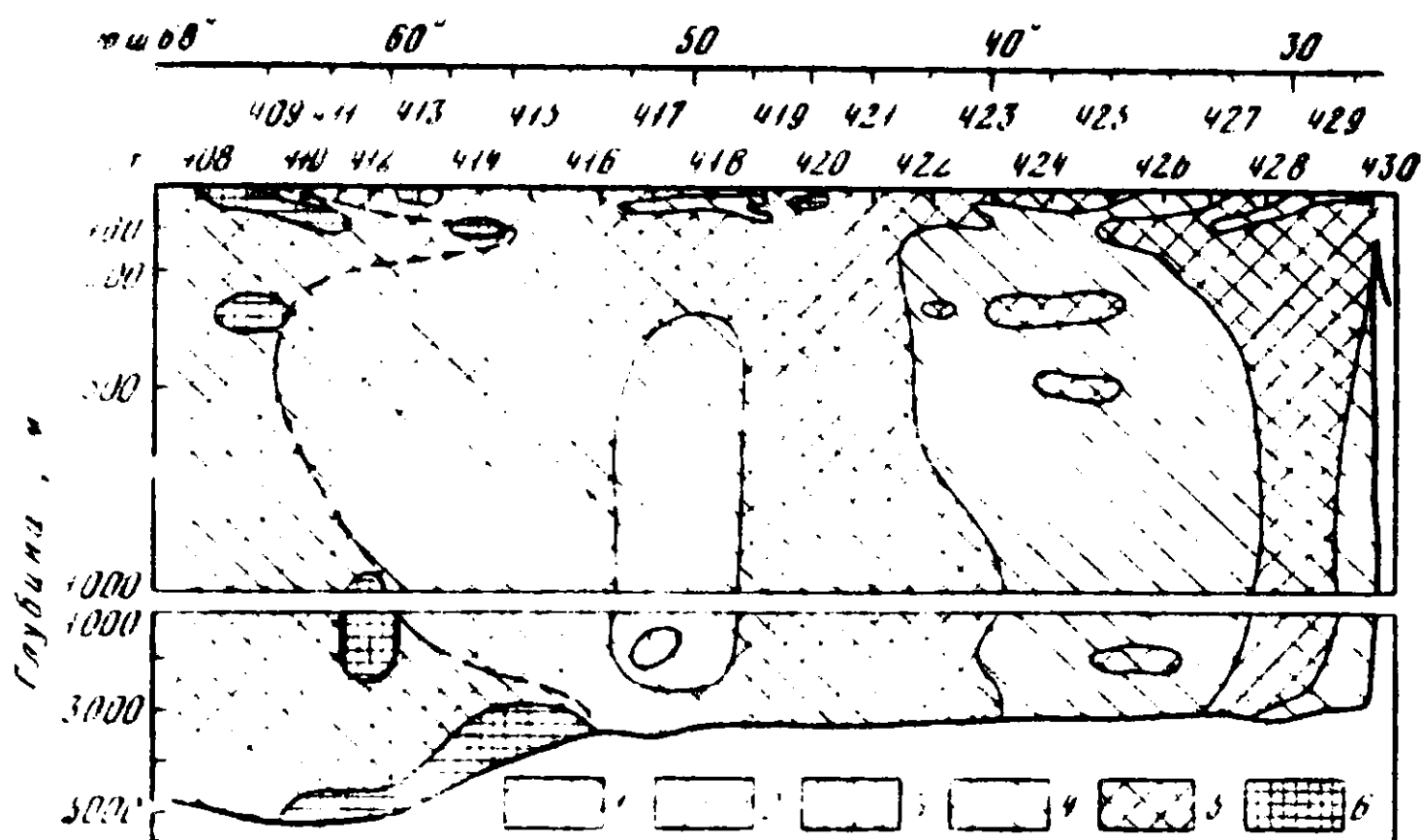


Рис. 10.2. Распределение взвеси на меридиональном разрезе через Тихий океан (Лисицын, Богданов, 1970)

Концентрация взвеси, мг/л: 1)  $< 0,1$ ; 2)  $0,1-0,25$ ; 3)  $0,25-0,5$ ; 4)  $0,5-1,0$ ; 5)  $1,0-2,5$ ; 6)  $> 2,5$

вую очередь биогенных (органического вещества, аморфного кремнезема, карбоната кальция). Чем больше глубина океана, тем содержание взвеси у дна при прочих равных условиях становится меньше.

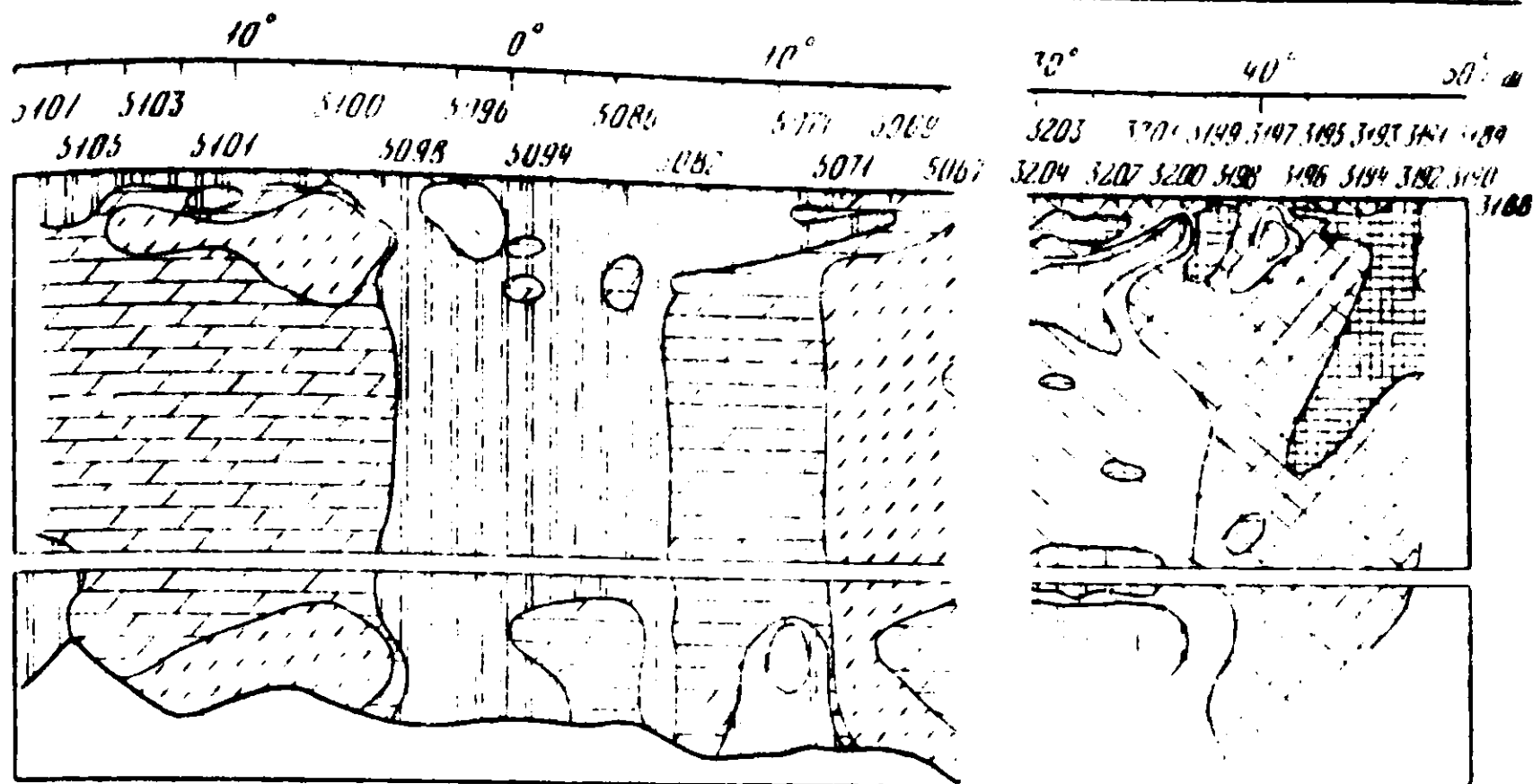
В придонных водах эта закономерность местами может быть нарушена. Тонкий осадочный материал часто не накапливается на поверхности подводных поднятий, а сносится в котловины, образуя шлейфы вод повышенной мутности. Существенное влияние на количественное распределение взвеси могут оказывать также придонные течения. В отдельных районах океана их скорости достигают таких величин, что осадочный материал не только не осаждается на дно, а происходит размыв уже сформированных осадков — придонные воды резко обогащаются взвесью.

Сочетание трех типов зональности (циркумконтинентальной, широтной и вертикальной) определяет закономерности количественного распределения взвеси в океане. Следует отметить, что концентрация взвеси в каждом конкретном районе испытывает сезонные и многолетние колебания, причем максимальных значений они достигают в гумидных районах и минимальных — в аридных. Однако они не нарушают общей картины распределения.

### 10.3. ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКИЙ СОСТАВ ВЗВЕСИ

Одной из важнейших характеристик, обуславливающих динамику геохимических процессов в океане, является гракулометрия, или дисперсность взвеси. Ею определяется способность взвеси взаимодействовать с растворенными химическими компонентами (в частности, процессы сорбции). От размера частиц зависит скорость их оседания и, следовательно, продолжительность пребывания в водной толще. По отношению ко многим частицам взвеси морская вода является «агрессивной» средой. В связи с этим частицы либо могут достигать дна, переводя «захваченные» из воды элементы в донные осадки, либо они полностью растворяются, «разгружая» при этом все химические элементы в морскую воду.

В поверхностных водах Мирового океана почти повсеместно резко преобладают частицы иллитовой размерности (Лисицын, 1961; Гордеев, 1968;



Лисицын, Богданов, 1970; Лисицын и др., 1975). Содержание алевритовой и песчаной фракций, составляющих единицы и первые десятки процентов, минимально в аридных зонах океана и несколько увеличивается в высокопродуктивных районах за счет биогенных компонентов взвеси и в непосредственной близости к берегу.

Для исследования гранулометрического состава взвешенных частиц восточной части тропической зоны Тихого океана применялся комбинированный метод, включающий оптическую микроскопию проб (частицы крупнее 1 мкм) и «обращение» данных о рассеянии света морской водой (частицы мельче 1 мкм) (Богданов, Копелевич, 1974). Одновременное использование двух методов позволило получить информацию о гранулометрическом составе в широком диапазоне — от менее 0,25 до более 50 мкм. Общей чертой гранулометрического состава является закономерное увеличение количества частиц с уменьшением размера последних (рис. 10.3).

Используя эти данные, можно подсчитать, в какой размерной группе частиц сосредоточена основная масса взвешенного в воде материала. К сожалению, мы пока мало знаем о минеральном составе частиц, поэтому ограничимся определением их суммарных объемов. При этих расчетах делается допущение, что все частицы имеют шарообразную форму. То, что полученные при этом результаты близки к истинным, подтверждают следующие расчеты. Если принять среднюю плотность частиц равной  $1,5 \text{ г/см}^3$ , то общее содержание взвеси, определенное исходя из суммарных объемов, будет равно  $0,15 \text{ мг/л}$ . В результате непосредственных определений концентраций взвеси в данном районе получены значения от менее 0,1 до  $0,7 \text{ мг/л}$ , в среднем  $0,2 \text{ мг/л}$ .

Распределение суммарных объемов по гранулометрическому спектру отличается от распределения количества частиц. Выделяются два максимума: один — в пределах фракции 0,5—1 мкм, второй — 25—50 мкм. Это обусловлено тем, что основная масса взвешенного вещества состоит из двух компонентов (терригенного и биогенного), каждый из которых в силу физико-химических и биологических причин имеет одному ему свойственный гранулометрический состав.

Вынесенный в океан терригенный материал теряет наиболее грубую часть в прибрежном районе. В процессе перемещения минеральных частиц во взвеси происходит механическая дифференциация. В открытые части океана поступают только самые тонкие минеральные частицы. При просмотре пре-

паратов взвеси под микроскопом отмечается, что находки терригенных частиц размером более 1 мм единичны, в основном терригенный материал взвеси имеет размерность менее 1 мм. Видимо, существует и нижний размерный предел терригенных частиц, ниже которого обломочные и глинистые частицы становятся неустойчивыми в океанской воде.

Крупность основной массы биогенных частиц более 1 мм. Для частиц органического детрита характерны размеры 1—20 мм (Богданов, Лисицын, 1968; Богданов и др., 1971). Размеры кремнистых и карбонатных скелетных остатков планктонных организмов колеблются от 1 до более 50 мм. Биогенные частицы менее 1 мм также могут существовать в океане, однако

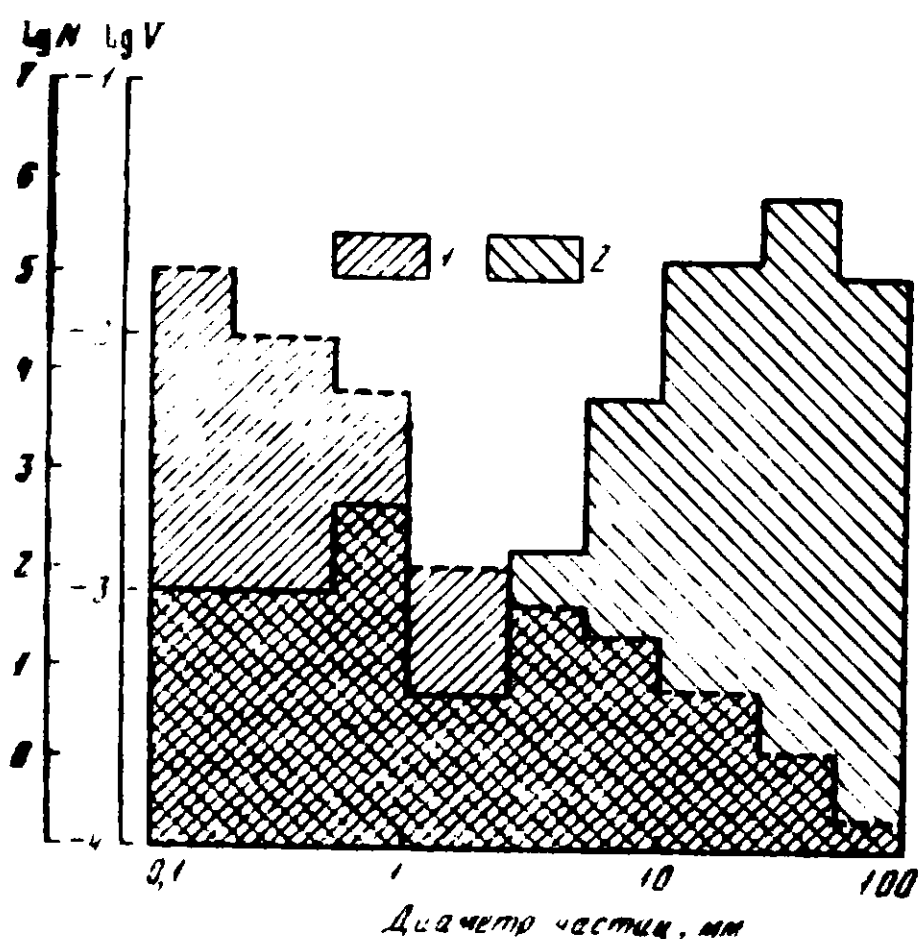


Рис. 10.3. Гистограмма гранулометрического состава взвеси

- 1 — численные концентрации взвешенных частиц ( $N$ , тыс. шт./л);  
2 — суммарные объемы взвешенных частиц ( $V$ , мм<sup>3</sup>/л)

в небольших количествах. Все биогенные частицы очень нестойки в океанской воде, а с уменьшением их размера резко увеличивается поверхность взаимодействия с окружающей средой и уменьшается степень их сохранности.

Максимумы на гистограммах распределения суммарных объемов частиц по размерам имеют, таким образом, генетический смысл: первый максимум (0,5—1 мм) — «терригенный», второй (25—50 мм) — «биогенный». В поверхностных горизонтах, особенно в пределах высокопродуктивных юв. резко увеличивается биогенный максимум, взвесь становится более грубой, а в глубинных водах в результате растворения взвеси биогенный максимум уменьшается. Терригенный максимум остается практически неизменным по всей толще океанской воды. Он увеличивается и несколько сдвигается в сторону более крупных размеров только при приближении к побережью.

Что касается вклада в гранулометрический состав взвешенных частиц коллоидов, то здесь можно лишь сделать некоторые предположения.

Возможно ли вообще формирование истинных коллоидов элементов, присутствующих в океанской воде в чрезвычайно малых концентрациях? Не являются ли они псевдоколлоидами, т. е. образованиями, возникающими в результате адсорбционного захвата элементов посторонними тонкодисперсными взвесями? Различать истинные коллоиды и псевдоколлоиды бывает очень сложно, ибо их поведение во многом сходно. Выход из этого положения был предложен И. Е. Стариком (1957, 1959). Им было предложено исследовать одновременно в широком диапазоне величин pH процессы кол-

Таблица 10.1. Удельная поверхность взвеси и донных осадков

Объект исследования	Район	Тип осадка	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	Авторы
Взвесь	Тихий океан, НИС «Витязь» ст. 5992, горизонты, м	—	157,48 120,3 85,11 59,82	Богданов, Лисицын, 1968
	ст. 6018 горизонты, м	—	96,62 190,17 142,86	То же
Донный осадок	Тихий океан	Красная глубоководная глина	64,2	Громов, Спицын, 1975
		Карбонатный ил	20,0	То же
		Диатомово-радиоляриевый ил	79,0	•
		Металлоносный осадок, бескарбонатный	108,0	•
	Индийский океан	Терригенный глинистый ил	13,5—17,5	Спицын и др., 1972
		Радиоляриевый мелко-алевритовый ил	32,5	То же
		Карбонатный, глинистый ил	11,2	•
		Карбонатный песок	0,6	•

лоидообразования и изменение сорбционных свойств. Сопоставляя результаты, можно дать достаточно уверенно ответ, являются ли новообразования элемента истинными коллоидами или псевдоколлоидами. В результате экспериментов (Громов, Спицын, 1975) было показано, что в океане активно протекают процессы коллоидообразования многих слаборастворимых химических соединений. Основная масса их находится в океанских водах в ничтожных концентрациях. Исключение составляет гидроокись железа. Эксперименты с радиоактивным изотопом железа показали (Берновская и др., 1971), что при выпадении из раствора гидроокись железа образует частицы размером около 3 мкм.

Преобладание, как показано выше, тонкодисперсного материала делает взвесь прекрасным адсорбентом. С уменьшением размера частиц сильно увеличивается «активная» площадь их поверхности, а следовательно, и потенциальная возможность частиц сорбировать химические элементы из морской воды. В таблице 10.1 приведены данные по удельной поверхности материала взвеси и океанских донных осадков. Как видно из таблицы, в большинстве случаев взвесь обладает удельной поверхностью, значительно большей, нежели донные осадки. Это связано с тем, что в гранулометрическом составе взвеси преобладает более тонкий материал, нежели в донных осадках.

Ранее было показано (Лисицын, 1961), что под 1 м<sup>2</sup> поверхности океана находится 2000—9000 г взвеси с поверхностью до 40 тыс. м<sup>2</sup>.

В морской взвеси можно выделить несколько типов основных сорбентов: 1) живые планктонные организмы; 2) глинистые и другие тонкодисперсные минералы, поступающие с суши; 3) неорганические коллоиды; 4) кремнистый детрит, скелеты радиолярий, диатомей, силико-флагеллят и их обломки; 5) карбонатный детрит (скелеты планктонных фораминифер, кокколитофорид и их обломки); 6) органический детрит.

Данные сорбенты очень неоднородны по устойчивости в океанской воде: от практически нерастворимых неорганических компонентов до активно минерализующегося и растворяющегося органического детрита. Поэтому их роль в извлечении из океанской воды и захоронении в донных осадках химических элементов определяется не только сродством и емкостью сорбента, но и длительностью пребывания в столбе воды при седиментогенезе. Успеет ли частица дойти до дна и передать входящие в нее химические элементы донному осадку или частицы растворяются еще в толще воды и обеспечивают только перераспределение элементов — это зависит от соотношения скоростей растворения и седиментации частиц.

Площадь поверхности разных компонентов взвеси в океане различается в пределах четырех порядков (табл. 10.2).

Таблица 10.2. Поверхность различных компонентов взвеси в столбе воды с площадью основания 1 м<sup>2</sup> (по Зенкевичу),

Компонент взвеси	Столб воды, м	Площадь поверхности, м <sup>2</sup>	Компонент взвеси	Столб воды, м	Площадь поверхности, м <sup>2</sup>
Сестон	0—1000	10 000—40 000	Фитопланктон	0—100	0,5—5,0 (до 31)
Бактерии	0—9000	400—500	Зоопланктон	0—4000	0,8—1,1

Из таблицы следует, что, во-первых, потенциальная возможность участия взвеси в сорбционных процессах огромна, а во-вторых, что основную роль играет сестон, включающий как неорганическую взвесь, так и биогенный детрит.

#### 10.4. ВЛИЯНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НА ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ВЗВЕСИ

Химический состав взвеси, исходного осадочного материала, из которого формируются океанские осадки, существенно отличается от состава последних (табл. 10.3). Из пороодообразующих компонентов можно выделить те, которые связаны с абигенной частью ( $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ , частично  $SiO_2$ ), и те, которые в океане формируются в результате биологических процессов ( $SiO_2$  (аморфн.),  $CaCO_3$ ,  $C_{орг}$ ). Если первые присутствуют во взвеси в значительно меньших количествах, нежели в донных осадках, то содержание биогенных компонентов либо близко, либо взвесь обогащена ими по сравнению с донными осадками.

Эти сопоставления свидетельствуют о том, что в океане осадочный материал переживает сложную геохимическую историю, связанную с включением его в биологические преобразования.

Многие химические элементы являются необходимыми для нормальной жизнедеятельности планктонных организмов. Последние извлекают их из морской воды, переводя в скелетные образования или органические ткани. В результате этих процессов океанская взвесь резко обогащается биогенными элементами, одновременно разбавляя терригенную часть взвеси. Очевидно,



Таблица 10.3. Сравнение химического состава океанской взвеси и донных осадков (% от сухого вещества)

Компонент	Взвесь	Донные осадки				Континент **
		карбонат-ные *	кремне-вые *	глини-стые **	среднее **	
SiO <sub>2</sub>	9,1 *1	24,23	67,36	53,93	42,08	51,93
TiO <sub>2</sub>	0,03	0,25	0,59	0,96	0,57	0,67
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,4 *1	6,60	11,33	11,33	10,11	11,3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,2 *1	3,14	4,93	9,02	5,42	5,5
MnO	0,03 1*	0,31	0,19	0,78	0,37	0,09
Na <sub>2</sub> O	5,7	0,75	1,64	1,27	2,45	1,75
K <sub>2</sub> O	4,4	1,40	2,15	3,65	1,60	2,16
Основные биогенные компоненты						
SiO <sub>2</sub> (аморфн.)	3,5	—	—	—	—	—
CaCO <sub>3</sub>	8,9	56,73	1,52	0,39	24,87	—
C <sub>орг</sub>	34,6	0,3	0,26	0,13	0,27	—

\* А. П. Лисицын, В. В. Гордеев, 1974.

\*\* С. Н. Эч-Векля, Д. К. Райли, 1966 (FeO пересчитана на Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

\*\*\* А. П. Лисицын, 1978.

Таблица 10.4. Средние величины отношения содержания окислов к Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в литосфере, океанской взвеси и донных осадках

Объект исследования	SiO <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Континент	4,6	0,06	0,49	0,01	0,15	0,2
Океанская взвесь	6,5	0,02	0,9	0,02	4,0	3,1
Донные осадки	4,2	0,06	0,54	0,04	0,24	0,2

показательны в этом смысле величины отношения содержания различных окислов к Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — индикатору терригенного осадочного материала (табл. 10.4). Выделяется ряд компонентов, которые по сравнению с донными осадками обогащают взвешенный осадочный материал относительно Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O). Для других окислов (TiO<sub>2</sub>, MnO) величина отношения к Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в общем меняется незначительно.

Можно сопоставить величину ежегодного продуцирования биогенного осадочного материала с поставкой абиогенного вещества (табл. 10.5). Как видно из табл. 10.5, 81% из всего осадочного материала, ежегодно питающего Мировой океан, приходится на биогенные компоненты, главным образом на органическое вещество. Однако если основная масса абиогенной взвеси проходит транзитом через водную толщу и захороняется на океанском дне, то на биогенных компонентов осадочного материала в осадки поступает органического вещества десятые и сотые доли процента от общей продукции (Богданов и др., 1971), биогенного кремнезема — 1—10% (Лисицын и др., 1966). Основная же часть биогенной взвеси (и взвеси вообще) растворяется, минерализуется и вновь включается в биологический круговорот.

Таким образом, ежегодно поставляемое взвешенное вещество состоит примерно на 20% из «транзитной» части, роль которой в геохимии океана

Таблица 10.5. Питание океана осадочным материалом (по А. П. Лисицыну, 1974)

Тип осадочного материала	Поставка, млрд. т/год	Доля от общей поставки, %
Терригенный обломочный и глинистый	22,6	17
Вулканогенный	2—3	2
Космогенный	0,01—0,08	—
Биогенный (сухой)	110 *	81
в том числе		
карбонатный	1,36	1
кремнистый	0,46	0,3
Итого	134,6—135,7	

\* По В. Г. Богорову (1974).

ограничивается адсорбцией определенного количества растворенных и коллоидных веществ и исключением их из круговорота в результате захоронения в донных осадках. Примерно 80% составляет лабильный, преимущественно биогенный материал, имеющий огромное значение в поведении химических элементов в океане. Он обеспечивает концентрирование большого количества элементов и соединений и биологический транспорт их из поверхностных слоев в океанские глубины. При растворении и минерализации этой взвеси значительная часть химических элементов вновь возвращается в океанскую воду.

## МИКРОЭЛЕМЕНТЫ

К микроэлементам в океанской воде относят химические элементы, содержание которых не превышает 1 мг/л. Несмотря на большое число микроэлементов (более 60), их общее содержание не превышает 0,1 % по массе от всего количества солей, растворенных в океанской воде.

Серьезные трудности, связанные как с получением и хранением без изменения проб океанской воды, так и с отсутствием простых и надежных методов, пригодных для немедленного анализа пробы на борту судна, приводили к тому, что подавляющее большинство микроэлементов оставалось практически неизученным. До сих пор отсутствуют данные о содержании в океанской воде таких элементов, как Rh, Te, Pd, Hf, Os, Ir, Pt, Po, At, Ac. Первые определения некоторых микроэлементов, выполненные в конце прошлого и начале нынешнего века, из-за ошибок методического порядка оказались завышенными в сотни и тысячи раз<sup>1</sup>.

Современный интерес к микроэлементам и быстрый рост знаний о них объясняются важной их ролью в различных геохимических, геологических и биологических процессах в океане. Особое внимание в последнее время стали уделять исследованиям химического состава океанских взвесей, представляющих собой, как известно, начальную стадию формирования донных осадков.

Геохимическая история элементов во взвешенной и в растворенной формах в водах настолько различна, что в настоящее время данные об их содержании (валовом) без разделения на формы уже недостаточны. Малая изученность содержания и форм существования рассеянных элементов в океанских водах пока остается существенным пробелом в геохимии океанов.

Микроэлементы оказывают большое влияние на фотосинтез, участвуют в метаболизме растений и животных. Некоторые микроэлементы могут служить индикаторами тех или иных процессов, протекающих в океане. Например, алюминий и титан используются как геохимические индикаторы распространения взвешенного терригенного и вулканогенного вещества в водной толще. Они позволяют выявить источники и проследить пути его поступления в моря и океаны. Отдельные микроэлементы являются достаточно консервативными и могут использоваться в гидрологии для выяснения природы океанских вод и генезиса водных масс.

Знание концентраций микроэлементов в морских и океанских водах необходимо также для решения важных практических вопросов, таких, как поиск и использование морских минеральных ресурсов, установление мер контроля против загрязнения вод тяжелыми металлами и т. д.

В настоящей главе рассмотрены и обобщены последние достижения в изучении микроэлементов в океанской воде и взвеси. Используются по существу все наиболее крупные работы советских и зарубежных ученых. Однако главным материалом для работы явились оригинальные опубликованные и пе-

<sup>1</sup> О методах определения микроэлементов и предотвращения ошибок при отборе проб см.: В. Я. Гордеев 1978. Определение микроэлементов в морской воде и взвеси. — В кн.: Методы гидрохимических исследований океана. М.: «Наука». — Прим. ред.

опубликованные данные, полученные в Отделе физико-геологических исследований Института океанологии АН СССР за последние 25 лет. Большая часть данных о содержании микроэлементов во взвеси, рассматриваемых в настоящей главе, получена атомно-абсорбционным и нейтронно-активационными методами. Анализ взвеси на фильтрах методом атомной абсорбции при типичных для океанских вод концентрациях Fe, Cu, Zn дает ошибку около 10%, методом нейтронной активации Fe, Co, Sc, Zn — 15%, Cr — 20% (Гордеев, Петраш, 1973).

### 11.1. СРЕДНЕЕ СОДЕРЖАНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ОКЕАНСКОЙ ВОДЕ И ВЗВЕСИ

Средние концентрации микроэлементов в океанской воде и взвеси по уровню знаний на 1976 г. приводятся в табл. 11.1. Они основаны на критическом обзоре сводок подобного рода — это в первую очередь работы А. П. Виноградова (1967), К. К. Турекьяна (Turekian, 1969), Э. Д. Гольдберга (Goldberg, 1963, 1965, 1972) и др., а также на данных многочисленных исследований, опубликованных в различных периодических изданиях, и на оригинальных собственных опубликованных и неопубликованных результатах. Учитывались только те пробы взвеси, которые были получены вдали от побережий, а пробы из заливов и прибрежных районов в расчет не принимались, так как они существенно зависят от местных факторов. Надежность приводимых средних значений по взвеси зависит от степени ее изученности и потому весьма различна для разных элементов. Если для железа количество определений превышает 2000, меди — более 1000, кремния, алюминия, марганца — около 700, то, например, для молибдена и олова — это единичные определения. Надежность средних значений зависит не только от количества фактических данных, но также и от применявшихся методов получения, подготовки, анализа образцов, районов и глубины отбора и других факторов. Элементы в табл. 11.1 расположены в соответствии с их положением в периодической системе элементов Д. И. Менделеева.

#### 11.1.1. Щелочные элементы (Li, Rb, Cs)

Относительно концентраций растворенных Li, Rb и Cs в океанской воде существенных разногласий у разных авторов нет, можно считать, что они достаточно хорошо установлены (180 мкг/л Li и 120 мкг/л Rb) (Морозов, 1968а). Что касается взвеси, то имеются только данные Н. П. Морозова (1968б), который определил содержание Li, Rb и Cs в 32 пробах сепарационной взвеси из поверхностных вод Тихого и Индийского океанов, собранных в экспедициях Института океанологии АН СССР (ИОАН). По его данным, содержание Li колеблется в пределах  $(1,2 \div 5,2) \cdot 10^{-3}\%$ , в среднем  $1,7 \cdot 10^{-3}\%$  (0,0024—0,01 мкг/л, в среднем 0,0034 мкг/л), Rb —  $(3,1 \div 14,8) \cdot 10^{-3}\%$ , в среднем  $5,4 \cdot 10^{-3}\%$  (0,006—0,03 мкг/л, в среднем 0,01 мкг/л), Cs — от следов до  $4 \cdot 10^{-4}\%$ , в среднем  $2 \cdot 10^{-4}\%$  (до 0,0008 мкг/л, в среднем 0,0004 мкг/л).

#### 11.1.2. Щелочноземельные элементы

Барий неоднократно определялся в океанских водах. Средние его концентрации, по разным авторам, колеблются от 10 до 30 мкг/л. Поверхностные воды Атлантического и Тихого океанов беднее барием, чем глубинные воды. По данным К. Вольгемюта и В. С. Брокера (Wolgemuth, Broecker, 1970), в поверхностных водах Атлантики содержится в среднем 8,5 мкг/л, Тихого океана 9,5 мкг/л, в глубинных водах соответственно 11,0 и 28,0 мкг/л бария. С учетом объемов океанов получаем среднюю концентрацию растворенного

бария в океанских водах  $18,0 \text{ мкг/л}$ . Во взвеси барий определялся Н. В. Катаргиним (1978) и Е. Г. Гурвичем (1977). Первым методом нейтронной активации нашел в 104 пробах фильтрационной взвеси из поверхностных и глубинных вод Тихого океана (центральные и восточные районы)  $0,01—0,24$  (в среднем  $0,07$ )  $\text{мкг/л}$ , или  $(0,5 \div 10,0) \cdot 10^{-2}\%$  (в среднем  $2,2 \cdot 10^{-2}\%$ ) Ba на сухую взвесь. Вторым тем же методом обнаружил в 31 пробе сепарационной (поверхностной) взвеси из тех же районов океана в среднем  $1,3 \cdot 10^{-2}\%$  Ba. Практически столько же Ba ( $1,26 \cdot 10^{-2}\%$ ) определили методом эмиссионной спектроскопии в поверхностной (также сепарационной) взвеси из вод Атлантического и Индийского океанов и Китайского моря Р. Честер и Дж. Стонер (Chester, Stoner, 1975).

### 11.1.3. Алюминий

Средняя концентрация растворенного алюминия, основанная на ранних определениях, равнялась  $10 \text{ мкг/л}$  (Виноградов, 1967; Goldberg, 1963, 1965; и др.). Эта величина, очевидно, завышена из-за неполного отделения истинно растворенного Al от тонкой алюмосиликатной взвеси и выщелачивания Al из стеклинной посуды при анализе. В. М. Сакетт и

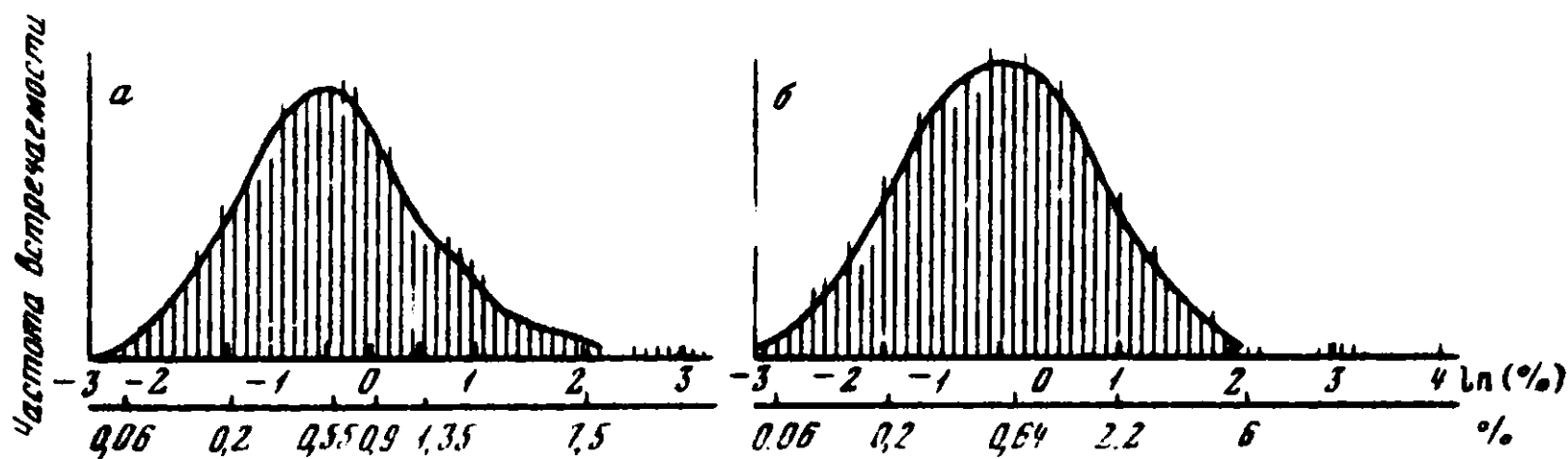


Рис. 11.1. Гистограммы распределения (в %) алюминия (а) и железа (б) в океанских взвесях

Г. Аррениус (Sackett, Arrhenius, 1962) проанализировали воды северо-западной части Тихого океана и моря Уэдделла после тщательного отделения взвесей и получили в растворе в среднем около  $1 \text{ мкг/л}$  Al. Во взвеси они нашли  $1—120 \text{ мкг/л}$  Al. Дж. Альбертс и др. (Alberts et al., 1976) определили в 15 пробах вод из северо-западной Атлантики с глубин от 300 до 1200 м  $0,30—4,26 \text{ мкг/л}$  Al<sub>раств.</sub> Таким образом, средняя концентрация растворенного алюминия в океане близка  $1 \text{ мкг/л}$ .

Нами (Гордеев, 1974; Лисицын, Гордеев, 1974) Al определен более чем в 700 пробах фильтрационной и 100 пробах сепарационной взвеси из поверхностных и глубинных вод Тихого и Индийского океанов. В. Н. Лукашиным (1974) — в поверхностной фильтрационной взвеси Индийского океана. Е. М. Емельяновым (1977) — Атлантического океана. Оказалось, что распределение Al во взвеси подчиняется логарифмически нормальному закону (рис. 11.1), среднее содержание Al<sub>взв.</sub>  $1,1 \text{ мкг/л}$  и  $0,55\%$  на сухое вещество.

### 11.1.4. Кремний

Строго говоря, кремний не является микроэлементом в океанской воде. Однако он рассматривается здесь в связи с его важной ролью в океанской взвеси. Средняя концентрация растворенного кремния в океанской воде достаточно надежно установлена —  $2,130 \text{ мкг/л}$  (Бруевич, Иваненков, 1971).

Таблица 11.1. Средние концентрации микроэлементов в океанских и речных водах и ввесях

Элемент	растворенная форма				высшая форма			Океанские воды				Речные воды				Осадочные породы концентрация, 10 <sup>-4</sup> %																																																																																																																																																																																																																																																																	
	именечная форма элементов	средняя концент. раств., мкг/л	абсолютное со- дер., м	время пребы- вия в осадочной форме, год	средняя концентрация		абсолютное со- дер., м	форма в осадке, м	форма в осадке, %	средняя концентра- ция в осадке, м/л	общая концентра- ция (взвесь + раст- вор), мкг/л	ископаемое содер- жание в осадке, м	форма в осадке, %	средняя концентра- ция в осадке, м/л	форма в осадке, %		общая концентра- ция (взвесь + раст- вор), мкг/л	форма в осадке, %	средняя концентра- ция в осадке, м/л	форма в осадке, %	общая концентра- ция (взвесь + раст- вор), мкг/л	форма в осадке, %	средняя концентра- ция в осадке, м/л	форма в осадке, %	общая концентра- ция (взвесь + раст- вор), мкг/л	форма в осадке, %	средняя концентра- ция в осадке, м/л	форма в осадке, %	общая концентра- ция (взвесь + раст- вор), мкг/л	форма в осадке, %	средняя концентра- ция в осадке, м/л	форма в осадке, %	общая концентра- ция (взвесь + раст- вор), мкг/л	форма в осадке, %	средняя концентра- ция в осадке, м/л	форма в осадке, %	общая концентра- ция (взвесь + раст- вор), мкг/л	форма в осадке, %	средняя концентра- ция в осадке, м/л	форма в осадке, %	общая концентра- ция (взвесь + раст- вор), мкг/л	форма в осадке, %	средняя концентра- ция в осадке, м/л	форма в осадке, %	общая концентра- ция (взвесь + раст- вор), мкг/л	форма в осадке, %	средняя концентра- ция в осадке, м/л	форма в осадке, %	общая концентра- ция (взвесь + раст- вор), мкг/л	форма в осадке, %	средняя концентра- ция в осадке, м/л	форма в осадке, %	общая концентра- ция (взвесь + раст- вор), мкг/л	форма в осадке, %	средняя концентра- ция в осадке, м/л	форма в осадке, %	общая концентра- ция (взвесь + раст- вор), мкг/л	форма в осадке, %	средняя концентра- ция в осадке, м/л	форма в осадке, %	общая концентра- ция (взвесь + раст- вор), мкг/л	форма в осадке, %	средняя концентра- ция в осадке, м/л	форма в осадке, %	общая концентра- ция (взвесь + раст- вор), мкг/л	форма в осадке, %	средняя концентра- ция в осадке, м/л	форма в осадке, %	общая концентра- ция (взвесь + раст- вор), мкг/л	форма в осадке, %	средняя концентра- ция в осадке, м/л	форма в осадке, %	общая концентра- ция (взвесь + раст- вор), мкг/л	форма в осадке, %	средняя концентра- ция в осадке, м/л	форма в осадке, %	общая концентра- ция (взвесь + раст- вор), мкг/л	форма в осадке, %	средняя концентра- ция в осадке, м/л	форма в осадке, %	общая концентра- ция (взвесь + раст- вор), мкг/л	форма в осадке, %	средняя концентра- ция в осадке, м/л	форма в осадке, %	общая концентра- ция (взвесь + раст- вор), мкг/л	форма в осадке, %	средняя концентра- ция в осадке, м/л	форма в осадке, %	общая концентра- ция (взвесь + раст- вор), мкг/л	форма в осадке, %	средняя концентра- ция в осадке, м/л	форма в осадке, %	общая концентра- ция (взвесь + раст- вор), мкг/л	форма в осадке, %	средняя концентра- ция в осадке, м/л	форма в осадке, %	общая концентра- ция (взвесь + раст- вор), мкг/л	форма в осадке, %	средняя концентра- ция в осадке, м/л	форма в осадке, %	общая концентра- ция (взвесь + раст- вор), мкг/л	форма в осадке, %	средняя концентра- ция в осадке, м/л	форма в осадке, %	общая концентра- ция (взвесь + раст- вор), мкг/л	форма в осадке, %	средняя концентра- ция в осадке, м/л	форма в осадке, %	общая концентра- ция (взвесь + раст- вор), мкг/л	форма в осадке, %	средняя концентра- ция в осадке, м/л	форма в осадке, %	общая концентра- ция (взвесь + раст- вор), мкг/л	форма в осадке, %	средняя концентра- ция в осадке, м/л	форма в осадке, %	общая концентра- ция (взвесь + раст- вор), мкг/л	форма в осадке, %	средняя концентра- ция в осадке, м/л	форма в осадке, %	общая концентра- ция (взвесь + раст- вор), мкг/л	форма в осадке, %	средняя концентра- ция в осадке, м/л	форма в осадке, %	общая концентра- ция (взвесь + раст- вор), мкг/л	форма в осадке, %	средняя концентра- ция в осадке, м/л	форма в осадке, %	общая концентра- ция (взвесь + раст- вор), мкг/л	форма в осадке, %	средняя концентра- ция в осадке, м/л	форма в осадке, %	общая концентра- ция (взвесь + раст- вор), мкг/л	форма в осадке, %	средняя концентра- ция в осадке, м/л	форма в осадке, %	общая концентра- ция (взвесь + раст- вор), мкг/л	форма в осадке, %	средняя концентра- ция в осадке, м/л	форма в осадке, %	общая концентра- ция (взвесь + раст- вор), мкг/л	форма в осадке, %	средняя концентра- ция в осадке, м/л	форма в осадке, %	общая концентра- ция (взвесь + раст- вор), мкг/л	форма в осадке, %	средняя концентра- ция в осадке, м/л	форма в осадке, %	общая концентра- ция (взвесь + раст- вор), мкг/л	форма в осадке, %	средняя концентра- ция в осадке, м/л	форма в осадке, %	общая концентра- ция (взвесь + раст- вор), мкг/л	форма в осадке, %	средняя концентра- ция в осадке, м/л	форма в осадке, %	общая концентра- ция (взвесь + раст- вор), мкг/л	форма в осадке, %	средняя концентра- ция в осадке, м/л	форма в осадке, %	общая концентра- ция (взвесь + раст- вор), мкг/л	форма в осадке, %	средняя концентра- ция в осадке, м/л	форма в осадке, %	общая концентра- ция (взвесь + раст- вор), мкг/л	форма в осадке, %	средняя концентра- ция в осадке, м/л	форма в осадке, %	общая концентра- ция (взвесь + раст- вор), мкг/л	форма в осадке, %	средняя концентра- ция в осадке, м/л	форма в осадке, %	общая концентра- ция (взвесь + раст- вор), мкг/л	форма в осадке, %	средняя концентра- ция в осадке, м/л	форма в осадке, %	общая концентра- ция (взвесь + раст- вор), мкг/л	форма в осадке, %	средняя концентра- ция в осадке, м/л	форма в осадке, %	общая концентра- ция (взвесь + раст- вор), мкг/л	форма в осадке, %	средняя концентра- ция в осадке, м/л	форма в осадке, %	общая концентра- ция (взвесь + раст- вор), мкг/л	форма в осадке, %	средняя концентра- ция в осадке, м/л	форма в осадке, %	общая концентра- ция (взвесь + раст- вор), мкг/л	форма в осадке, %	средняя концентра- ция в осадке, м/л	форма в осадке, %	общая концентра- ция (взвесь + раст- вор), мкг/л	форма в осадке, %	средняя концентра- ция в осадке, м/л	форма в осадке, %	общая концентра- ция (взвесь + раст- вор), мкг/л	форма в осадке, %	средняя концентра- ция в осадке, м/л	форма в осадке, %	общая концентра- ция (взвесь + раст- вор), мкг/л	форма в осадке, %	средняя концентра- ция в осадке, м/л	форма в осадке, %	общая концентра- ция (взвесь + раст- вор), мкг/л	форма в осадке, %	средняя концентра- ция в осадке, м/л	форма в осадке, %	общая концентра- ция (взвесь + раст- вор), мкг/л	форма в осадке, %	средняя концентра- ция в осадке, м/л	форма в осадке, %	общая концентра- ция (взвесь + раст- вор), мкг/л	форма в осадке, %	средняя концентра- ция в осадке, м/л	форма в осадке, %	общая концентра- ция (взвесь + раст- вор), мкг/л	форма в осадке, %	средняя концентра- ция в осадке, м/л	форма в осадке, %	общая концентра- ция (взвесь + раст- вор), мкг/л	форма в осадке, %	средняя концентра- ция в осадке, м/л	форма в осадке, %	общая концентра- ция (взвесь + раст- вор), мкг/л	форма в осадке, %	средняя концентра- ция в осадке, м/л	форма в осадке, %	общая концентра- ция (взвесь + раст- вор), мкг/л	форма в осадке, %	средняя концентра- ция в осадке, м/л	форма в осадке, %	общая концентра- ция (взвесь + раст- вор), мкг/л	форма в осадке, %	средняя концентра- ция в осадке, м/л	форма в осадке, %	общая концентра- ция (взвесь + раст- вор), мкг/л	форма в осадке, %	средняя концентра- ция в осадке, м/л	форма в осадке, %	общая концентра- ция (взвесь + раст- вор), мкг/л	форма в осадке, %	средняя концентра- ция в осадке, м/л	форма в осадке, %	общая концентра- ция (взвесь + раст- вор), мкг/л	форма в осадке, %	средняя концентра- ция в осадке, м/л	форма в осадке, %	общая концентра- ция (взвесь + раст- вор), мкг/л	форма в осадке, %	средняя концентра- ция в осадке, м/л	форма в осадке, %	общая концентра- ция (взвесь + раст- вор), мкг/л	форма в осадке, %	средняя концентра- ция в осадке, м/л	форма в осадке, %	общая концентра- ция (взвесь + раст- вор), мкг/л	форма в осадке, %	средняя концентра- ция в осадке, м/л	форма в осадке, %	общая концентра- ция (взвесь + раст- вор), мкг/л	форма в осадке, %	средняя концентра- ция в осадке, м/л	форма в осадке, %	общая концентра- ция (взвесь + раст- вор), мкг/л	форма в осадке, %	средняя концентра- ция в осадке, м/л	форма в осадке, %	общая концентра- ция (взвесь + раст- вор), мкг/л	форма в осадке, %	средняя концентра- ция в осадке, м/л	форма в осадке, %	общая концентра- ция (взвесь + раст- вор), мкг/л

[illegible]

и К. Х. Веделю (Turekian, Wedel, 1951); в графе «Внешняя форма» даны средние значения; в тех случаях, когда имелись результаты, выраженные только в % или только в мг/л, процент соотносительно в мг/л или в % пролабодина для условий средней мутности окальных вод 0,2 мг/л.

Примечание. Оценку содержания  $\text{Ca}$ ,  $\text{P}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{B}$ ,  $\text{I}$  в речной воде сделали И. К. Туренкин (Тюлькин, 1979) и в осадочных породах континентов концентрации элементов приведены по А. П. Виноградову (1965), А. Хаскину и М. А. Гелу (Наскин, Гелу, 1962), А. К. Са,  $\text{Fe}$ ,  $\text{W}$ ,  $\text{Ri}$ ,  $\text{Ba}$  — по К. К. Туреньку

Э. Д. Гольдберг (Goldberg, 1906) о додолевных.

Э. Д. Гольдберг и др. (Goldberg et al., 1971):  
Ba, Sr, Pb, La, Th — Е. Г. Гурвич (1977). Сд —  
В. Н. Орешкин (1977). Y, Zr, Nb — однокла авто-  
ров.



Во взвеси кремний изучался А. П. Лисицыным и др. (1966) в Тихом и Индийском океанах (Лисицын, 1964), Н. Тойотой, С. Окабе (Toyota, Okabe, 1967) — в Тихом и антарктических водах Индийского океана, К. Копин-Монтегю, Ж. Копин-Монтегю (Copin-Montequet C., Copin-Montequet G., 1972) — в Атлантическом, В. В. Гордеевым (1974) и К. Кидо (Kido, 1974) — в Тихом океане. Обработка этих данных показала, что средняя концентрация валового кремния во взвеси в поверхностных и глубинных водах Мирового океана равна  $6,5 \text{ мкг/л}$  или в пересчете на сухое вещество взвеси  $3,0\%$ .

#### 11.1.5. Редкоземельные элементы и иттрий

Редкие земли и иттрий изучались в океанских водах Ю. А. Балашовым и Л. М. Хитровым (1961), Ю. А. Балашовым и А. П. Лисицыным (1968), Э. Д. Гольдбергом с соавторами (Goldberg et al., 1963), О. Т. Хогдалем с соавторами (Høgdahl et al., 1968).

Наиболее представительны данные О. Т. Хогдаля и др. (Høgdahl et al., 1968), которые определили растворенные редкоземельные элементы в 11 пробах глубинных вод из Северной Атлантики. Близки к ним данные Э. Д. Гольдберга и др. (Goldberg et al., 1963) для единичных проб тихоокеанской воды (у берегов Калифорнии). Более ранние анализы поверхностных вод Индийского океана давали существенно более высокие концентрации растворенных редкоземельных элементов (Балашов, Хитров, 1961).

Концентрация растворенного лантана, по Э. Д. Гольдбергу и др. (Goldberg et al., 1963),  $0,0029 \text{ мкг/л}$ , по О. Т. Хогдалю и др. (Høgdahl et al., 1968),  $0,0034 \text{ мкг/л}$ .

Н. В. Катаргиним (1978) выполнено 98 определений La в пробах фильтрационной взвеси из поверхностных и глубинных вод Тихого океана. Им было обнаружено в среднем около  $0,0002 \text{ мкг/л}$ , или  $2 \cdot 10^{-4}\%$  La. Близкие величины получены для сепарационной взвеси Е. Г. Гурвичем (1977) —  $(0,5 \div 7,0) \cdot 10^{-4}\%$ , в среднем  $2,1 \cdot 10^{-4}\%$ . В работе Д. Спенсера и др. (Spencer et al., 1972) приводятся данные о содержании La в черноморской взвеси — от  $0,0005$  до  $0,01424 \text{ мкг/л}$ .

Э. Д. Гольдберг и др. (Goldberg et al., 1963) и О. Т. Хогдаль и др. (Høgdahl et al., 1968) дают близкие значения растворенного церия:  $0,0012$ — $0,0013 \text{ мкг/л}$ . А. П. Виноградов (1967) обращает внимание на низкое содержание растворенного в воде церия. И. Х. Карпентер и В. Е. Грант (Carpenter, Grant, 1974) нашли в нефiltroванной воде недалеко от Бермудских островов  $0,004$ — $0,014 \text{ мкг/л}$  Се. Авторы отмечают по существу линейную зависимость Се в нефiltroванной воде от концентрации взвеси, т. е. основная масса Се в воде приходится на взвесь. Тот же вывод следует из данных работы Д. В. Хейса и др. (Hayes et al., 1964), авторы которой нашли  $0,026 \text{ мкг/л}$  Се во взвеси Мексиканского залива и столько же в нефiltroванной воде. Следует, однако, подчеркнуть, что эти данные получены для прибрежных вод и не могут характеризовать воды открытого океана. В поверхностной сепарационной взвеси из вод восточной части Тихого океана (34 пробы) Е. Г. Гурвичем (1977) было найдено в среднем  $6,8 \cdot 10^{-4} \text{ мкг/л}$ , или  $3,4 \cdot 10^{-4}\%$  на сухую взвесь Се при колебаниях от менее  $1 \cdot 10^{-4}$  до  $17 \cdot 10^{-4}\%$ .

Празеодим в океанских водах содержится  $6,4 \cdot 10^{-4} \text{ мкг/л}$ . Имеется лишь одно определение Pr в поверхностной взвеси Мексиканского залива (Hayes et al., 1964) —  $0,01 \text{ мкг/л}$ .

В океане растворено в среднем  $0,0025 \text{ мкг/л}$  неодима (Goldberg et al., 1963; Høgdahl et al., 1968). Данные о взвеси отсутствуют.

По данным Э. Д. Гольдберга и др. (Goldberg et al., 1963), концентрации растворенного самария  $4,2 \cdot 10^{-4} \text{ мкг/л}$ , по данным О. Т. Хогдаля и др. (Høgdahl et al., 1968) —  $4,5 \cdot 10^{-4} \text{ мкг/л}$ . В пробе поверхностной воды из Мекси-

канского залива найдено  $0,0091 \text{ мкг/л Sm}_{\text{взв}}$  и  $0,0021 \text{ мкг/л Sm}_{\text{раств}}$  (Hayes et al., 1964).

Концентрация растворенного европия  $1,14 \cdot 10^{-4} \text{ мкг/л}$  (Goldberg et al., 1963) и  $1,3 \cdot 10^{-4} \text{ мкг/л}$  (Høgdahl et al., 1968). В Мексиканском заливе найдено  $0,0024 \text{ мкг/л Eu}_{\text{взв}}$  и  $0,0004 \text{ мкг/л Eu}_{\text{раств}}$  (Hayes et al., 1964). Н. В. Катаргин (1978) впервые провел массовые определения содержания европия в тихоокеанской взвеси (170 проб). В одной пробе им было найдено  $1,6 \cdot 10^{-4} \text{ мкг/л Eu}$ , но в среднем концентрация Eu во взвеси  $< 5 \cdot 10^{-5} \text{ мкг/л}$  и  $< 1 \cdot 10^{-5} \%$  от сухого вещества взвеси. Е. Г. Гурвич (1977) в тихоокеанской сепарационной взвеси (31 проба) нашел  $(0,2 \div 2,7) \cdot 10^{-5} \%$ , в среднем  $8,4 \cdot 10^{-6} \%$ , или  $1,6 \cdot 10^{-5} \text{ мкг/л Eu}$ .

Концентрация растворенного гадолиния составляет  $(6 \div 7) \cdot 10^{-4} \text{ мкг/л}$ , а растворенного тербия  $0,00014 \text{ мкг/л}$  (Høgdahl et al., 1968). Во взвеси Gd и Tb не определялись.

Диспрозий обнаружен в растворе в концентрации  $(7,3 \div 9,1) \cdot 10^{-4} \text{ мкг/л}$ , в среднем  $8 \cdot 10^{-4} \text{ мкг/л}$ . В пробе воды из Мексиканского залива было найдено  $0,0072 \text{ мкг/л Dy}_{\text{взв}}$  и  $0,0053 \text{ мкг/л Dy}_{\text{раств}}$ .

Э. Д. Гольдберг с соавторами (Goldberg et al., 1963) нашли на глубине 100 м в 15 км к западу от Сан-Диего  $2,2 \cdot 10^{-4} \text{ мкг/л}$  растворенного гольмия, на глубине 4000 м —  $7,2 \cdot 10^{-4} \text{ мкг/л}$ . В 11 пробах глубинной воды из Северной Атлантики найдено в среднем  $2,2 \cdot 10^{-4} \text{ мкг/л Ho}$  (Høgdahl et al., 1968). В воде Мексиканского залива обнаружено  $0,0015 \text{ мкг/л Ho}_{\text{раств}}$  и  $0,015 \text{ Ho}_{\text{взв}}$  (Hayes et al., 1964).

В океанской воде содержится в среднем  $7,4 \cdot 10^{-4} \text{ мкг/л}$  эрбия и  $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ мкг/л}$  тулия в растворенном состоянии. Ни тот, ни другой элемент во взвеси не определялся.

На глубине 100 м к западу от Сан-Диего обнаружено  $5,2 \cdot 10^{-4} \text{ мкг/л}$  растворенного иттербия, на глубине 4000 м значительно больше —  $0,0028 \text{ мкг/л}$  (Goldberg et al., 1963). Атлантические воды содержат  $8,2 \cdot 10^{-4} \text{ мкг/л Yb}_{\text{раств}}$ . Иттербий определялся в воде Мексиканского залива —  $0,0027 \text{ мкг/л Yb}_{\text{раств}}$ ,  $0,0024 \text{ мкг/л Yb}_{\text{взв}}$  (Hayes et al., 1964).

Последний из лантанидов, лютеций, определялся в водах Тихого океана на глубине 100 м —  $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ мкг/л}$ , 4000 м —  $6,4 \cdot 10^{-4} \text{ мкг/л}$  (Goldberg et al., 1963), в водах Атлантики —  $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ мкг/л}$  (Høgdahl et al., 1968). Во взвеси из вод Мексиканского залива содержится  $0,0041 \text{ мкг/л Lu}$ , в растворе —  $0,0005 \text{ мкг/л}$  (Hayes et al., 1964). 72 пробы поверхностной и глубинной взвеси из восточной части Тихого океана были проанализированы Н. В. Катаргиным (1978). Им найдено  $1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-4} \text{ мкг/л}$ , в среднем  $5 \cdot 10^{-6} \text{ мкг/л}$  лютеция, в пересчете на сухую взвесь  $3 \cdot 10^{-7} - 3 \cdot 10^{-5} \%$ , в среднем  $1,4 \cdot 10^{-5} \%$ .

Иттрий, пишет А. П. Виноградов (1967), как правило, в процессах распределения редких земель по фазам следует вместе с ними. В океане растворено  $0,013 \text{ мкгY/л}$  (Балашов, Хитров, 1961). В. Н. Лукашин (1974) определил Y в 35 пробах взвеси из Индийского океана. Концентрация  $Y_{\text{взв}}$  колебалась в пределах  $5 \cdot 10^{-6} - 0,09 \text{ мкг/л}$ , в среднем  $0,0016 \text{ мкг/л}$ , или  $(2 \div 18) \cdot 10^{-4} \%$ , в среднем  $5 \cdot 10^{-4} \%$ .

Сумма редкоземельных элементов и иттрия, по данным Э. Д. Гольдберга с сотр. (Goldberg et al., 1963), составляет  $0,013 \text{ мкг/л}$ , по данным О. Т. Хогдала и др. (Høgdahl et al., 1968) —  $0,026 \text{ мкг/л}$ . Оба значения, как уже отмечалось, намного ниже данных Ю. А. Балашова и Л. М. Хитрова (1961) —  $1,0 - 1,7 \text{ мкг/л}$ . Как подчеркивал А. П. Виноградов, характер состояния редких земель в океанской воде остается плохо изученным.

### 11.1.6. Цирконий, гафний, ниобий, тантал

Концентрация растворенного циркония в океане очень низка. С. Цуненоби и др. (Tsunenoby et al., 1964) нашли в воде, взятой в районе Японских островов,  $0,01-0,04 \text{ мкг Zr/л}$ . К. К. Турекьян (Turekian, 1969) дает среднее значение  $0,026 \text{ мкг Zr/л}$ . Во взвеси цирконий определялся только В. Н. Лукашиным (1974). Для 35 проб фильтрационной поверхностной взвеси из Индийского океана им было получено  $1 \cdot 10^{-6} - 0,16 \text{ мкг/л}$ , в среднем  $0,0039 \text{ мкг/л}$ , или  $(0,5 \div 38) \cdot 10^4$ , в среднем  $2,0 \cdot 10^{-3} \% \text{ Zr}$ .

Гафний не обнаружен в океанской воде методом с чувствительностью  $0,008 \text{ мкг/л}$  (Turekian, 1969). А. П. Виноградов (1967) считает, что гафний, близкий по свойствам к цирконию, будет найден в океанской воде в том же отношении  $\text{Zr} : \text{Hf} = 70$ , которое известно для пород континентов, т. е. около  $4 \cdot 10^{-4} \text{ мкг/л}$ .

Во взвеси Hf впервые определил Е. Г. Гурвич (1977). В сепарационной взвеси Тихого океана (31 проба) им найдено  $(0,1 \div 1,4) \cdot 10^{-4} \% \text{ Hf}$ , в среднем  $5 \cdot 10^{-6} \%$  и  $1 \cdot 10^{-4} \text{ мкг/л}$ .

Д. Карлайсл и Л. Г. Хаммерстон (Carlisle, Hammerstone, 1958) не смогли обнаружить ниобий в фильтрате воды из пролива Ла-Манш ( $< 0,005 \text{ мкг/л}$ ), в то же время в нефльтрованной воде они нашли  $0,01-0,02 \text{ мкг Nb/л}$ , который здесь связан главным образом со взвесью.

Тантала, согласно сводке Э. Д. Гольдберга (Goldberg, 1972), в океанской воде содержится в среднем  $0,02 \text{ мкг/л}$ ; однако не известно, на основании каких данных приводится это значение. Создается впечатление, что оно завышено, так как К. К. Турекьян (Turekian, 1964) не смог обнаружить Ta методами с чувствительностью  $0,0025 \text{ мкг/л}$ . По взвеси данные отсутствуют.

### 11.1.7. Элементы семейства железа (Fe, Mn, Ni, Co, Cr, V, Ti, Se)

Железо во взвеси и воде морей и океанов определялось больше, чем любой другой металл. Средняя концентрация растворенного Fe, по данным разных авторов, колеблется в пределах от  $1,5 \text{ мкг/л}$  у Р. Честера и Дж. Стонера (Chester, Stoner, 1974) до  $10,0 \text{ мкг/л}$  у Х. Боуэна (Bowen, 1966). В последней сводке Э. Д. Гольдберг (Goldberg, 1972) дает величину  $5,0 \text{ мкг/л Fe}_{\text{раств}}$ . Несколько сот проб поверхностной и глубинной воды Тихого океана, проанализированных нами в 14-м рейсе НИС «Дмитрий Менделеев», имели концентрации растворенного железа, близкие к этому значению. Еще раз подчеркнем, что речь идет об общей растворенной форме железа, т. е. сумме ионного, органически связанного и частично коллоидного.

Во взвеси железо определялось разными авторами и разными методами неоднократно. В настоящее время имеется более 2000 определений Fe во взвеси из открытых частей Атлантического, Индийского и Тихого океанов. Концентрации  $\text{Fe}_{\text{взв}}$  колеблются в больших пределах от сотых долей до десятков микрограммов в литре. На основании этого некоторые авторы (Grose et al., 1969) считают, что невозможно дать среднее значение взвешенного железа. Однако статистическая обработка данных по  $\text{Fe}_{\text{взв}}$  для вод Тихого океана показала, что они подчиняются логарифмически нормальному распределению, и среднегеометрическое значение составляет  $1,0 \text{ мкг/л Fe}$  (в 67% всех проб взвеси содержится от  $0,2$  до  $2,4 \text{ мкг/л Fe}$ ), или  $0,64 \% \text{ на сухую взвесь}$ .

А. П. Виноградов (1967), Э. Д. Гольдберг (Goldberg, 1965), Х. Боуэн (Bowen, 1966) приводят в своих сводках среднее значение растворенного марганца —  $2,0 \text{ мкг/л}$ . Однако последние работы многих авторов показали (Goldberg, 1972; Slowey, Hood, 1971; Chester, Stoner, 1974), что в действительности концентрация марганца в открытых водах океанов ниже. Нами принято значение, которое приводит К. К. Турекьян (Turekian, 1969) —  $0,4 \text{ мкг/л Mn}_{\text{раств}}$ .

Имеются довольно многочисленные данные о содержании марганца во взвеси (Лисицын, 1964; Гордеев, 1964; Лисицын, Гордеев, 1974; Морозов, Демина, 1978 и др.). Обработка результатов около 700 анализов показала, что океанские взвеси содержат в среднем  $0,03 \text{ мкг/л}$ , или  $0,015\%$  Мп.

Концентрация растворенного никеля, по данным разных авторов, колеблется обычно в пределах  $0,2—4,0 \text{ мкг/л}$ . По данным анализа 306 проб (Гордеев, Хандрос, 1976), воды Тихого океана содержат в среднем  $0,57 \text{ мкг/л}$  растворенного никеля. Определений никеля во взвеси пока еще мало. Н. П. Морозовым и Л. Л. Деминой (1978) в 55 пробах взвеси из Северной Атлантики было найдено до  $0,25 \text{ мкг/л Ni}_{\text{взв}}$  (в среднем  $0,04 \text{ мкг/л}$ ); близкие концентрации обнаружены в водах Флоридского течения (Согсоган, Александер, 1964). В. Н. Лукашин (1974) в поверхностной взвеси Индийского океана (36 проб) определил  $0,003—0,12 \text{ мкг/л}$  (в среднем  $0,028 \text{ мкг/л}$ ) никеля. По данным этих работ вычислено среднее содержание никеля в океанских взвесях —  $0,03 \text{ мкг/л}$ , или  $0,010\%$ .

В детальной работе Д. Робертсона (Robertson, 1970) критически рассмотрены результаты определения кобальта в океанских водах, полученные как самим автором, так и другими исследователями. Он подчеркивает, что из-за возможных ошибок, связанных с отбором, хранением и последующим анализом проб воды, многие ранние данные по растворенному Со оказались завышенными. По современным представлениям средняя концентрация Со<sub>раств</sub> в океане равна  $0,03 \text{ мкг/л}$ .

В Атлантике Е. М. Емельянов и др. (1971) находили около  $0,002 \text{ мкг/л Со}_{\text{взв}}$ . Взвесь Индийского океана (35 проб) содержит в среднем  $0,0032 \text{ мкг/л}$ , или  $6 \cdot 10^{-4}\%$  Со (Лукашин, 1974). Р. Честер и Дж. Стонер (Chester, Stoner, 1975) на основании анализа 27 проб из Атлантического, Индийского океанов и Японского моря заключили, что океанская взвесь содержит в среднем  $1,3 \cdot 10^{-4}\%$  Со. По нейтронно-активационным определениям Н. В. Катаргина (1978), в тихоокеанской взвеси (162 пробы) средняя концентрация кобальта равна  $0,0013 \text{ мкг/л}$  ( $5,0 \cdot 10^{-4}\%$ ) [67% проб попадают в пределы  $0,0007—0,004 \text{ мкг/л}$ , или  $(4—20) \cdot 10^{-4}\%$ ]. С учетом этих данных получаем, что во взвеси океанов находится в среднем  $6 \cdot 10^{-4}\%$  Со.

Средняя концентрация растворенного хрома равна  $0,2 \text{ мкг/л}$ , по К. К. Турекьяну (Turekian, 1969), и  $0,3 \text{ мкг/л}$ , по Э. Д. Гольдбергу (Goldberg, 1972). 97 проб воды, проанализированных атомно-абсорбционным методом в 8-м рейсе НИС «Дмитрий Менделеев» в Тихом океане (Лисицын, Гордеев, 1974), имели близкую к этим значениям среднюю концентрацию —  $0,25 \text{ мкг/л}$ . Спектральный анализ 35 проб взвеси из поверхностных вод Индийского океана показал, что концентрация хрома близка к  $0,07 \text{ мкг/л}$  (Лукашин, 1974). Немного ниже по данным метода нейтронной активации средняя концентрация хрома во взвеси Тихого океана (140 проб), она равна  $0,023 \text{ мкг/л}$ , или  $11 \cdot 10^{-3}\%$  (Катаргин, 1978). Среднее содержание хрома в океанской взвеси близко к  $0,03 \text{ мкг/л}$  в пересчете на объем воды, или  $8 \cdot 10^{-3}\%$ .

Колебания концентрации растворенного ванадия невелики, обычно  $1—2 \text{ мкг/л}$ , средняя концентрация близка к  $1,5 \text{ мкг/л}$ . Поверхностная взвесь Индийского океана содержит  $0,0002—0,28 \text{ мкг/л}$  (в среднем  $0,006 \text{ мкг/л V}_{\text{взв}}$ ), в пересчете на сухую взвесь  $(0,1—15,0) \cdot 10^{-3}\%$ , в среднем  $2,5 \cdot 10^{-3}\%$  (Лукашин, 1974). Р. Честер, Дж. Стонер (Chester, Stoner, 1975) нашли в 6 пробах поверхностной взвеси Индийского океана в 2 раза больше этого элемента —  $6 \cdot 10^{-3}\%$ , а в среднем для океанской взвеси  $6,3 \cdot 10^{-3}\%$ . Таким образом, океанские взвеси содержат около  $3 \cdot 10^{-3}\%$ , или  $0,008 \text{ мкг/л V}_{\text{взв}}$ .

Данных по растворенному титану очень мало. Во всех сводках по микроэлементам в океанской воде приводится значение  $1 \text{ мкг/л}$ , полученное еще в 1952 г. Дж. Грилом и К. Робинсоном (Grill, Robinson, 1952). Очевидно, это значение завышено, необходимы новые исследования. Титан изучался во

взвеси из поверхностных вод Индийского океана А. П. Лисицыным (1964). Во взвеси Атлантического океана титан не был обнаружен (чувствительность метода анализа  $0,15 \text{ мкг/л}$ ) (Емельянов и др., 1971). Среднее содержание титана в океанских взвесях  $0,03 \text{ мкг/л}$ , или  $0,018\%$ .

Д. Шутц и К. К. Турекьян (Schutz, Turekian, 1965) не смогли обнаружить растворенный скандий в океане ( $< 0,004 \text{ мкг/л}$ ). Д. Спенсер с соавторами (Spenser et al., 1972) нашли на ст. ГЕОСЕКС-1 в северо-восточной части Тихого океана в среднем  $5,6 \cdot 10^{-4} \text{ мкг/л Sc}$ , а в Саргассовом море на ст. ГЕОСЕКС-2 концентрация растворенного Sc была в пределах  $4 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3} \text{ мкг/л}$ , причем на глубинах до 2020 м воды оказались беднее скандием по сравнению с более глубинными водами ( $6,4 \cdot 10^{-4} \text{ мкг/л}$  до 2020 м,  $9,2 \cdot 10^{-4} \text{ мкг/л}$  глубже 2020 м) (Brewer et al., 1972). По сводке Э. Д. Гольдберга (Goldberg, 1972), концентрация  $\text{Sc}_{\text{раств}}$  в океане равна  $0,001 \text{ мкг/л}$ . Во взвеси Тихого океана (189 проб) в среднем содержится  $3 \cdot 10^{-4} \text{ мкг/л Sc}_{\text{взв}}$ , или  $1 \cdot 10^{-4}\%$  в пересчете на сухое вещество (Катаргин, 1978), причем 67% проб попадает в интервал  $(1 \div 13) \cdot 10^{-4} \text{ мкг/л}$  и  $(0,4 \div 5) \cdot 10^{-4}\%$ . В черноморской взвеси Д. Спенсер и др. (Spenser et al., 1972) находили до  $0,007 \text{ мкг/л Sc}$ . Близкие концентрации Sc в поверхностной тихоокеанской взвеси получены Е. Г. Гурвичем (1977).

#### 11.1.8. Группа тяжелых металлов (Cu, Zn, Pb, Cd, Hg, Bi, Sn, Sb)

Медь часто определяется в водах морей и океанов. Средняя концентрация растворенной меди, по А. П. Виноградову, —  $3,0 \text{ мкг/л}$ , по К. К. Турекьяну (Turekian, 1969), —  $0,9 \text{ мкг/л}$ , по Э. Д. Гольдбергу (Goldberg, 1972), —  $2,0 \text{ мкг/л}$ , по Р. Честеру и Дж. Стонеру (Chester, Stoner, 1974), —  $0,8 \text{ мкг/л}$ .

По наиболее полным (521 проба) нашим данным (атомно-абсорбционный метод) в водах Тихого океана средняя концентрация Cu (экстрагируемой) близка к  $0,65 \text{ мкг/л}$ , а общей растворенной  $1,4 \text{ мкг/л}$  (123 пробы). Нами также изучено 970 проб взвеси из поверхностных и глубинных вод Тихого океана. Содержание Cu во взвеси (атомно-абсорбционный метод) колеблется в больших пределах от  $< 0,01$  до  $2,7 \text{ мкг/л}$ , или от  $< 2,5 \cdot 10^{-3}$  до  $1,0\%$  на сухую взвесь. Н. П. Морозов и Л. Л. Демина (1978) находили во взвеси северной Атлантики  $0 - 0,55 \text{ мкг Cu/л}$  (55 проб). Статистическая обработка всех этих данных показала, что среднегеометрическое значение концентрации  $\text{Cu}_{\text{взв}}$  составляет  $0,12 \text{ мкг/л}$ , или  $4,5 \cdot 10^{-3}\%$  на сухую взвесь. В поверхностных водах залива Мэн были найдены близкие этой концентрации  $\text{Cu}_{\text{взв}}$  — в среднем  $4,8 \cdot 10^{-3}\%$  (Spenser, Sachs 1970). Р. Честер и Дж. Стонер (Chester, Stoner, 1975), определив медь в 27 пробах поверхностной взвеси из Атлантического, Индийского океанов и Китайского моря, получили среднее значение  $1,09 \cdot 10^{-3}\%$ , что в 4 раза ниже наших данных. Это, видимо, заниженная величина, так как анализировалась сепарационная взвесь, в которой отсутствует значительная часть наиболее тонких частиц.

Цинк часто определяют в океанской воде параллельно с медью. Однако надежных данных по Zn, как растворенному, так и взвешенному, меньше, чем по Cu, что объясняется большими трудностями в получении незагрязненных цинком проб воды и взвеси. В сводках, опубликованных до 1967 г. включительно, за среднюю концентрацию  $\text{Zn}_{\text{раств}}$  в водах океана принималось  $10 \text{ мкг/л}$ . В последние годы это значение было пересмотрено в сторону уменьшения. К. К. Турекьян (Turekian, 1969) приводит в 2 раза меньшую концентрацию,  $5 \text{ мкг/л}$ . По Р. Честеру и Дж. Стонеру (Chester, Stoner, 1974), в открытых водах океана содержится в среднем только  $1,4 \text{ мкг Zn/л}$ . По нашим данным, средняя концентрация Zn в водах Тихого океана равна  $7,6 \text{ мкг/л}$  (270 проб, концентрирование с помощью жидкостной экстракции) или  $6,1 \text{ мкг/л}$  (325 проб, соосаждение на гидроксид железа) (Гордеев, Хандрос,



1976). Э. Д. Гольдберг (Goldberg, 1972) в одной из последних сводок принимает за среднюю концентрацию  $3 \text{ мкг Zn/л}$ . По-видимому, средняя концентрация растворенного цинка близка к  $5 \text{ мкг/л}$ .

Значительные расхождения существуют и в отношении  $\text{Zn}_{\text{взв}}$ . Многочисленные анализы взвеси Тихого океана были выполнены методами атомной абсорбции и нейтронной активации (Лисицын, Гордеев, 1974; Катаргин, 1978). Колебания  $\text{Zn}_{\text{взв}}$  оказались очень большими — от  $<0,01$  до  $3,5 \text{ мкг/л}$ , или на сухую взвесь от  $<5 \cdot 10^{-4}$  до  $2,7\%$ . К сожалению, несмотря на все принятые меры предосторожности, нельзя полностью исключить возможность загрязнения цинком проб взвеси в процессе их получения. Очень близкие концентрации были получены Н. П. Морозовым и Л. Л. Деминой (1978) для атлантической взвеси (55 проб, атомно-абсорбционный метод):  $0,02—2,78 \text{ мкг/л}$ , или до  $0,45\%$  (в среднем  $8,4 \cdot 10^{-3}\%$ ). Р. Честер и Д. К. Стонер (Chester, Stoner, 1975) нашли в 27 пробах поверхностной взвеси Атлантического и Индийского океанов и Японского моря в среднем  $2,2 \cdot 10^{-3}\%$   $\text{Zn}$ . В результате статистической обработки имеющегося материала после исключения ненадежных данных получаются средние концентрации  $\text{Zn}_{\text{взв}}$  в океанских водах  $0,30 \text{ мкг/л}$ , или  $0,12\%$ .

Получение надежных данных по содержанию свинца в океанских водах до сегодняшнего дня остается очень трудным делом. В 1972 г. в США была проведена интеркалибрация по определениям Pb в океанской воде, в которой применялись самые современные методы анализа (Patterson, 1974). Результаты интеркалибрации оказались разочаровывающими. Для одной и той же пробы минимальные концентрации, полученные методом изотопного разбавления ( $0,014 \text{ мкг/л}$ ), отличались от результатов полярографического определения ( $1,3 \text{ мкг/л}$ ) почти на два порядка.

Особое место в изучении Pb в океане занимают работы К. Паттерсона, Т. Чоу и др. (Chow, Patterson, 1962, 1966; Tatsumoto, Patterson, 1963). Применяемый ими метод изотопного разбавления, наряду с созданием ультрачистых условий анализа и соблюдением всех мер предосторожности от возможных загрязнений при отборе проб воды, позволяет получать наиболее достоверные результаты. По их определениям, поверхностные воды Тихого океана содержат в среднем  $0,07 \text{ мкг/л}$ , а глубинные —  $0,02 \text{ мкг Pb/л}$ . Повышенные концентрации Pb в поверхностных водах приписываются привносу в океан техногенного Pb.

Известно очень мало работ, в которых изучался  $\text{Pb}_{\text{взв}}$ . Нами Pb определен в 58 пробах взвеси Тихого океана (Беляев, Гордеев, 1972) методом атомной абсорбции с дуговым атомизатором, позволяющим на порядок повысить чувствительность анализа по сравнению с обычным пламенным вариантом метода. Содержание Pb оказалось равным  $0,006—5,4 \text{ мкг/л}$ , или  $6 \cdot 10^{-4}—1,8\%$  в пересчете на сухую взвесь. Некоторые высокие концентрации  $\text{Pb}_{\text{взв}}$ , вероятно, связаны с загрязнением взвеси свинцом при отборе проб. В поверхностных водах Атлантики было найдено (55 проб, атомно-абсорбционный метод):  $0,02—0,33 \text{ мкг/л}$ , в среднем  $0,12 \text{ мкг/л}$ , или  $(0,1 \div 7,5) \cdot 10^{-3}\%$  (в среднем  $1,7 \cdot 10^{-2}\%$ ) (Морозов, Демина, 1978).

Таким образом, океанская взвесь содержит в среднем около  $0,03 \text{ мкг/л}$   $\text{Pb}_{\text{взв}}$ , или в пересчете на сухую взвесь  $1,5 \cdot 10^{-3}\%$ .

Ртуть наряду со свинцом, кадмием, мышьяком и некоторыми другими металлами является токсичным элементом, чем и объясняется в значительной мере то внимание, которое уделяют ртути многие исследователи. За последнее несколько лет появилось немало публикаций, в которых приводятся результаты анализов Hg в прибрежных и открытых водах морей и океанов. Обычные концентрации Hg находятся в пределах  $0,01—0,10 \text{ мкг/л}$ . В работе Р. А. Фицджеральда и др. (Fitzgerald et al., 1974) показано, что 10-дневное хранение проб атлантической воды при pH 1 в пластиковых бутылках приво-

лит к потерям Hg в среднем на 57 % от первоначальной величины. Эти потери приписываются авторами адсорбции металла стенками бутылей. По результатам 165 анализов, выполненных Р. А. Фицджеральдом с соавторами (Fitzgerald et al., 1974) на борту судна, получена средняя концентрация 0,15 мкг/л. В то же время К. Мацунага (Matsunaga, 1976) отмечает, что концентрации ртути возрастают в 2—100 раз за счет выщелачивания стенок полиэтиленовой посуды. По его данным, в водах северной части Тихого океана и Берингова моря средняя концентрация растворенной ртути  $0,0042 \pm 0,0004$  мкг/л. Р. Честер и др. (Chester et al., 1973) получили среднюю концентрацию ртути в водах Мирового океана—0,047 мкг/л (28 проб). По-видимому, средняя концентрация растворенной ртути в океане близка к 0,02—0,03 мкг/л. Несмотря на большое количество публикаций по растворенной ртути, в океанских взвесьях она пока не определялась. В черноморской взвеси Д. Спенсер и др. (Spencer et al., 1972) находили 0,0012—0,156 мкг/л Hg<sub>взв.</sub>

Дж. Муллин и Дж. Райли (Mullin, Riley, 1956) находили в воде Ирландского моря и Ла-Манша в среднем 0,11 мкг/л кадмия, столько же Cd<sub>раств.</sub> обнаружили в тропических водах северо-восточной Атлантики Дж. Райли, Д. Тейлор (Riley, Taylor, 1972). Наши анализы (Орешкин, 1977) (343 пробы тихоокеанской воды) дали в среднем 0,1 мкг/л Cd<sub>раств.</sub> По данным Р. Честера и Дж. Стокера (Chester, Stoner, 1974), воды Мирового океана содержат 0,07 мкг/л, а по данным Э. Д. Гольдберга (Goldberg, 1972) — 0,02 мкг Cd/л. Японские ученые Т. Саги и др. (Sagi et al., 1974) в водах Тихого океана (от Японии до экватора) нашли в прибрежных водах Японии 0,07 мкг/л, в открытых поверхностных водах океана 0,05 мкг/л, в глубинных водах — 0,11 мкг Cd/л. Авторы приходят к выводу, что имеет место поступление в океан техногенного кадмия с суши.

Таким образом, средняя концентрация растворенного кадмия в океане близка 0,07 мкг/л.

Во взвеси Тихого океана кадмий определялся Ю. И. Боллевым и В. В. Гордеевым (1972) (58 проб), Ю. И. Боллевым и В. Н. Орешкиным (1974) (40 проб). Оказалось, что взвесь содержит от 0,0001 до 0,1 мкг/л (в среднем 0,004 мкг/л), или  $(0,5 - 60) \cdot 10^{-6} \%$  (среднее  $6 \cdot 10^{-6} \%$ ) Cd<sub>взв.</sub> Н. П. Морозов и Л. Л. Домнина (1978) определяли Cd во взвеси из вод северной Атлантики и нашли в среднем 0,05 мкг/л ( $2 \cdot 10^{-6} \%$ ) Cd<sub>взв.</sub> (55 проб). Обработка этих данных (всего 694 пробы) показывает, что океанские взвеси содержат в среднем 0,0023 мкг/л, или  $8,4 \cdot 10^{-6} \%$  Cd.

Поведение висмута в океане исследовано крайне слабо. Дж. Потман и Дж. Райли (Potman, Riley, 1966) находили в водах Ла-Манша 0,025 мкг/л, Ирландского моря 0,039 мкг/л, в северной Атлантике 0,033 мкг/л (0 м) и 0,015 мкг/л (2000 м) Bi<sub>раств.</sub> В Тихом океане Т. Р. Жильбер и Д. Н. Хьюм (Gilbert, Hume, 1973) определили в глубинных водах 0,04 мкг/л, а Т. Н. Флоренс (Florence, 1972, 1974) в поверхностных и глубинных водах 0,018—0,21 мкг/л растворенного висмута и 0,001—0,12 мкг/л Bi<sub>взв.</sub>

В. Н. Орешкиным (1977) было выполнено 44 анализа тихоокеанской взвеси с различных горизонтов. По его данным, средняя концентрация Bi<sub>взв.</sub> оказалась близкой  $2 \cdot 10^{-6}$  мкг/л (при колебаниях от  $1 \cdot 10^{-6}$  до 0,1 мкг/л). В пересчете на сухую взвесь это составляет  $1 \cdot 10^{-6} \%$ .

Данные разных авторов по растворенному олову плохо сопоставимы. Воды океана, по Х. Боуэну (Bowen, 1966), содержат 3,0 мкг/л, по К. К. Тукельяну (Tutekian, 1969), — 0,81 мкг/л, по Э. Д. Гольдбергу (Goldberg, 1972), — 0,02 мкг/л растворенного олова. Применительно более совершенной техники отбора проб и анализа приводит к получению все более низких концентраций Sn. Дж. Смит и Дж. Бартон (Smith, Burton, 1972) определяли в воде Ла-Манша 0,04 мкг/л Sn<sub>раств.</sub> и в североатлантических водах — 0,01 мкг/л Sn<sub>раств.</sub> и около 0,01 мкг/л Sn<sub>взв.</sub>



По сурьме, в отличие от олова, данные разных исследователей довольно хорошо совпадают. Воды океана содержат в среднем  $Sb_{раств}$ , по Э. Д. Гольдбергу (Goldberg, 1972), — 0,2 мкг/л, по К. Боуэну (Bowen, 1966) и К. К. Турекьяну (Turckian, 1969), — 0,33 мкг/л. А. Н. Рибинин и А. С. Романов (1973) находили методом нейтронной активации в тропических водах Атлантики в среднем 0,53 мкг Sb/л.

Во взвеси сурьма впервые определялась методом нейтронной активации Н. В. Катаргиним (1978). Анализ 180 проб взвеси Тихого океана (всего с параллельными около 450 фильтров) показал, что содержание Sb колеблется от  $< 0,00003$  до 0,003 мкг/л (среднее 0,0012 мкг/л), или на сухую взвесь от  $< 0,1$  до  $10 \cdot 10^{-4}\%$  (среднее  $4 \cdot 10^{-4}\%$ ). Е. Г. Гурвич (1977) нашел в 32 пробах сопарацционной тихоокеанской взвеси в среднем  $2,4 \cdot 10^{-4}\%$  Sb. Во взвеси Черного моря содержится 0,00009—0,0323 мкг/л  $Sb_{взв}$  (Spenser et al., 1972).

#### 11.1.9. Молибден, вольфрам, мышьяк, селен, теллур

Во всех сводках по микроэлементам в океанских водах дается одна и та же концентрация растворенного молибдена — 10 мкг/л. Сколько-нибудь заметных колебаний концентрации Мо на вертикальном профиле в океане не обнаруживается. Во взвеси Мо определялся в водах течения Куресно и залива Сагам (Okabe, Toyoto, 1967). Концентрации  $Mo_{взв}$  невелики, 0,005—0,04 мкг/л, или  $(1,5 - 5) \cdot 10^{-4}\%$  на сухую массу взвеси.

Имеются лишь единичные определения вольфрама в тихоокеанских водах близ Японии, выполненные М. Ишибаши с соавторами (Ishibashi et al., 1953, 1954), — 0,12 мкг/л. Анализы трех проб поверхностной фильтрованной воды Ирландского моря (определение W в морской воде после соосаждения его с гидроксидом марганца) дали  $0,116 \pm 0,01$  мкг/л  $W_{раств}$  (Chan, Riley, 1967). Во всех сводках по микроэлементам в морской воде принято среднее значение — 0,1 мкг/л растворенного вольфрама, исключение составляет сводка (Skinner, Turckian, 1973), авторы которой считают, что концентрация  $W_{раств} < 0,001$  мкг/л. Данные по  $W_{взв}$  отсутствуют.

По данным разных авторов концентрация растворенного мышьяка колеблется в пределах 0,5—20,0 мкг/л. К. Сугавара с сотрудниками (Sugawara et al., 1962) нашли в водах северо-западной части Тихого океана в среднем 1,2 мкг As/л (68 проб), вдоль Курильских и Алеутских островов — 0,54 мкг/л (7 проб), между Японией и Филиппинами — 1,6 мкг/л (36 проб.), в северо-восточной части океана — 0,90 мкг/л (25 проб), в Индийском океане — 1,6 мкг/л (20 проб), в Антарктической области — 4,3 мкг/л (20 проб). Д. Л. Джонсон и М. Е. Пилсон (Johnson, Pilson, 1972) на 25 станциях в Атлантическом океане (178 проб) находили в поверхностных водах 2,1 мкг/л, на глубине 3,3 мкг/л  $As_{раств}$ . Обогащение глубинных вод  $HAzO_4^+$  авторами объясняют биологическим захватом в поверхностных водах и регенерацией на глубине. По Э. Д. Гольдбергу (Goldberg, 1972), воды океанов содержат в среднем 2,0 мкг As/л.

Первые определения селена в морской воде оказались в пределах 4—5 мкг/л (Goldschmidt, Stock, 1935). Позднее в океанских водах методом нейтронной активации было найдено только 0,09 мкг Se/л (Schutz, Turckian, 1965). Н. К. Чау и Дж. Райли (Chau, Riley, 1965) находили в водах Ла-Манша 0,5 мкг/л  $Se_{раств}$ , Ирландского моря — 0,34 мкг/л. Э. Д. Гольдберг (Goldberg, 1972) дает величину около 0,1 мкг/л.

Теллур до сих пор не обнаружен в водах океана. А. П. Виноградов (1967) считает, что следует ожидать его концентраций порядка 0,01 мкг/л преимущественно в коллоидной форме.

### 11.1.10. Группа рассеянных элементов (Be, Ge, Ga, Tl, In, Re)

Объединение указанных элементов в одной группе объясняется, с одной стороны, очень низкими их концентрациями в горных породах и океанской воде, с другой стороны, тем, что в океане неизвестны процессы, которые бы приводили к повышению их концентраций (Виноградов, 1967).

Дж. Меррилл и др. (Merrill et al., 1960) нашли в водах Тихого океана от  $5 \cdot 10^{-4}$  до  $8,8 \cdot 10^{-4}$  мкг/л бериллия. В пробе воды с содержанием  $3,9 \cdot 10^{-4}$  мкг/л  $\text{Be}_{\text{раств}}$  оказалось  $1,8 \cdot 10^{-4}$  мкг/л  $\text{Be}_{\text{взв}}$ . Недавно Э. Д. Гольдберг (Goldberg 1972) дал среднее значение 0,005 мкг/л  $\text{Be}_{\text{раств}}$ .

С. Эль-Вардани (El-Wardani, 1957) обнаружил в морской воде 0,05 мкг/л растворенного германия. Очень близкие результаты получены Дж. Бартоном с соавторами (Burton et al., 1959) для вод Ла-Манша и северной Атлантики — 0,05—0,07 мкг/л. Существенных изменений концентраций  $\text{Ge}_{\text{раств}}$  по глубине не обнаружено. Данных по  $\text{Ge}_{\text{взв}}$  нет.

Дж. Бартон и др. (Burton et al., 1959) находили в водах Ирландского моря, Ла-Манша и северной Атлантики 0,02—0,05 мкг/л растворенного галлия (среднее 0,03 мкг/л); М. Ишибаши и др. (Ishibashi et al., 1961) в северо-западной части Тихого океана — 0,015—0,02 мкг/л. По-видимому, средняя концентрация Ga в океанских водах близка 0,02 мкг/л.  $\text{Ga}_{\text{взв}}$  определен в 36 поверхностных пробах из Индийского океана В. Н. Лукашиным (1974) методом эмиссионной спектроскопии —  $1 \cdot 10^{-5}$ — $5 \cdot 10^{-5}$  (среднее  $1,2 \cdot 10^{-4}$  мкг/л), или  $(0,15 \div 10) \cdot 10^{-4}\%$  (среднее  $1,3 \cdot 10^{-4}\%$  Ga). В среднем  $5 \cdot 10^{-4}\%$   $\text{Ga}_{\text{взв}}$  находили Р. Честер и Дж. Стонер (Chester, Stoner, 1975) в поверхностной взвеси Атлантического, Индийского океанов и Японского моря.

По определению А. Д. Метьюза и Дж. Райли (Mattheus, Riley, 1969) воды Ирландского моря содержат  $0,0187 \pm 0,0009$  мкг/л таллия, а в Бискайском заливе, по их же данным (Mattheus, Riley, 1970), концентрация  $\text{Tl}_{\text{раств}}$  колеблется в пределах 0,0094—0,0166 мкг/л (среднее 0,01 мкг/л). Во взвеси Tl изучался Ю. И. Беляевым и В. Н. Орешкиным (1974). В водах Тихого океана (275 проб) они обнаружили от  $< 0,0002$  до 0,3 мкг/л  $\text{Tl}_{\text{взв}}$  (среднее 0,0006 мкг/л), или  $(0,07 \div 10) \cdot 10^{-4}\%$  (среднее  $3 \cdot 10^{-4}\%$ ).

Т. Чоу, К. Снайдер (Chow, Snyder, 1969) масс-спектрометрическим методом определили индий на станции в Тихом океане ( $32^{\circ}16'$  с.ш.,  $120^{\circ}17'$  з.д.) на глубинах от 0 до 3571 м. Содержание  $\text{In}_{\text{раств}}$  менялось от 0,003 до 0,006 мкг/л. В то же время Д. Робертсон (цит. по Chow, Snyder, 1969) не смог обнаружить присутствия In в воде методом нейтронной активации ( $< 2 \cdot 10^{-5}$  мкг/л). А. Метьюз и Дж. Райли (Mattheus, Riley, 1970a) также нейтронно-активационным методом определили на порядок меньше In, чем Т. Чоу и К. Снайдер — 0,00011—0,00031 мкг/л. Необходимы дополнительные исследования.

В воде Тихого океана найдено 0,007—0,011 мкг/л рения растворенного (Scadden, 1969). В Атлантическом океане содержание  $\text{Re}_{\text{раств}}$  того же порядка, 0,006—0,008 мкг/л (Mattheus, Riley, 1970b). Средняя концентрация  $\text{Re}_{\text{раств}}$  в океанской воде, по-видимому, около 0,008 мкг/л. О содержании  $\text{Re}_{\text{взв}}$  ничего не известно.

### 11.1.11. Золото и серебро

А. П. Виноградов (1967), рассмотрев все имевшиеся до 1965 г. данные о содержании в океанских водах золота, пришел к выводу, что судьба Au в океане остается неясной. Он считает, что наиболее реальна средняя концентрация  $\text{Au}_{\text{раств}}$  0,004 мкг/л, полученная Ф. Хабером (Haber, 1927) по результатам анализа около 1500 проб. В последние годы появилось несколько работ, авторы которых вновь обращаются к определениям золота в океанской воде.

А. И. Рябинин и др. (1974), проанализировав 89 проб атлантических вод с глубиной от 0 до 5020 м, получили 0,004—3,4 мкг/л  $Au_{раств}$ , в среднем же время содержание золота в 35 пробах воды Тихого океана (8-й рейс НИС «Дмитрий Менделеев»), определенное методом нейтронной активации после концентрирования металла на активированном угле, оказалось в пределах 0,00051—0,008 мкг/л (среднее 0,0011 мкг/л) (Кренделев, Погребняк, Мельникова, 1977). По данным тех же авторов (20 проб), во взвеси Тихого океана содержится  $3,7 \cdot 10^{-5}$ — $1,8 \cdot 10^{-4}$  мкг/л  $Au_{взв}$  (среднее  $9,6 \cdot 10^{-5}$  мкг/л), или около 10% от общего количества Au в воде. 49 проб взвеси также на анализе Н. В. Катаргинным (1978). На станциях, расположенных недалеко от Калифорнии, он находил во взвеси  $(2 \div 4) \cdot 10^{-6}$  мкг/л  $Au_{взв}$ , в открытых водах океана концентрация  $Au_{взв}$  обычно была менее  $2 \cdot 10^{-6}$  мкг/л ( $< 1 \cdot 10^{-6}$  % сухой взвеси).

Ф. Хабер (Haber, 1927) вместе с золотом определил и серебро более чем в 1500 пробах из разных районов океана; полученное им среднее значение 0,3 мкг Ag/л. Многочисленные определения  $Ag_{раств}$  в океанских водах выполняли также Д. Шутц и К. К. Турекьян (Schutz, Turekian, 1965). Они получили почти те же величины, в среднем 0,28 мкг/л. Однако в недавней сводке Э. Д. Гольдберг (Goldberg, 1972) указывает для серебра на порядок меньшую концентрацию, 0,01 мкг/л.

Во взвеси Тихого океана Ag определяли Ю. И. Беляев и В. В. Гордеев (1972). Содержание его находилось в пределах 0,001—0,045 мкг/л (среднее 0,01 мкг/л), или  $(0,2 \div 140) \cdot 10^{-4}$ % (58 проб). Многочисленные анализы тихоокеанской взвеси (около 300) выполнены В. Н. Орешкиным (Беляев, Орешкин, 1974). Им получены следующие результаты: 0,0002—0,1 мкг/л (среднее 0,003 мкг/л), или  $(0,1 \div 90) \cdot 10^{-4}$ % (среднее  $7 \cdot 10^{-4}$ %)  $Ag_{взв}$ .

#### 11.1.12. Группа платиновых металлов (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt)

Об элементах платиновой группы в океане практически ничего не известно. За исключением рутения, которого в воде океана около 0,0007 мкг/л (Turekian, 1969), и осмия — 0,001 мкг/л (Shagha, Patekh, 1968), никаких данных нет.

#### 11.1.13. Формы микроэлементов в океанских водах

Вопрос о формах нахождения микроэлементов в океанских водах очень важен, и в то же время чрезвычайно сложен. От того, в какой форме находится элемент в океанской среде, зависит вся его история, степень участия его в гидродинамических, биогеохимических и физико-химических процессах в океане. Для аналитической химии крайне важно знание химических форм элементов. Сложность изучения форм обусловлена несовершенством или полным отсутствием методов разделения разных форм, а также очень низкими концентрациями микроэлементов, находящихся в той или иной форме.

В природных водах общепринятым является разделение химических элементов на взвешенную и растворенную формы, каждая из которых в свою очередь подразделяется еще на несколько форм. Взвешенную форму отделяют от растворенной при помощи фильтрации через ультрафильтры с диаметром пор 0,3—0,7 мкм.

К растворенной форме элемента относятся свободная ионная форма, неорганические комплексы с основными анионами морской воды (хлоридами, сульфатами, карбонатами, гидроксидами), органические комплексы с растворенными органическими веществами, а также некоторая часть коллоидов.

проходящих через фильтр. Во взвеси микроэлемент может входить в решетку глинистых и обломочных минералов, находиться в связанном с органическими частицами взвеси состоянии, а также адсорбироваться на органических и терригенных частицах взвеси и мицеллах гидроокиси железа.

**Растворенные формы.** Для выяснения вопроса о нахождении элемента в форме ионов и неорганических комплексов в растворе океанской воды проводят термодинамический анализ, используя индивидуальные коэффициенты активности ионов и известные константы термодинамической устойчивости для различных комбинаций элемента и основных анионов в морской воде ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$ ). К сожалению, константы стабильности для той или иной реакции элемента с анионами морской воды определены недостаточно надежно, что приводит к несогласиям в результатах подсчетов разных авторов.

Следует указать и еще на один существенный недостаток подобных расчетов. Морская вода рассматривается как сложный солевой раствор при определенных температуре, pH и т. д., в котором протекают химические реакции по законам термодинамики. При этом не учитывается присутствие растворенного органического вещества и микроорганизмов, которые делают морскую воду необычной химической системой. В этой системе могут осуществляться такие химические процессы, которые невозможны с точки зрения термодинамики. Тем не менее подобные расчеты необходимо было провести, чтобы получить основу для дальнейшего уточнения форм существования неорганических комплексов. Наиболее вероятные неорганические комплексы элементов приведены в табл. 11.1. Использованы данные Э. Д. Гольдберга (Goldberg, 1963) с учетом последних результатов, полученных авторами ряда работ (Zigino, Yamamoto, 1972; Хитров, Холина, 1974; и др.).

Очень интересен и важен вопрос об органических комплексах элементов в океанских водах. Имеется несколько обстоятельств, которые натолкнули исследователей на предположение о возможности существования таких комплексов.

Во-первых, многие металлы играют важную роль в жизнедеятельности планктонных организмов. Например, железо входит в состав гемоглобина и хлорофилла. Медь является носителем кислорода в крови цефалопод, гастропод и декапод Crustacea. Она имеет также существенное значение в синтезе гемоглобина. Кобальт входит в состав витамина  $\text{B}_{12}$  и многих ферментов. Можно допустить, что при отмирании и распаде планктонных организмов эти металлы переходят в воду в виде органических соединений.

Во-вторых, среди образующихся при распаде организмов веществ встречаются такие, которые способны образовывать хелаты с ионами некоторых металлов, находящихся в растворе морской воды.

В-третьих, выяснилось, что некоторые металлы, например железо, могут находиться в растворе в намного больших концентрациях, чем допустимо термодинамическими законами. Было высказано предположение, что растворимость металлов повышается в результате комплексования их с органическими веществами.

Появился ряд работ, посвященных изучению связи металлов с органическими веществами в морской воде. Нередко результаты оказывались противоречивыми. Критический обзор исследований по органическому комплексованию элементов в морской воде сделал Н. И. Попов (1974). Рассматривая известные в литературе результаты о связи между природными элементами морской воды и искусственными радионуклидами и органическими соединениями с точки зрения надежности метода индикации такой связи, автор обзора приходит к выводу, что в настоящее время такая связь достоверно установлена лишь для природных меди, цинка и кобальта. Искусственные радионуклиды этих элементов подобной связи в натуральной морской воде

не обнаруживают. На наш взгляд, к этой группе металлов следует отнести и железо.

Рассмотрим растворенные формы меди — металла, о котором известно, пожалуй, больше, чем о других.

Предполагалось, что медь в морской воде находится в основном в виде двухвалентного иона  $\text{Cu}^{2+}$  (Rankama, Sahama, 1950). Такие соединения, как  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})^+$ ,  $\text{CuCl}^+$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{CuCl}_3^-$ ,  $\text{CuCl}_4^{2-}$ ,  $\text{CuCO}_3$ ,  $\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ ,  $\text{Cu}_2(\text{OH})^{2+}$ , были предположены К. Краускопфом (1963), Л. Силленом (Sillen, 1961), Э. Гольдбергом и Г. Аррениусом (Goldberg, Arrhenius, 1958). Оценки относительных количеств и важности каждого соединения меняются в работах различных исследователей. В сводке Э. Гольдберга (Goldberg, 1963) указано, что наиболее вероятно присутствие меди в виде  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{CuSO}_4$ . Расчеты, выполненные Д. Хардом (Hurd, 1969), показали, что 70—90% меди в морской воде — это  $\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}$  и остальные 10—30% примерно поровну делят  $\text{CuCO}_3$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Cu}(\text{OH})^+$ . Наконец, по модели А. Цирино и С. Ямамото (Zirino, Yamamoto, 1972), при нормальном pH морской воды (8,1) 90% меди приходится на комплекс  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , 8% —  $\text{CuCO}_3$  и примерно по 1% —  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{CuOH}^+$ . Как можно видеть, результаты разных авторов сильно отличаются друг от друга.

В настоящее время трудно отдать кому-либо предпочтение. Подчеркнем, что в двух последних работах, в отличие от более ранних работ, истинно ионной меди  $\text{Cu}^{2+}$  отводится явно подчиненное значение. В ряде работ (Slowey et al., 1967; Foster, Morris, 1971) было экспериментально показано, что ионная медь составляет 40—100% от общей растворенной меди. Это на первый взгляд не согласуется с теоретическим предсказанием. А. Камп-Нильсен (Camp-Nielsen, 1972) указал на переоценку результатов определений ионной меди, выполненных колориметрическим методом по Дж. Стрикленду и Т. Парсонсу (Strickland, Parsons, 1967). Диэтилдитиокарбаминатным методом наряду с истинно ионной определяется медь, присутствующая в виде слабых комплексов, которые могут обмениваться с комплексообразующим реагентом, используемым при анализе. Для определения иона  $\text{Cu}^{2+}$  рекомендовано применять полярографию и ион-селективные электроды.

Итак,  $\text{Cu}^{2+}$  в морской воде составляет лишь единицы процентов от растворенной меди. Однако противоречия между теоретическими расчетами и экспериментом по существу нет, так как во всех упомянутых работах под ионной медью понимается не только ион  $\text{Cu}^{2+}$ , но и все неорганические комплексы меди. К сожалению, не все методы, применяющиеся при определении ионной меди, дают вполне сопоставимые результаты. Так, Д. Хард (Hurd, 1969) называет ионно-растворимой медью сумму тех ее форм, которые адсорбируются на колонке ионообменной смолы Chelex-100 (очищенная форма Дауэкс-А-1) при натуральном pH морской воды. При жидкостной экстракции с помощью наиболее часто используемых систем АПДК—МИБК и ГМДТК—ГМА—БА при натуральном для морской воды pH происходит некоторое завышение концентрации ионной формы металла, как и в случае диэтилдитиокарбаминатного метода. Поэтому определяемую при этом форму правильнее называть экстрагируемой формой.

Медь, связанная в органические комплексы, определяется экстракцией хлороформом (Slowey et al., 1967), который извлекает не более 1% ионной меди.

Наконец, общую растворенную форму определяют после жесткой кислотной обработки или ультрафиолетового облучения морской воды. Цель обработки — разрушение органических комплексов и перевод связанных в них металлов в ионную форму. То же относится и к коллоидам. П. Фостер, А. Моррис (Foster, Morris, 1971) облучали морскую воду в силикатном стекле в течение 5 час ультрафиолетовой лампой мощностью 1 кат. Д. Хард

(Hurd, 1969) выдерживал 250 мл морской воды в течение 12 час при 95—100° С с добавлением 20 мл конц.  $\text{HClO}_4$ . Дж. Слоуей и Д. Худ (Slowey, Hood, 1971) для окисления органического вещества обрабатывали воду перманганатом калия и серной кислотой.

В воде близ Гавайских островов Д. Хард (Hurd, 1969) находил 0,23—0,48 мкг/л ионной меди, что составляло 46—49% от общей растворенной меди. В открытых водах Тихого океана процент ионной меди был того же порядка, 10—59% (0,13—1,3 мкг/л), концентрация общей растворенной меди оказалась в пределах 1,3—2,2 мкг/л. При подкислении воды до pH 3,0 часть органокомплексов разрушается, освобождая некоторое количество меди. Эта форма, названная Д. Хардом кислотнo-лабильной, составляла 20% в прибрежных и 15—32% в открытых водах. Сумма ионной и кислотнo-лабильной форм была всегда меньше, чем общая растворенная медь. Природа остаточной меди не ясна. Это довольно стабильные соединения, разрушающиеся только при жесткой кислотной обработке.

Определения трех форм растворенной меди (экстрагируемой, органосвязанной, общей растворенной) были выполнены в 125 пробах вод Тихого океана (Демина, Гордеев, 1977). На глубинах от 0 до 100 м (53 пробы) было обнаружено в среднем 1,04 мкг/л  $\text{Cu}_{\text{экстр}}$  (69%), 0,37 мкг/л  $\text{Cu}_{\text{орг}}$  (25%), 1,5 мкг/л  $\text{Cu}_{\text{общ. раств}}$ ; остаточная форма меди (0,09 мкг/л) составила 6%; глубже 100 м (72 пробы) концентрация  $\text{Cu}_{\text{экстр}}$  не изменилась — 1,04 мкг/л (80%), снизилась  $\text{Cu}_{\text{орг}}$  — 0,16 мкг/л (12%), за счет которой упала и концентрация общей растворенной меди — 1,3 мкг/л; почти не изменилась концентрация остаточной меди — 0,10 мкг/л (8%). Органически связанная медь дает два максимума, один из которых приурочен к зоне фотосинтеза (0—50 м), другой к глубинам 500—1000 м. Верхний максимум объясняется, по-видимому, накоплением органических соединений, обусловленным прижизненными процессами планктона; нижний максимум связан, вероятно, с распадом отмерших организмов и выделением меди (и других металлов) в виде органических комплексов. Дж. Слоуей и др. (Slowey et al., 1967) попытались выяснить, с чем связана медь в этой фракции. Пропуская хлороформные экстракты через колонку силикагеля, они установили, что это фосфолипиды, аминоклипиды и порфириновая фракция липидов.

**Взвешенные формы.** В первом приближении можно выделить три формы элементов взвеси: 1) силикатную, входящую в состав минеральных частиц взвеси; 2) биогенную, входящую в состав органических частиц взвеси; 3) гидрогенную (легкорастворимую), остающуюся за вычетом первых двух форм из общего содержания его во взвеси; сюда относится количество металла, адсорбированного на минеральных и органических частицах взвеси, а также находящегося для некоторых элементов (например, Fe) в виде частиц или пленок гидроокиси и соосаждающегося с ними.

**Методы определения количественных соотношений между разными формами элементов во взвеси аналитическими методами по существу еще не развиты.** Обработка взвеси разбавленной соляной кислотой (Williams, Chan, 1966) затрагивает все три формы металлов. Американским ученым П. Р. Бетцером (1973) было предложено обрабатывать фильтр со взвесью 25%-ной уксусной кислотой, в результате чего из взвеси выщелачиваются свободные окиси железа, карбонатная фракция взвеси и адсорбированные катионы, в то время как взвешенные алюмосиликаты остаются неразрушенными. При такой обработке взвеси из выделенных нами трех форм в кислотный раствор переходит полностью третья и частично вторая формы.

**С и л и к а т н а я ф о р м а.** Минеральные частицы попадают в океанские воды из разных источников: с речным стоком, атмосферной пылью, при абразии берегов, с ледовым стоком и т. д. Около  $\frac{3}{4}$  терригенного материала, поступающего в Мировой океан за год, поставляется реками (Лиси-



цын, 1974). Поэтому интересно посмотреть, изменяется ли химический состав терригенного вещества при переносе его от водосборов к океану речными водами. В нашей работе (Гордеев, Лисицын, 1978) среднее содержание химических элементов во взвесах рек мира сравнивается с их кларковым содержанием в осадочных породах. Оказалось, что для многих элементов среднее содержание в речных взвесах мало или совсем не отличается от их кларковых содержаний (рис. 11.2). В то же время речные взвеси беднее осадочных пород такими элементами, как U, Ta, Ba, Cs, Rb, Hf, Ga, Th, Sr и заметно богаче Mo, Cd, Pb, Zn, Ag. Можно предположить, что обеднение взвесей указанными элементами связано с разбавлением их органическими частицами и слабой сорбцией этих элементов окислами железа (и, возможно, марганца), покрывающими частицы взвеси и составляющими 40—50% от суммарного Fe (и Mn) во взвесах Амазонки и Юкопа (Gibbs, 1973).

И. Ю. Лубченко и И. В. Белова (1973), применив для оценки сорбции металлов аморфными окислами железа и марганца метод Мира и Джексона (обработка образцов гидросульфитно-лимоннокислой смесью в буферном растворе бикарбоната натрия), получили следующий ряд (по возрастанию роли сорбции): V—Cr—Ga—Ni—Co—Pb—Cu. Обогащение речных взвесей Cd, Zn, Pb, Ag можно объяснить, с одной стороны, сорбцией их гидроокислами Fe и Mn, глинистыми минералами и ассоциацией с органическим веществом, с другой стороны, возможным техногенным загрязнением взвесей этими металлами. Известно, что далеко не вся речная взвесь попадает в открытый океан. Основная часть ее (около 9/10 от исходной) остается в устьях рек, лиманах, окраинных морях. Открытого океана достигают лишь наиболее тонкие фракции взвеси, обогащенные по сравнению с более крупными фракциями такими элементами, как Cd, Pb, Cu, Zn и др., т. е. элементами, связанными с гидроокисями Fe и Mn, являющимися их носителями.

Силикатные частицы, выносимые реками в океан, в целом не испытывают существенных изменений в процессе переноса, что позволяет проводить грубую оценку силикатной формы элемента во взвеси расчетным путем.

В глубинных водах Мексиканского залива Fe<sub>взм</sub> на 95—97% состоит из силикатного железа (Felly, 1975), в водах залива Мэн взвешенное железо также почти полностью связано с силикатами, для марганца силикатная форма не является основной (Spencer, Sachs, 1970).

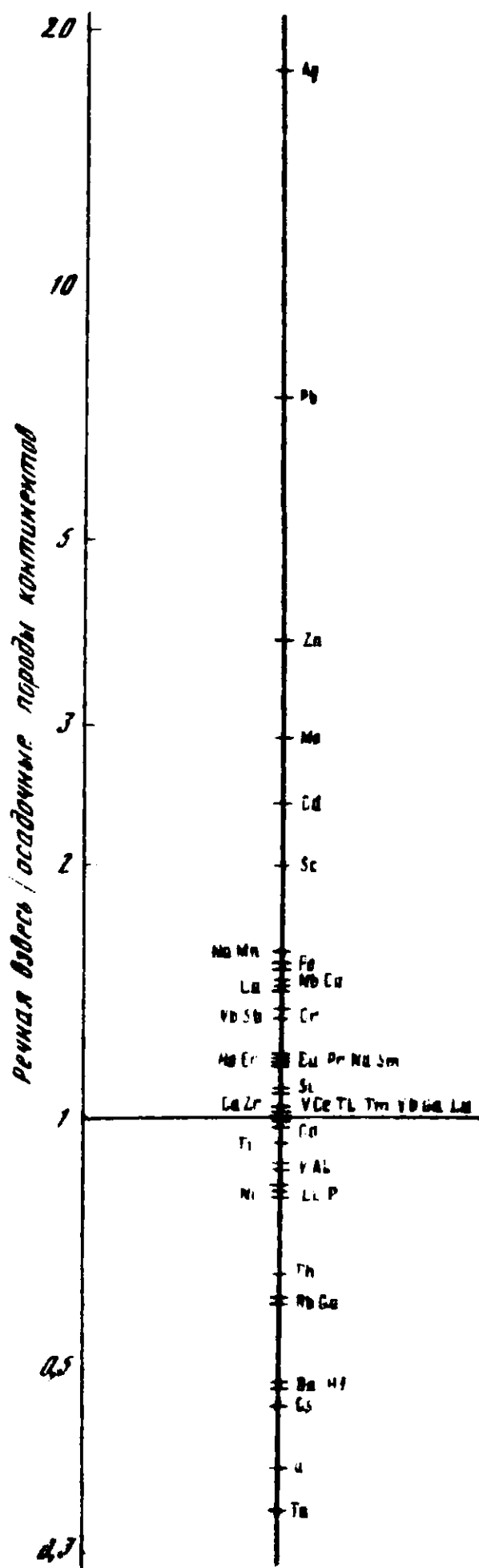


Рис. 11.2. Сравнение средних содержания химических элементов в речных взвесах и осадочных породах континентов



**Биогенная форма.** Биогенная часть взвеси включает в себя органическое взвешенное вещество, аморфный кремнезем, карбонат кальция, азот и фосфор. В первом приближении можно допустить, что биогенное вещество взвеси имеет примерно то же содержание металла, что и планктон из тех же районов океана.

Хорошо известно, что концентрации химических элементов и особенно микроэлементов в планктоне очень изменчивы. Однако если нормализовать содержание элементов в планктоне к сумме трех микроэлементов  $Al + Fe + Zn$ , как это сделали К. Бострём и др. (Boström et al., 1974) (для нормализации выбраны элементы, не являющиеся основными, но содержащиеся

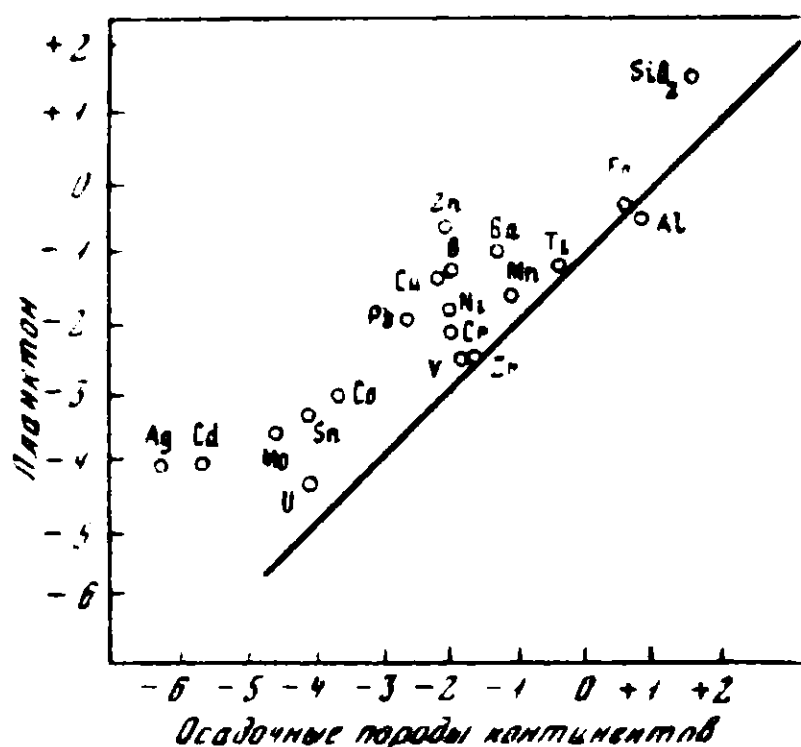


Рис. 11.3. Сравнение нормализованных к сумме  $Al + Fe + Zn$  средних содержаний элементов в планктоне и в осадочных породах континентов (в логарифмической шкале) (цит. по: Boström et al., 1974, с дополнениями авторов)

в планктоне в больших количествах, чем другие микроэлементы; сумма трех элементов вместо одного взята для большей надежности расчетов), то разброс в элементарном составе планктона оказывается много меньше, чем можно было бы ожидать. Более того, нормализованные результаты анализов планктона оказываются подобными не только у разных исследователей, но и для разных групп фито- и зоопланктонных организмов. Сравнение нормализованных средних содержаний элементов в планктоне и в осадочных породах (в логарифмической шкале) показало, что  $Al$ ,  $Fe$ ,  $Ti$ ,  $Mn$ ,  $Zr$  и  $V$  присутствуют в планктоне и осадочных породах примерно в одинаковых пропорциях (рис. 11.3). Некоторое обогащение планктона отмечено для  $SiO_2$ ,  $Ba$ ,  $Ni$  и  $Cr$ , особенно богат планктон в сравнении с глинами такими элементами, как  $Sr$ ,  $Cd$ ,  $B$ ,  $Pb$ ,  $Cu$  и  $Zn$ . Логично предположить, что в

первую очередь для этих элементов доля биогенной формы во взвеси должна быть наиболее существенной.

Д. Спенсер и Л. Сакс (Spencer, Sachs, 1970) отмечали, что в поверхностной взвеси залива Мэн  $Cu$  и  $Zn$  в значительной степени связаны с фитопланктоном, но не могли только этим объяснить содержание меди и цинка во взвеси.

**Гидрогенная форма.** К этой форме элемента во взвеси относится наиболее подвижная его часть.

Рассматривая факторы, контролирующие концентрации 13 редких элементов в морской воде ( $Cu$ ,  $Zn$ ,  $Cd$ ,  $Bi$ ,  $Hg$ ,  $Pb$ ,  $Ag$ ,  $Cr$ ,  $V$ ,  $Ni$ ,  $Co$ ,  $Mo$ ,  $W$ ). К. Краускофф (1963) пришел к выводу, что процесс адсорбции на гидроокисях железа и марганца, глинистых частицах, планктоне является одним из определяющих факторов для  $Cu$ ,  $Zn$ ,  $Pb$  и  $Cd$ . Хуже адсорбируются  $Co$  и  $Ni$ .  $Ag$  хорошо адсорбируется только планктоном. Кроме адсорбционных процессов очень важное значение имеет соосаждение металлов с гидроокисями железа и марганца.

Выщелачивание глубинной взвеси Мексиканского залива показало, что в раствор переходит лишь 3—5%  $Fe_{\text{гзв}}$  (Felly, 1975). При обработке фильтративной взвеси из залива Dutch Wadden Sea (Северное море) 0,1 N HCl выщелачивалось 80—100% (в среднем 90%)  $Cu$ ,  $Zn$  и  $Mn$  (Duinker, Van Eck, Nolting, 1974); фракция выщелаченного  $Fe$  оказалась значительно меньшей.

Таблица 11.2. Формы Fe, Mn, Cu и Zn во взвеси на района Перуанского апвеллинга и Перуанского течения (оценка расчетным методом)

Элемент	Формы во взвеси * (в % от вала)			Элемент	Формы во взвеси * (в % от вала)		
	силикатная	биогенная	гидрогенная		силикатная	биогенная	гидрогенная
Fe	$\frac{15-45}{39}$	$\frac{8-30}{17}$	$\frac{45-70}{44}$	Cu	$\frac{0-2}{0,5}$	$\frac{1-17}{6}$	$\frac{83-99}{93,5}$
Mn	$\frac{2-15}{33}$	$\frac{0,5-5}{5}$	$\frac{74-97}{62}$	Zn	$\frac{0-1}{0,3}$	$\frac{23-67}{25}$	$\frac{30-77}{75}$

\* В числителе дан разброс величин относительного вклада разных форм существования металлов во взвеси на ст. 544, 552 и 558 (6 проб взвеси с глубин от 0 до 800 м, 8-й рейс НИС «Дмитрий Менделеев»), в знаменателе — среднее для всего океана.

Даже учитывая возможное завышение этих цифр, можно говорить о важной роли сорбированной формы для Cu, Zn и сорбированной и гидроксидной формы для Mn.

Во время 8-го рейса НИС «Дмитрий Менделеев» на нескольких станциях в районе Перуанского апвеллинга и Перуанского течения нами были выполнены сборы взвеси и планктона (Гордеев, 1974). Во взвеси были определены Si, Al, Fe, Mn, Cu, Zn,  $C_{org}^2$ , в планктоне — Fe, Mn, Cu, Zn. Эти данные позволяют приблизительно оценить формы Fe, Mn, Cu и Zn во взвеси расчетным путем. Расчеты были проведены при следующих предположениях: 1) отношение металла к алюминию в силикатной составляющей взвеси равно среднему отношению этих элементов для литосферы; 2) содержание металла в биогенной составляющей взвеси равно его содержанию в планктоне.

В таблице 11.2 приведены некоторые результаты таких расчетов. На рассматриваемых станциях, характеризующихся высокой биологической продуктивностью, силикатная форма  $Fe_{взв}$  составляет 15—45%. Доля биогенного железа колеблется около 10%, достигая 29% в зоне максимального развития планктона. Гидрогенное (подвижное) железо составляет около половины всего взвешенного железа. Соотношения форм взвешенных Cu, Zn и Mn значительно отличаются от подобных соотношений для Fe. Для Cu и Mn явно преобладает подвижная форма, доля которой обычно более 90%. Доля силикатной меди незначительна, обычно она не превышает 1—2%. Биогенные Cu и Mn также сильно уступают подвижной форме и составляют единицы процентов. Цинк несколько отличается от меди и марганца. При явно второстепенной роли силикатной формы биогенная и подвижная формы цинка находятся примерно в одинаковых пропорциях, меняясь в зависимости от района и глубины.

Станции 544, 552 и 558 расположены на широтном разрезе через зону апвеллинга почти перпендикулярно берегам Перу (рис. 11.4). Можно видеть, что по мере удаления от берега соотношение форм металлов во взвеси меняется. Направленность изменений одинакова для всех четырех металлов, а именно: силикатная форма наиболее важна в прибрежной зоне, роль биогенной формы максимальна в зоне павышнего развития планктона, гидрогенная форма достигает максимума в открытых водах океана. С ростом глубины резко падает значение биогенной формы (растворение), силикатная форма, в целом мало меняясь абсолютно, несколько возрастает по отношению к общей взвешенной форме металла.

\* Определения Е. А. Романюк-Вича.

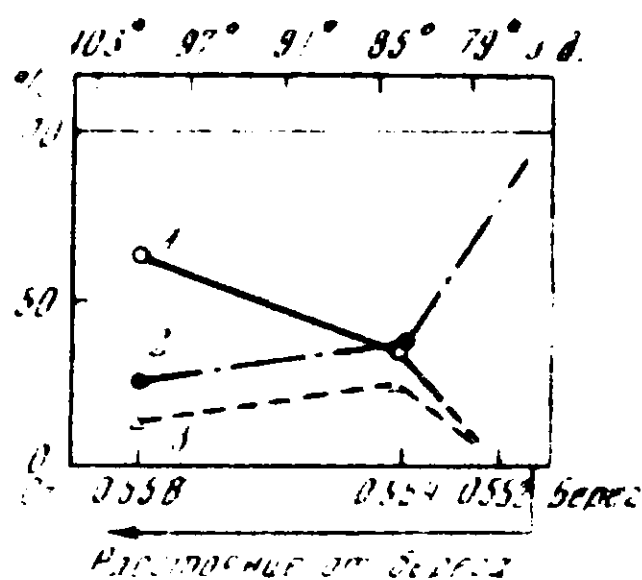


Рис. 11.4

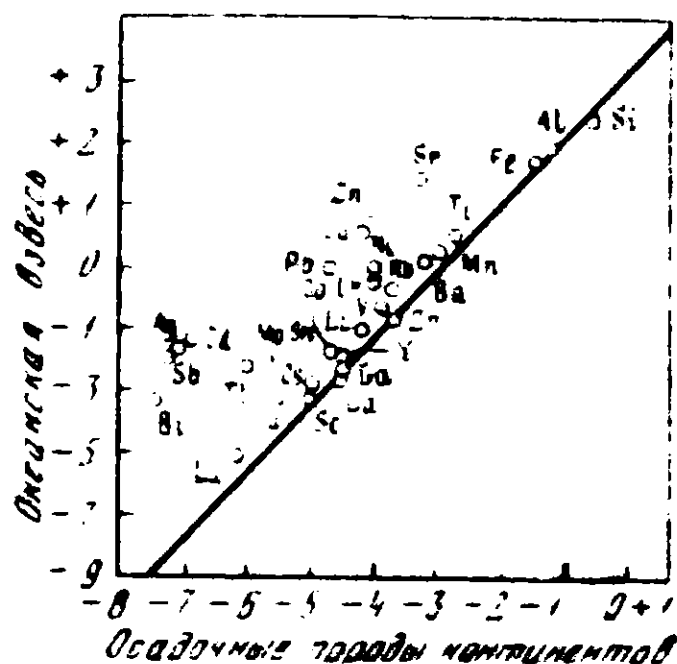


Рис. 11.6

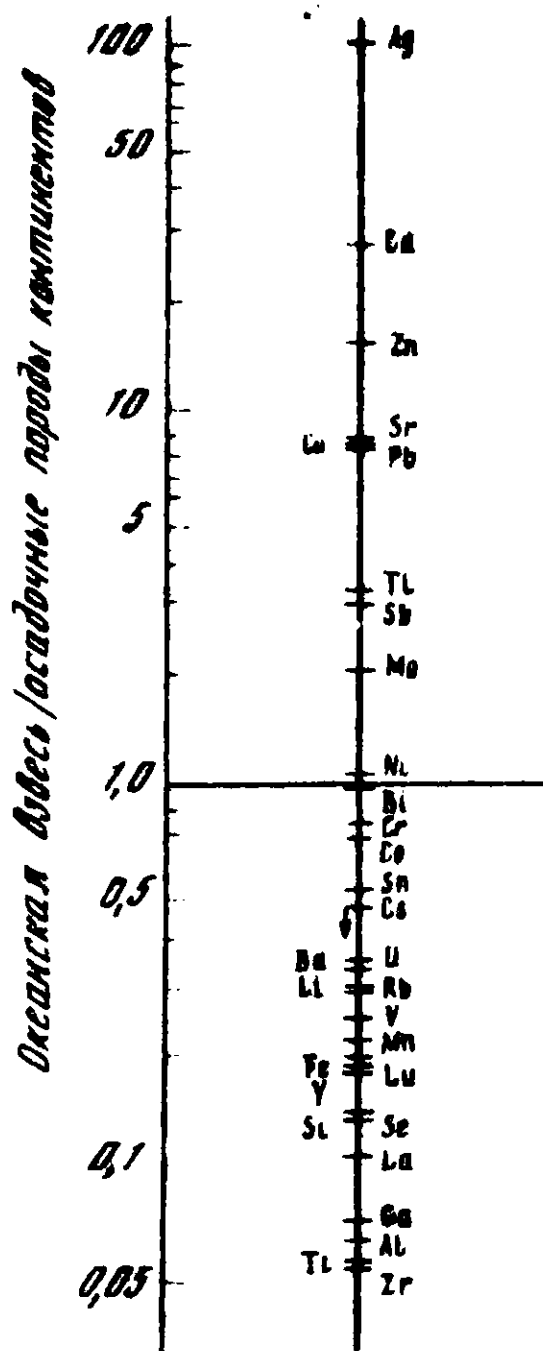


Рис. 11.5

Рис. 11.4. Наменение форм взвешенного железа (в % от  $\Sigma \text{Fe}_{\text{взв}}$ ) в поверхностных водах перуанского апвеллинга в зависимости от расстояния от берега (Гордеев, 1974)

Формы железа: 1 — гидрогенное; 2 — силикатное; 3 — биогенное

Рис. 11.5. Сравнение средних содержаний [химических элементов в океанской взвеси и в осадочных породах континентов

Рис. 11.6. Сравнение нормализованных к сумме  $\text{Al} + \text{Fe} + \text{Zn}$  средних содержаний химических элементов в океанских взвесах и в осадочных породах континентов (в логарифмической шкале)

Район Перуанского апвеллинга не является типичным для открытого океана. Поэтому применим ту же схему расчета к средним величинам концентрации металлов в океанах, приведенным в табл. 11.1. Средняя концентрация взвеси в океане принята нами равной  $200 \text{ мкг/л}$ ,  $C_{\text{орг.взв}} = 50 \text{ мкг/л}$ . К сожалению, имеется очень мало данных о химическом составе планктона из открытых океанских вод.

В 8-м рейсе НИС «Дмитрий Менделеев» было получено 16 проб недифференцированного планктона. Среднее содержание Fe оказалось равным 0,14%, Mn 0,0013%, Cu 0,0060%, Zn 0,085%. Очень близкие значения были получены для тихоокеанского микропланктона Дж. Х. Мартином и Г. А. Науэром (Martin, Klauer, 1973). Биогенная часть взвеси составляет примерно 60% от общей взвеси. Таким образом, получаем, что в среднем для океанских вод силикатная форма Fe составляет 39%, Mn 33%, Cu 0,5%, Zn 0,3%, биогенная форма Fe 17%, Mn 5%, Cu 6%, Zn 25%, гидрогенная (подвижная) форма Fe 44%, Mn 62%, Cu 93%, Zn 75%. Несмотря на оче-

Таблица 11.3. Относительный вклад разных форм Fe, Mn и Cu в речных и океанских взвесьях (в %)

Форма взвешенного металла	Fe		Mn		Cu	
	река *	океан	река *	океан	река *	океан
Силикатная	45—48	39	33—41	33	81—90	0,5
Биогенная	6—11	17	5—8	5	3—6	6
Гидрогенная	40—47	44	51—60	62	6—14	93,5

\* Данные Р. Гиббса (Gibbs, 1973) для взвеси рек Амазонки и Юкона.

видную условность подобных расчетов, полученные результаты в целом подтверждаются пусть еще очень малочисленными фактическими данными, о которых упоминалось ранее (Felly, 1975; Duinker et al., 1974).

Если сравнить океанскую взвесь с речной, то можно видеть (табл. 11.3), что вклад биогенной формы Fe, Mn и Cu как в речную, так и в океанскую взвесь по существу одинаков; то же касается подвижных форм Fe и Mn. Очень резко изменяется соотношение силикатной и подвижной форм меди в сторону увеличения роли подвижной формы в океанской взвеси. Это связано, по-видимому, как с уменьшением терригенной составляющей взвеси в океанской воде, так и с большей тонкостью, следовательно, и с более высокой сорбционной способностью океанской взвеси в сравнении с речной взвесью.

Сопоставим теперь средние содержания микроэлементов в океанской взвеси (см. табл. 11.1) с их средними содержаниями в осадочных породах континентов (рис. 11.5). Из рисунка ясно видно, что большая группа элементов находится в океанской взвеси в заметно меньших концентрациях, чем в осадочных породах — Si, Al, Ti, Fe, Mn, Zr, Ga, Sc, Ba, Li, Rb, Cs, V, Y, La, Lu, U — это 1-я группа. Для другой группы концентрации близки — Ni, Co, Cr, Mo, Sn, Bi — 2-я группа и, наконец, группа элементов, явно обогащающих взвесь, — Cu, Zn, Pb, Sr, Cd, Ag — 3-я группа. Если нормализовать каждый элемент к сумме  $Al + Fe + Zn$ , как это делает К. Бострём и др. (Boström et al., 1974) для планктона (см. рис. 11.3), то оказывается, что нормализованные Si, Al, Fe, Mn, Ti, Zr, Sc, Ga, La, V, Y, Li, Rb, Cs, Lu во взвеси и в осадочных породах находятся в близких пропорциях, некоторое отклонение от пропорциональных соотношений наблюдается для Ni, Co, Cr, Sn, Ba, Mo, U, Bi. Ti и сильно отклоняются в сторону обогащения взвеси Pb, Cu, Zn, Cd, Ag, Sr, Sb (рис. 11.6). Пониженное содержание во взвеси по отношению к осадочным породам Al, Si, Ti, Fe, Mn, Ga, Sc, Zr, Li, Rb, Cs, V, La, Lu объясняется разбавлением терригенной части взвеси органическим материалом, не концентрирующим эти элементы (кроме Si), а также слабой склонностью их к сорбции на частицах взвеси. Кремний попадает в 1-ю группу, хотя и концентрируется планктоном. Возможно, среднее содержание Si во взвеси (см. табл. 11.1) несколько занижено из-за малого количества проб из районов высоких широт, где широко развиты диатомовые.

Вхождение Ni, Co, Cr, Mo, Ti, Bi и Sn во 2-ю группу объясняется заметным концентрированием их в планктоне, кроме Ti и Bi, содержания которых в планктоне неизвестны, а также адсорбцией их на взвеси. Значительное обогащение элементами 3-й группы — Cu, Zn, Pb, Ag, Cd, Sb, Sr — океанской взвеси по отношению к осадочным породам связано как с сильной концентрировкой их планктоном (особенно Zn, Ag, Cd, Sr), так и с повышенной в сравнении с другими элементами способностью к адсорбции

на частицах гидроокисей железа и марганца и глинистых минералах (Cu, Zn, Pb, Cd). Нельзя исключить и возможность антропогенного фактора — это в первую очередь касается Pb (Гордеев, 1975). Большая группа редких элементов (Be, Ge, Se, Te, лантаниды и др.) из-за крайне скудной информации осталась вне поля нашего внимания.

11.1.14. Подвижность микроэлементов в океане

Существует несколько отличных друг от друга форм выражения подвижности элементов (Лисицын, Гордеев, 1974). Чаще всего о подвижности судят на основании средних данных о содержании элементов в океанской воде в растворенной и взвешенной формах. Чем большая часть общего содержания элемента находится в растворе, тем выше его подвижность. Качественно подвижность может быть охарактеризована рядом миграции, который строится по величинам отношений  $Me_{\text{взв}}/(Me_{\text{взв}} + Me_{\text{раств}})$ , причем элементы в ряду располагаются от менее подвижных (с высокими значениями отношения) к более подвижным. Учитывая, что надежность определения средних концентраций микроэлементов в растворе и во взвеси океанских вод различна для разных элементов, не будем выстраивать элементы в ряды подвижности, а разобьем их по группам, как показано в табл. 11.4.

Таблица 11.4. Группы подвижности микроэлементов в океанской воде

Элементы	$\frac{Me_{\text{взв}}}{Me_{\text{взв}} + Me_{\text{раств}}} \cdot 100, \%$	Элементы	$\frac{Me_{\text{взв}}}{Me_{\text{взв}} + Me_{\text{раств}}} \cdot 100, \%$
Al	>50	Ti, Sn, Ag, Cd	1—5
Sc, Ce, Pb, Lu, Th	20—50	Si, Mo, Sb, V, Bi, Ba	0,1—1
Zr, Cr, Y, Fe, Eu	10—20	Li, Rb, Cs, Sr, U	<0,1
Ga, Co, Cu, Mn, Tl, La, Zn, Ni	5—10		

Таблица 11.5. Группы подвижности микроэлементов в речной воде (Гордеев, Лисицын, 1978)

Элементы	$\frac{Me_{\text{взв}}}{Me_{\text{взв}} + Me_{\text{раств}}} \cdot 100, \%$	Элементы	$\frac{Me_{\text{взв}}}{Me_{\text{взв}} + Me_{\text{раств}}} \cdot 100, \%$
Sc, Ti, Al	>99,0	Ni, Li, Ce, Zn,	80—95
Ca, Pb, Ga, La, .	95—99	Cr, Ba	
Cr, Fe, V, Mn, Zr, Rb,		Ag, Mo, Sr, Cd	68—80
Co, Si, Y		U, Sb	<60

Сравним подвижность элементов в океанских водах с их подвижностью в Мировом речном стоке (табл. 11.5). Первое, что бросается в глаза при рассмотрении этих таблиц, это резкие отличия в величинах отношений  $Me_{\text{взв}}/(Me_{\text{раств}} + Me_{\text{взв}})$  в речном стоке и в океане для всех без исключения элементов. Особенно неожиданно то, что элементы-гидролизаты (Al, Ti, Sc, Zr и др.) находятся в океанской воде преимущественно в растворенном состоянии, что, казалось бы, противоречит существующим представлениям об элементах-гидролизатах. Чем объяснить такое положение? Прежде всего необходимо

удостовериться в надежности приведенных в табл. 11.1 средних величин концентраций элементов в растворе и во взвеси океанской воды.

Как уже отмечалось, определение микроэлементов в океанской воде и взвеси сопряжено с большими методическими трудностями. По мере усовершенствования методов отбора и анализа проб воды наши представления о среднем микроэлементном составе океанской воды постоянно расширяются и уточняются (в подавляющем большинстве случаев происходит снижение средних величин концентраций как во взвеси, так и в растворе). Для ряда микроэлементов (Li, Rb, V, U и др.) данные, полученные разными авторами и методами, оказываются достаточно близкими; для таких элементов надежность средних значений, видимо, можно считать удовлетворительной. Однако для большинства микроэлементов степень надежности средних значений концентраций в океане остается пока еще низкой. Несмотря на это есть основания считать полученную нами картину близкой к действительности.

Резкие отличия в величинах отношений  $Me_{взв}/(Me_{раств} + Me_{взв})$  для всех микроэлементов связаны с различием концентраций взвеси в океанских и речных водах на 4—5 порядков, чем в первую очередь объясняется то, что даже для элементов, сильно обогащающих океанскую взвесь (Ag, Cd, Cu и др.), абсолютные содержания их на 2—3 порядка ниже, чем в речных взвесях (см. рис. 11.7, а).

Как можно видеть из табл. 11.6, рассматриваемые отношения при переходе от рек через заливы и открытые моря к океану уменьшаются. Это связано с тем, что основная часть терригенной (обломочной) взвеси осаждается около берегов и по периферии океана, в центральные части попадают наиболее подвижные растворенные формы и только незначительная часть терригенного материала. В результате резко меняется общее соотношение (по сравнению с исходной речной взвесью) в сторону увеличения растворенных форм. Несомненна и роль растворенного органического вещества, связывающего элементы в комплексы и тем самым повышающего растворимость их в океанской воде, а также роль планктона, изменяющего формы нахождения элементов в океане. На общем фоне низких отношений положение элементов в ря-

Рис. 11.7. Сравнение средних содержаний микроэлементов в речных и океанских взвесях и водах (в логарифмической шкале)

а — взвеси; б — растворы; в — общее содержание (взвесь + раствор); стрелка означает, что логарифм отношения может быть ниже указанного значения

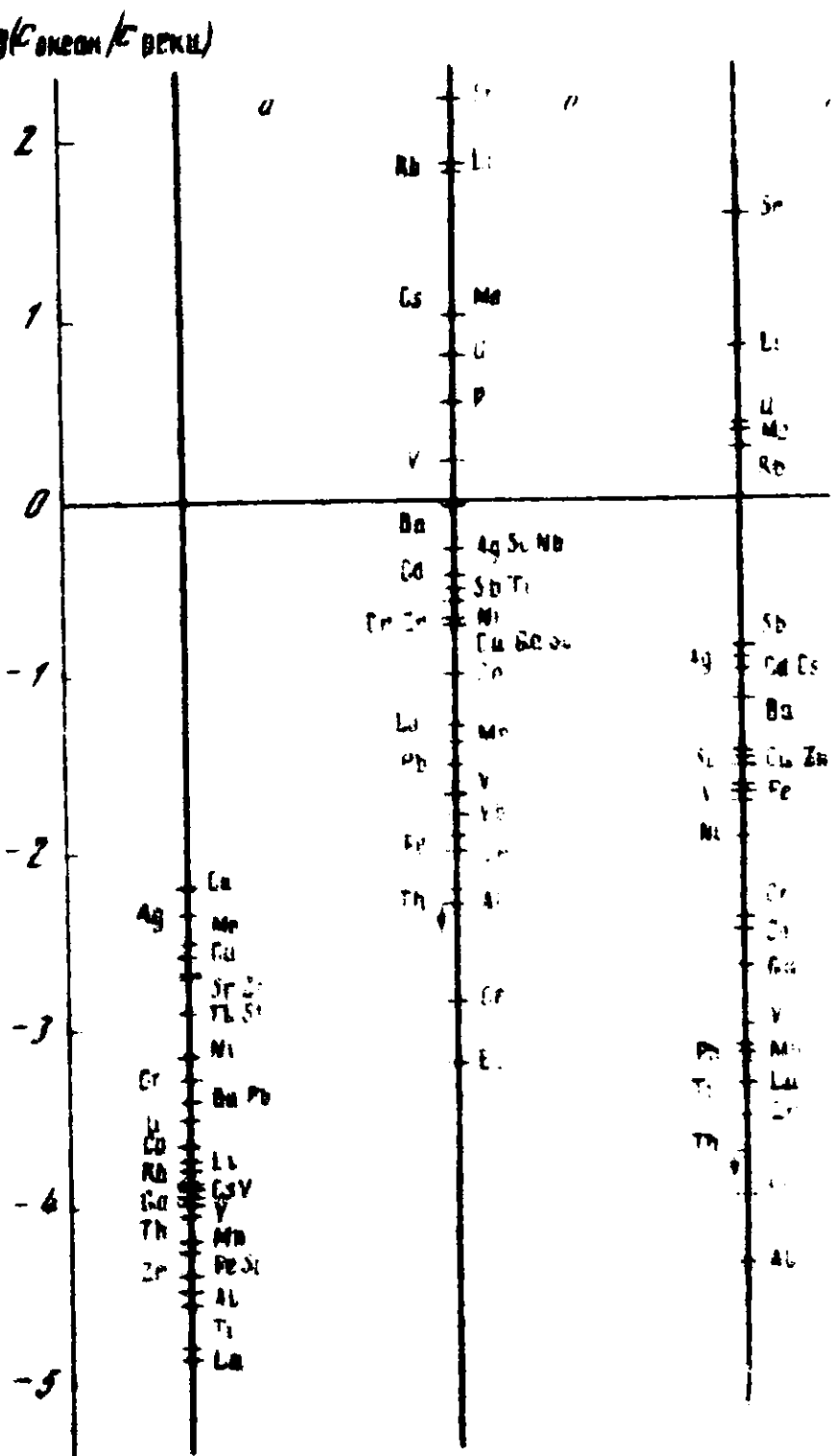


Таблица 11.6. Изменение соотношений взвешенных и растворенных форм элементов при переходе от речного стока к океану

Элемент	Реки	Заливы * (Финский и Риж- ский)	Открытое море * (Балтий- ское)	Открытый океан	Элемент	Реки	Заливы * (Финский и Риж- ский)	Открытое море * (Балтий- ское)	Откры- тый океан
Al	99,6	80—90	50—60	52,4	Cu	85,5	60—70	30—50	7,9
Ti	99,86	80—90	40—50	3,0	Ni	94,5	10—30	8	2,4
Fe	98,5	60—80	15—40	20,6	Co	96,9	2—3	2	6,2
Mn	98,3	5—50	5—15	7,0					

\* Данные Е. М. Емельянова (1974). Величина отношения для Co в водах Финского и Рижского заливов и Балтийского моря, видимо, занижена, так как автором было принято при расчете устаревшее высокое значение концентрации растворенного Co в морской воде (0,5 мкг/л).

дах подвижностей в целом сохраняется. Так, наиболее подвижные в речном стоке U, Sb, Mo, Ag, Cd, Sr остаются таковыми и в океане, а Sc, Al, Fe, Pb, Cr, Zr малоподвижны как в реках, так и в океане.

В то же время имеются существенные перестановки некоторых элементов в рядах. Объяснения таким перестановкам следует искать как в физико-химических изменениях среды и в воздействии на поведение многих элементов в океане такой мощной буферной системы, как морские организмы (об этом речь пойдет несколько позже), так и, очевидно, в недостаточной надежности некоторых данных. Например, Ti из группы малоподвижных в речных водах элементов перемещается в группу довольно подвижных элементов в воде океана. Скорее всего это связано с завышенными данными по растворенному Ti. Также из относительно малоподвижных в реках становятся весьма подвижными в океане Si, Li, Rb и др. Эти элементы присутствуют в океанской воде в растворенном состоянии в значительно более высоких концентрациях, чем остальные микроэлементы.

По-видимому, перестановки в рядах подвижности в какой-то степени связаны с одним недостатком метода определения подвижности элементов через отношение взвешенной формы к сумме взвешенной и растворенной форм. При крайне низких концентрациях микроэлементов в океанской взвеси и подавленной по сравнению с речным стоком ролью терригенной составляющей взвеси (низкий процент силикатной формы) возможна своего рода инверсия подвижности, т. е. элементы, наиболее подвижные — Cu, Zn, Ni и др., обогащая взвесь за счет сорбционных процессов и концентрирования планктоном, становятся при данном способе определения подвижности как бы менее подвижными, чем элементы, для которых степень концентрирования на взвеси существенно ниже (например, Si, V и др.).

Из элементов-гидролизатов, как уже отмечалось, наиболее надежны данные по растворенному ванадию в океане. Но и для него взвешенная форма составляет лишь 0,5% от суммы. Если даже допустить, что концентрация  $V_{\text{взв}}$  занижена на порядок, что маловероятно, то и в этом случае доля взвешенной формы не превысит 5—10%.

То же можно сказать и о других элементах-гидролизатах. Таким образом, при переходе от речных вод через окраинные моря к океанским условиям подвижность всех микроэлементов существенно возрастает, что связано с осаждением преобладающей части речной взвеси и обогащением за счет этого океанских вод растворенными формами элементов.

Это находит свое отражение и в донных осадках океана, для которых на литологическом профиле от шельфа к пелагиали наблюдается снижение вклада обломочной формы элементов и увеличение роли гидрогенных форм



практически для всех элементов, в том числе и гидролизатов. Например, показано, что Zr и Ga в осадках Индийского океана имеют гидрогенные формы, (Лукашин, 1974).

Итак, резкое уменьшение отношений концентраций микроэлементов во взвеси к общей концентрации их в океанской воде не случайно, во-первых, для всех элементов, во-вторых, в океане низкие отношения свойственны также всем элементам, в том числе и определенным с достаточной степенью надежности, и, в-третьих, повышенная подвижность элементов в океане, связанная с резким преобладанием растворенных форм над взвешенными, находит отражение и в глубоководных осадках океана, для которых высока роль гидрогенных форм элементов.

Отсюда следует вывод, имеющий принципиальное значение и заставляющий пересмотреть историю элементов в океанах: сопоставление форм их существования в речных водах и в осадках океанов неправомерно, в океанах в огромных масштабах идет перестройка, дифференциация с осаждением подавляющей части (более  $\frac{9}{10}$ ) элементов, связанных со взвесью, по периферии океанов. В конечном счете это приводит к тому, что практически все элементы в пелагических частях океанов находятся на 80—90% и более в растворенной форме и только Al — на 48%.

Этот вывод, сделанный на основе многолетнего изучения взвеси, заставляет коренным образом изменить представления о большой группе элементов, которые, как считал А. П. Виноградов (1967), находятся в океане в основном в виде взвесей (Ti, Zr, Ga и др.).

Второй вывод принципиального значения появляется в результате выявления роли морских организмов в геохимии микроэлементов.

#### 11.1.15. Роль морских организмов в геохимии микроэлементов

Как уже отмечалось и ранее, для большинства элементов морские организмы играют очень важную, часто определяющую роль во всей их истории в океанах (Лисицын, 1964, 1974; Лисицын, Гордеев, 1974). Главное состоит в том, что планктонные организмы переводят растворенные формы многих элементов во взвешенные — связывают их в панцири и другие скелетные образования, концентрируют для образования мягких тканей, преобразуют в металлоорганические соединения. Далее организмы перемещают эти соединения с поверхности в глубинные слои океана, частично достигая дна. При отмирании организмы распадаются, выделяя в воду органиоинеральные соединения, т. е. переводят нерастворимые формы в растворимые. Воздействуя на разные элементы в неодинаковой степени, морские организмы меняют подвижность элементов и приводят к перестановкам в рядах подвижности в океане, о которых говорилось в предыдущем разделе главы.

Выполненные нами расчеты форм микроэлементов во взвеси (см. табл. 11.2) дают, пусть очень приближенное, представление о доле элемента, связанной с биогенной частью взвеси в данный момент времени. Эта доля может быть и небольшой, однако при высокой продуктивности фитопланктона количество элемента, связываемого фитопланктоном за определенный промежуток времени, например за год, может оказаться очень значительным.

Первичная продукция фитопланктона определяется для Мирового океана в 550 млрд. т в сыром весе, или 100—110 млрд. т в сухом весе (Вогоров, 1971); для обеспечения этой продукции необходимо около 100 млрд. т питательных солей в год. Сопоставляя первичную продукцию (35—70 млрд. т, в среднем 44 млрд. т углерода) с количеством ежегодно поступающего с суши в океан растворенного и взвешенного вещества (около 22 млрд. т).

Таблица 11.7. Количества элементов (м), необходимые для обеспечения первичной продукции фитопланктона Мирового океана за год и поступления этих элементов с речным стоком

Элемент	Среднее содержание в фитопланктоне, % <sup>а</sup>	Среднее отношение элементов к C <sub>орг</sub> в фитопланктоне	Навличение фитопланктоном за год (А)	Вынос реками в год <sup>а</sup>			А/В	Λ/В
				во взвеси	в растворе (В)	в целом (В)		
Si	10	0,70	3,1·10 <sup>10</sup>	4,73·10 <sup>9</sup>	2,2·10 <sup>8</sup>	4,95·10 <sup>9</sup>	6,26	141
Al	0,012	6,4·10 <sup>-4</sup>	2,2·10 <sup>7</sup>	1,54·10 <sup>9</sup>	5,7·10 <sup>6</sup>	1,55·10 <sup>9</sup>	0,014	3,9
Ti	0,003	1,6·10 <sup>-4</sup>	5,6·10 <sup>6</sup>	7,43·10 <sup>7</sup>	1,1·10 <sup>3</sup>	7,45·10 <sup>7</sup>	0,075	50,8
Fe	0,14	7,5·10 <sup>-3</sup>	2,6·10 <sup>8</sup>	9,45·10 <sup>8</sup>	1,5·10 <sup>7</sup>	9,6·10 <sup>8</sup>	0,27	17,3
Mn	0,0013	7,0·10 <sup>-3</sup>	2,4·10 <sup>8</sup>	2,04·10 <sup>7</sup>	3,5·10 <sup>6</sup>	2,1·10 <sup>7</sup>	0,11	6,8
Ba	0,006	3,2·10 <sup>-4</sup>	1,1·10 <sup>7</sup>	7,05·10 <sup>8</sup>	7,0·10 <sup>5</sup>	7,7·10 <sup>8</sup>	1,4	15,7
Cu	0,006	3,2·10 <sup>-4</sup>	1,1·10 <sup>7</sup>	1,48·10 <sup>8</sup>	2,5·10 <sup>5</sup>	1,7·10 <sup>8</sup>	6,5	44
Zn	0,085	4,5·10 <sup>-3</sup>	1,6·10 <sup>8</sup>	5,75·10 <sup>8</sup>	7,1·10 <sup>6</sup>	6,5·10 <sup>8</sup>	24,6	225
Ni	0,0012	6,4·10 <sup>-3</sup>	2,2·10 <sup>8</sup>	1,55·10 <sup>8</sup>	7,9·10 <sup>4</sup>	1,6·10 <sup>8</sup>	1,4	24,7
Pb	0,0025	1,3·10 <sup>-4</sup>	4,5·10 <sup>6</sup>	2,72·10 <sup>8</sup>	3,5·10 <sup>4</sup>	2,75·10 <sup>8</sup>	1,6	12,8
Cd	0,0001	5,4·10 <sup>-6</sup>	1,9·10 <sup>6</sup>	1,30·10 <sup>4</sup>	7,1·10 <sup>3</sup>	2,0·10 <sup>4</sup>	9,5	26,8
Ag	0,00025	1,3·10 <sup>-6</sup>	4,5·10 <sup>4</sup>	2,40·10 <sup>4</sup>	7,1·10 <sup>3</sup>	3,1·10 <sup>4</sup>	1,5	6,3

<sup>а</sup> Использованы данные Дж. Х. Мартина и Г. А. Науэра (Martin, Klauer, 1973), К. Бострёма и др. (Bostrom et al., 1974), А. П. Виноградова (1985—1984), Дж. Д. Смита и Дж. Д. Вартона (Smith, Burton, 1972) и анализы тихоокеанского диатомового планктона (Лисицын, Гордеев, 1974) и антарктического планктона (Лисицын, 1964; Гусарова, 1977).

<sup>б</sup> По В. В. Гордееву, А. П. Лисицыну (1978).

можно видеть, что только органического углерода на поверхности океана производится ежегодно в весовом выражении в 2 раза больше, чем поступает осадочного материала с суши (Лисицын, Гордеев, 1974).

Исходя из ежегодной продукции C<sub>орг</sub> (44 млрд. т С — валовая продукция и 35 млрд. т С — чистая продукция без затрат на дыхание — Бруевич, 1978, с. 329) можно в первом приближении определить захват элементов фитопланктоном Мирового океана в год, зная характерные отношения элемента к органическому углероду в фитопланктоне.

В таблице 11.7 приведены данные о ежегодном захвате элементов при биогенных процессах в океане в сопоставлении с их поставкой в год в растворах и взвесах рек с суши. Из таблицы видно, что захват планктоном из воды различных элементов за год сильно меняется от элемента к элементу. В биологический круговорот вовлекается менее 1/10 поставляемого реками мира количества Al, Ti, почти полностью используются Ba, Ni, Pb, Ag, неоднократно используются Cd, Zn, Cu, Si. Следует, однако, подчеркнуть, что планктон, как правило, не может извлекать элементы, находящиеся в кристаллических решетках минералов, т. е. большая часть элементов, заключенных в речной взвеси, оказывается для планктона недоступной. Кроме того, значительная, а местами и основная часть речных взвесей (до 90—95% для Амазонки и некоторых рек восточного побережья США) (Milliman et al., 1975; Meade et al., 1975) отлагается в устьях рек и прилегающих районах шельфа. Поэтому правильнее сравнивать захватываемое планктоном количество элемента не с общим выносом его реками, а только с его растворенной, наиболее доступной фитопланктону частью. Из последней колонки табл. 11.7 следует, что при таком подсчете поставляемые реками растворенные металлы должны использоваться планктоном неоднократно, а некоторые элементы — десятки и сотни раз, прежде чем они попадут на дно океана. Мор-

ские организмы — мощная буферная система, регулирующая постоянство химического состава вод океана. Если извлечение какого-либо жизненно важного соединения превысит его поступление с суши, то это незамедлительно вызывает сокращение или гибель соответствующей группы организмов и восстановление равновесия.

## 11.2. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ И ПО ВЕРТИКАЛИ

Как уже подчеркивалось, микроэлементы в океанской воде находятся в двух основных формах — растворенной и взвешенной. Несмотря на постоянно увеличивающееся количество данных по содержанию растворенных микроэлементов в океанских водах, их все еще явно недостаточно для построения схем распределения того или иного микроэлемента в поверхностных водах океанов, хотя первые попытки в этом направлении уже делаются (Емельянов, Власенко, 1972; Морозов и др., 1975).

В целом концентрации большинства микроэлементов в морях выше, чем в океанах, и в прибрежных океанских водах выше, чем в открытых. В ряде работ (например, Abdullah et al., 1972; Preston et al., 1972; и др.) показано влияние антропогенного фактора на воды некоторых прибрежных регионов. Однако и без учета этого фактора близость суши, основного поставщика растворенного и взвешенного материала в океан, должна сказываться на уровнях концентраций микроэлементов в воде. Были проведены специальные работы в этом отношении. Например, Р. Честер и Дж. Стонер (Chester, Stoner, 1974), проанализировав 41 пробу прибрежных (удаленных от берегов не более чем на 400 км) и 38 проб открытых вод из различных регионов Мирового океана, пришли к заключению, что концентрации Cu, Zn и Cd лежат примерно в одних пределах как в шельфовых, так и в открытых водах, в то время как концентрации Ni и Mn выше в прибрежных водах.

К настоящему времени построены первые схематические карты распределения взвешенных Si, Al, Fe, Cu, Zn, Cd в поверхностных водах Тихого океана (Гордеев, 1974; Орешкин, 1977), Al, Ti, Fe, Mn, Cu, Zn, Ni, Pb, Cd, Sr — Атлантического океана (Емельянов, 1977; Морозов и др., 1975), SiO<sub>2</sub> (аморфн.), CaCO<sub>3</sub>, Fe, Mn, Ti, Ni, Co, Cr, V, Zr, Ga — Индийского океана (Лисицын, 1964; Гордеев, 1968; Лукашин, 1974; Лисицын, Богданов, 1975).

Основными источниками поступления терригенного осадочного материала и химических элементов в его составе в океан являются речной сток, ледовый сток и абразия берегов, атмосферная (золотая) взвесь, а также вулканизм и подземный сток. Оценить роль отдельных источников в поставке микроэлементов в океан очень трудно. Ориентировочные подсчеты, выполненные для Тихого и Индийского океанов (Гордеев, 1974; Лукашин, 1974), показали, что для большинства элементов основным источником является речной сток. Ледовый сток имеет существенное значение только в приантарктических районах океанов; также локальное значение имеет абразия берегов. Важное значение, особенно на границах аридных и гумидных зон океанов, имеет золотое поступление в первую очередь для таких элементов, как Pb, Zn, Cu (Гордеев, 1974). Осадочный материал, попадающий в океан из разных источников, включается в сложную систему течений различных скоростей и направлений, подъемов и опусканий вод, в результате чего нередко теряется связь осадочного материала с его источником. Терригенный материал смешивается с биогенным, годовая продукция которого в Мировом океане в 2 раза больше годовой поставки обломочного и глинистого материала.

На рисунках 11.8—11.10 показаны схемы распределения в поверхностных водах Мирового океана взвешенных Si, Al и Fe. Алюминий является индикатором терригенного вещества, и по существу распределение его во

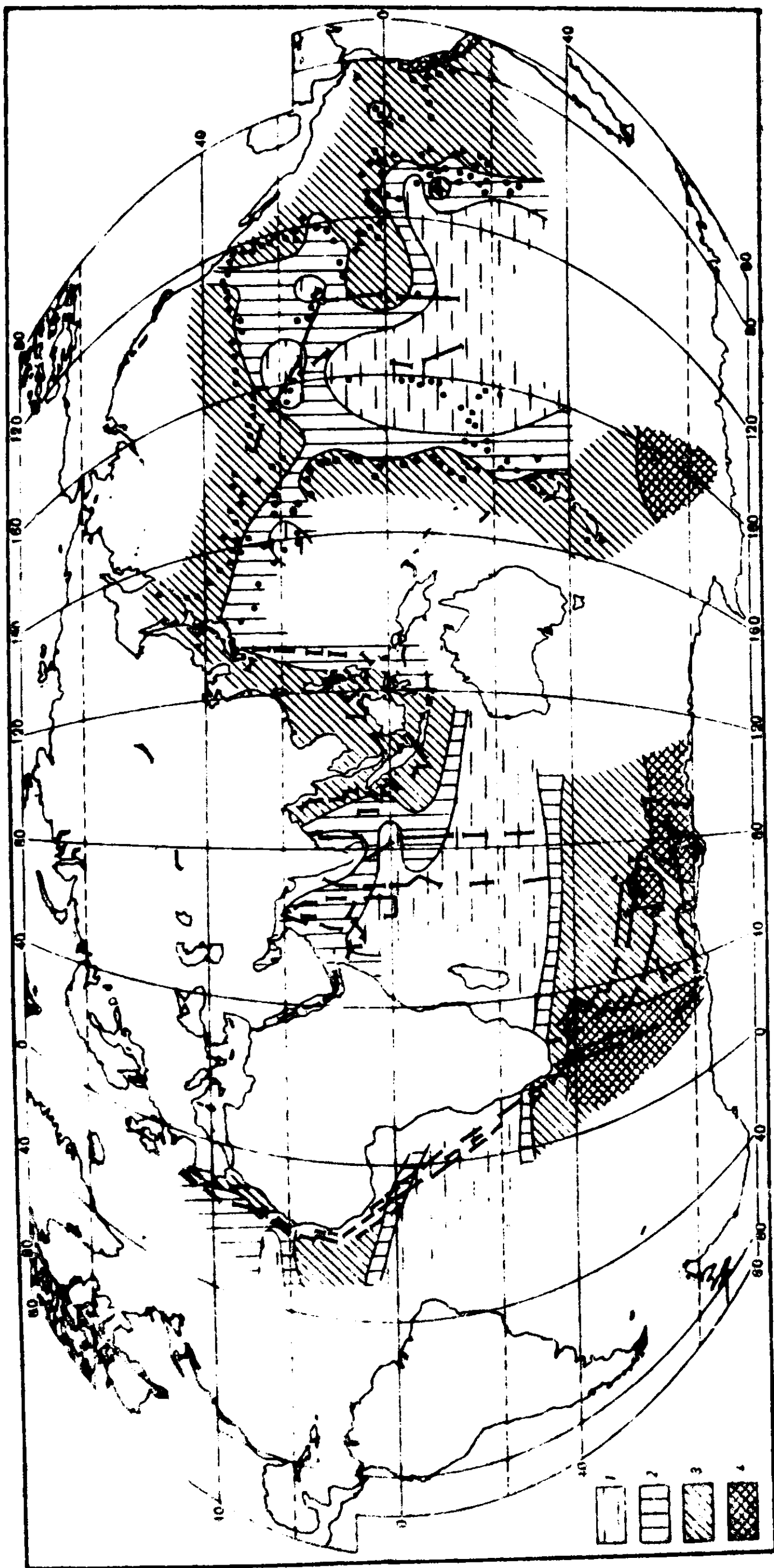


Рис. 11.8. Схема распределения взвешенного кремния в поверхностных водах Мирового океана

а (в атм/л): 1)  $< 2.5$ ; 2)  $2.5-5.0$ ; 3)  $5.0-10.0$ ; 4)  $> 10.0$

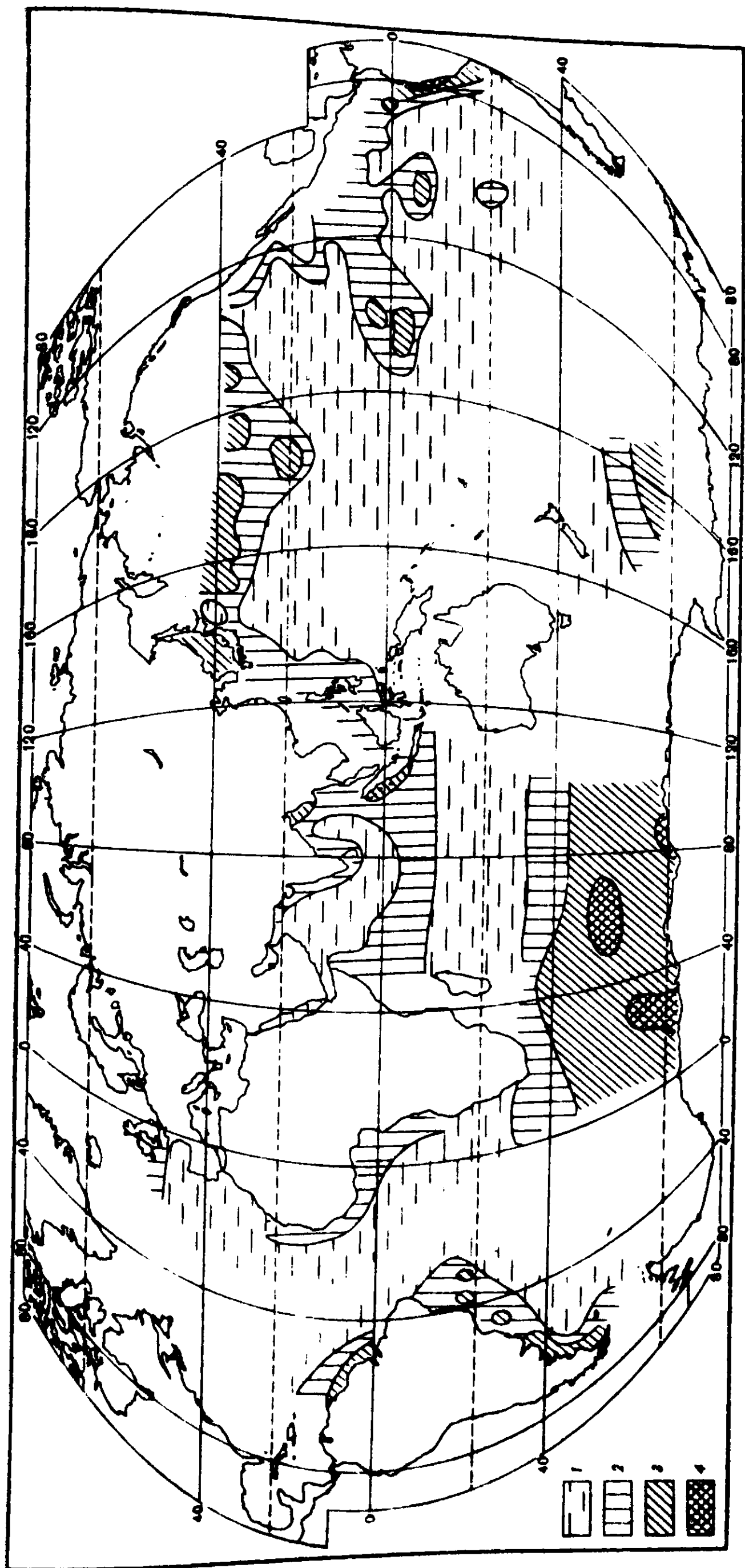


Рис. 11.8. Окончание

$\delta$  (в %): 1)  $< 2,5$ ; 2)  $2,5 - 5,0$ ; 3)  $5,0 - 15,0$ ; 4)  $> 15,0$

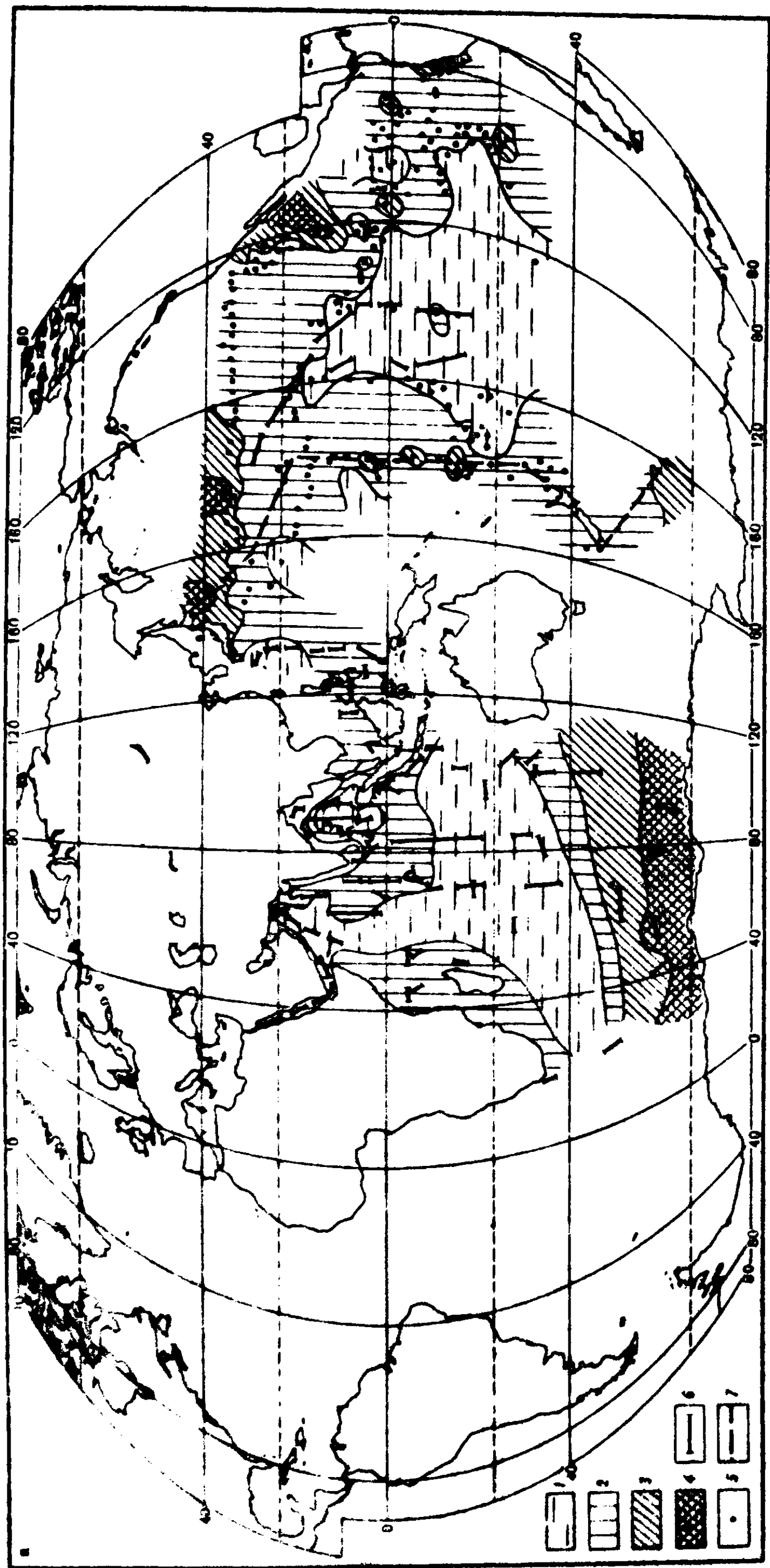


Рис. 11.9. Схема распределения взвешенного алюминия в поверхностных водах Тихого и Индийского океанов (а, в  $\text{мкг/л}$ ) и Мирового океана (б, в  $\text{т/г}$ )

а) 1)  $< 0,5$  2)  $0,5-1,0$  3)  $1,0-2,5$  4)  $> 2,5$  б) место отбора флуориметрических проб; 6) участки со значительными глуб. 7) л.о. с жестким рельефом

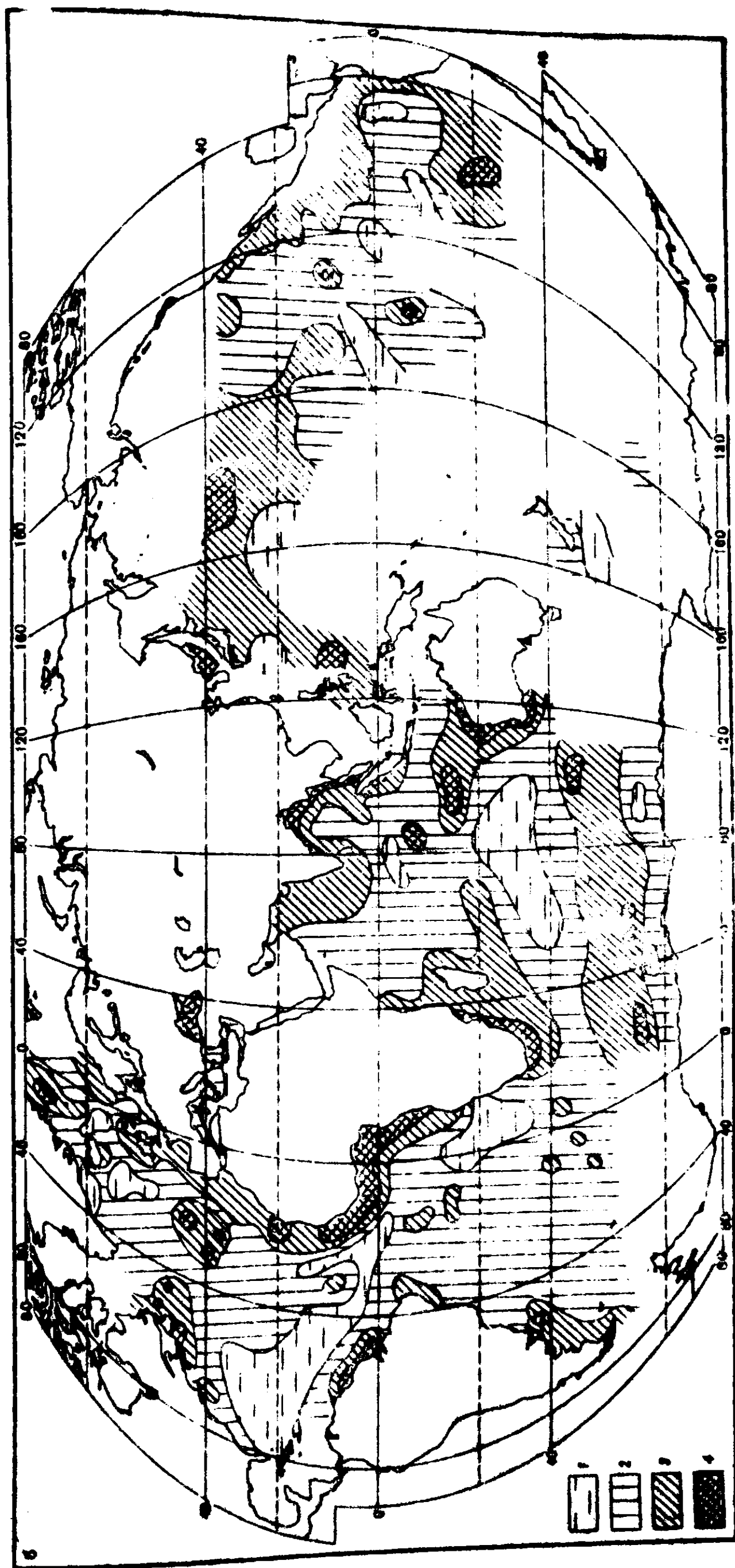


Рис. 11.9. Окончание

а)  $n < 0,1$  б)  $0,1 - 0,5$  в)  $0,5 - 1,0$  г)  $> 1,0$



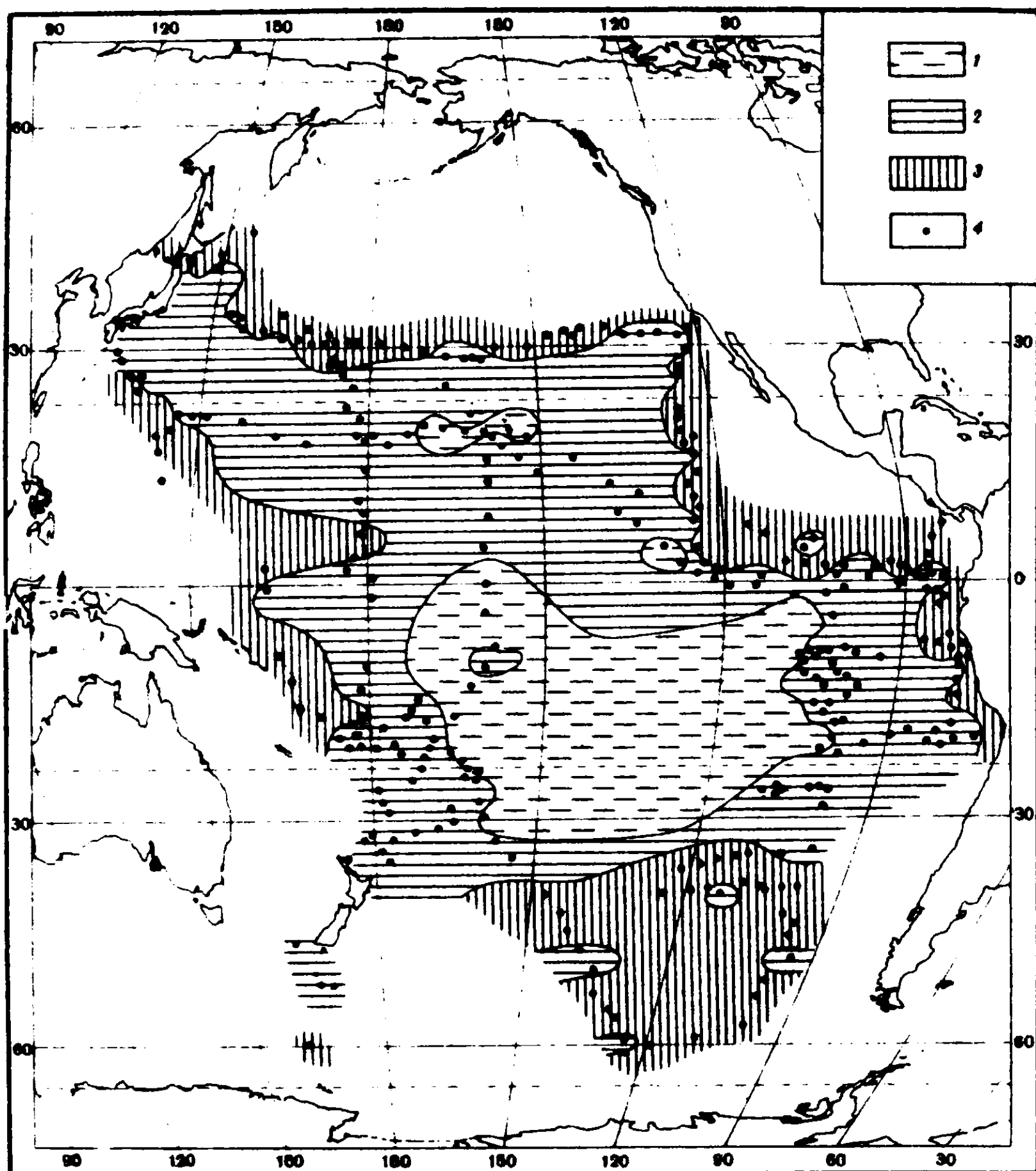


Рис. 11.10. Схема распределения взвешенного железа (в  $\text{мкг/л}$ ) в поверхностных водах Тихого океана

1)  $< 0,5$ ; 2)  $0,5-1,0$ ; 3)  $> 1,0$ ; 4) место отбора проб

взвеси представляет собой распределение терригенной части взвеси. Напротив, распределение во взвеси отношения  $\text{Si/Al}$  должно в целом совпадать с распределением клеток фитопланктона в поверхностных водах океана. Для частиц терригенных отношение  $\text{Si/Al}$  близко к 2—3. В биогенной взвеси с преобладанием диатомовых, которые дают около 70% продукции Мирового океана, это отношение значительно более высокое.

Как было показано ранее, Fe занимает промежуточное положение между абногенным Al и «биогенным» отношением  $\text{Si/Al}$ . Сравнивая рис. 11.9 и 11.10, можно видеть, что несмотря на существенные различия между Al и Fe (а также Cu, Zn и др.) по роли силикатной, биогенной и сорбированной их форм во взвеси, по их месту в ряду подвижности, основные закономерности распределения в поверхностных водах океана в целом одни и те же

для всех этих элементов. Зоны повышенных концентраций Al, Fe (а также не показанных здесь Cu, Zn) во взвеси Тихого океана протягиваются вдоль берегов, занимают северную (к северу от  $30-40^\circ$  с. ш.), южную (к югу от  $40-50^\circ$  ю. ш.) и приэкваториальную части океана. Последняя разделяет обширные области минимальных концентраций, в основном совпадающих с аридными зонами океана.

Таким образом, распределение во взвеси поверхностных вод Тихого океана Al и Fe, как и распределение концентраций взвеси, а также распределение этих элементов в донных осадках подчиняются тем же основным закономерностям, т. е. климатической и циркумконтинентальной зональностям. В целом подобная картина наблюдается и в Атлантическом, и в Индийском океанах (см. рис. 11.8, 11.9); иначе говоря, это общие закономерности распределения микроэлементов в поверхностных водах Мирового океана.

Распределение растворенных микроэлементов по глубине в океане сложно и зависит от ряда факторов — гидрологических условий данного района океана, химических свойств элементов, их связи с морскими организмами и др.

Д. Робертсон и др. (Robertson et al., 1971) выделяют группу элементов — Sr, Rb, U, Cs, Sb, которые гомогенно распределены в водной толще. В эту группу, видимо, надо добавить Li и Mo. Для этих элементов характерно длительное время пребывания в океанской воде (см. табл. 11.1). Концентрации микроэлементов, вовлекаемых в той или иной степени в биологический круговорот, должны изменяться с глубиной. Барий — один из наиболее точно определяемых в настоящее время микроэлементов в морской воде. Его распределение показывает сравнительно равномерное увеличение концентраций с глубиной, что приписывается биологическому транспорту.

Ранее считалось, что все микроэлементы, используемые планктоном, должны обогащать глубинные воды, создавая резерв питательных веществ подобно, например, кремнию. Однако в действительности картина оказалась сложнее. Растворенные микроэлементы распределяются по глубине довольно хаотично и без связи с распределением других элементов. Здесь снова приходится упоминать о проблеме загрязнения проб морской воды, с которой, очевидно, связаны многие расхождения данных разных авторов и необъяснимые максимумы и минимумы на вертикальных профилях микроэлементов.

Трудности в интерпретации наблюдаемых вертикальных профилей объясняются также слабой изученностью форм растворенных микроэлементов в океане. На рис. 11.11 и 11.12 показано распределение растворенного железа (экстрагируемой формы после подкисления воды до pH 2.0) от берегов Калифорнии до южной оконечности Южной Америки. Характерными чертами распределения железа на этом разрезе является, во-первых, постепенное падение концентраций в южном направлении, во-вторых, приуроченность наибольших колебаний и часто повышенных концентраций к верхнему деятельному слою вод.

Вертикальное распределение микроэлементов во взвеси также очень сложно. Количество самой взвеси почти всегда максимально в верхнем слое и особенно в слое скачка плотности, где скапливаются биогенные и в меньшей степени терригенные частицы взвеси. На больших глубинах концентрация взвеси, как правило, значительно снижается и часто остается низкой до самого дна (кроме периферии океана, где концентрация взвеси, сбрасываемой с шельфа, растет с глубиной). В некоторых районах отмечены придонные максимумы взвеси, связанные с размыванием донных осадков. В целом подобным образом меняются с глубиной и концентрации во взвеси микроэлементов, однако разные элементы имеют свои особенности. Элементы, связанные в основном с терригенной частью взвеси (Al, Ti и ряд других

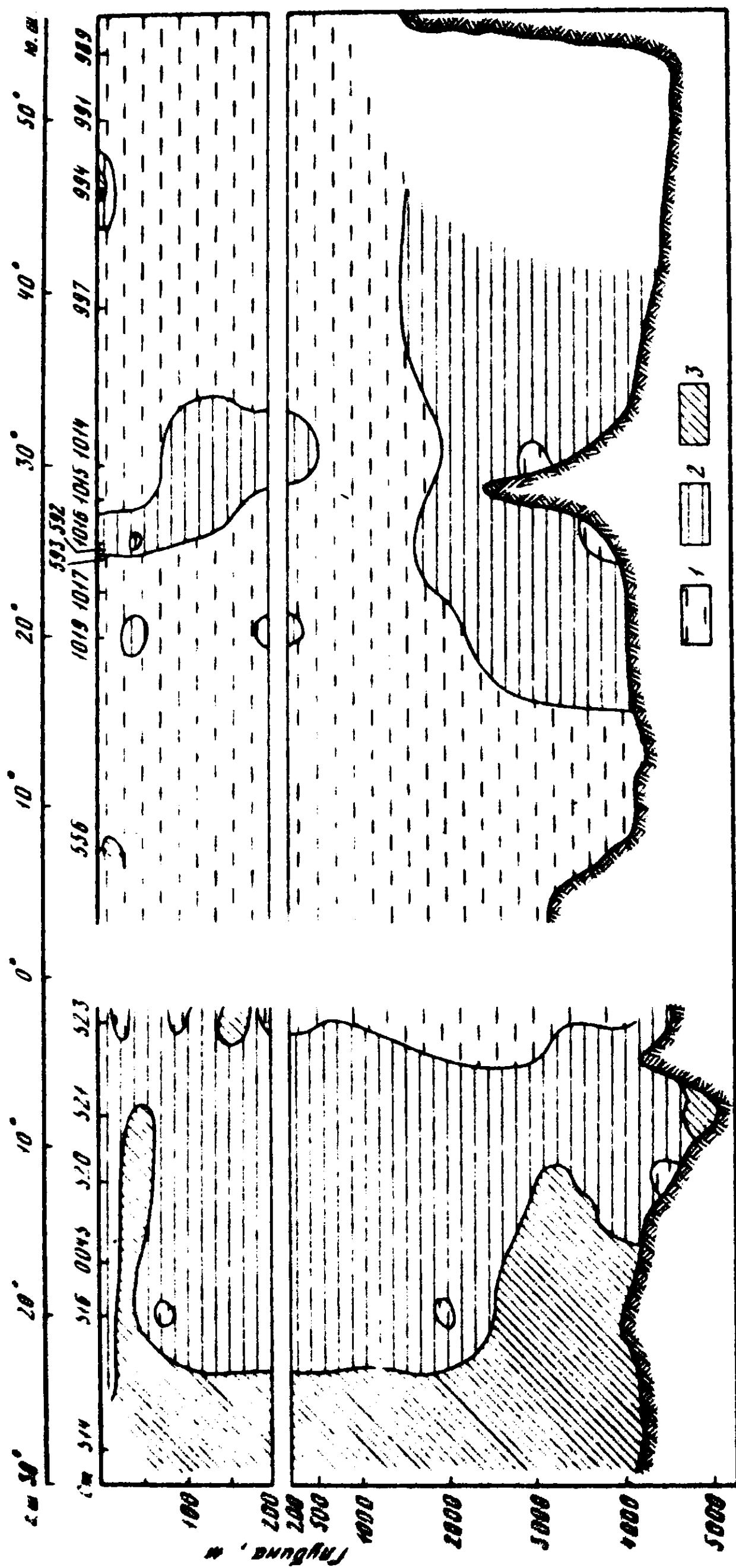


Рис. 11.11. Распределение растворенного железа (в мг/л) на разрезе по 120—140° з. д. через Тихий океан  
 1) < 1,0; 2) 1,0—2,5; 3) > 2,5

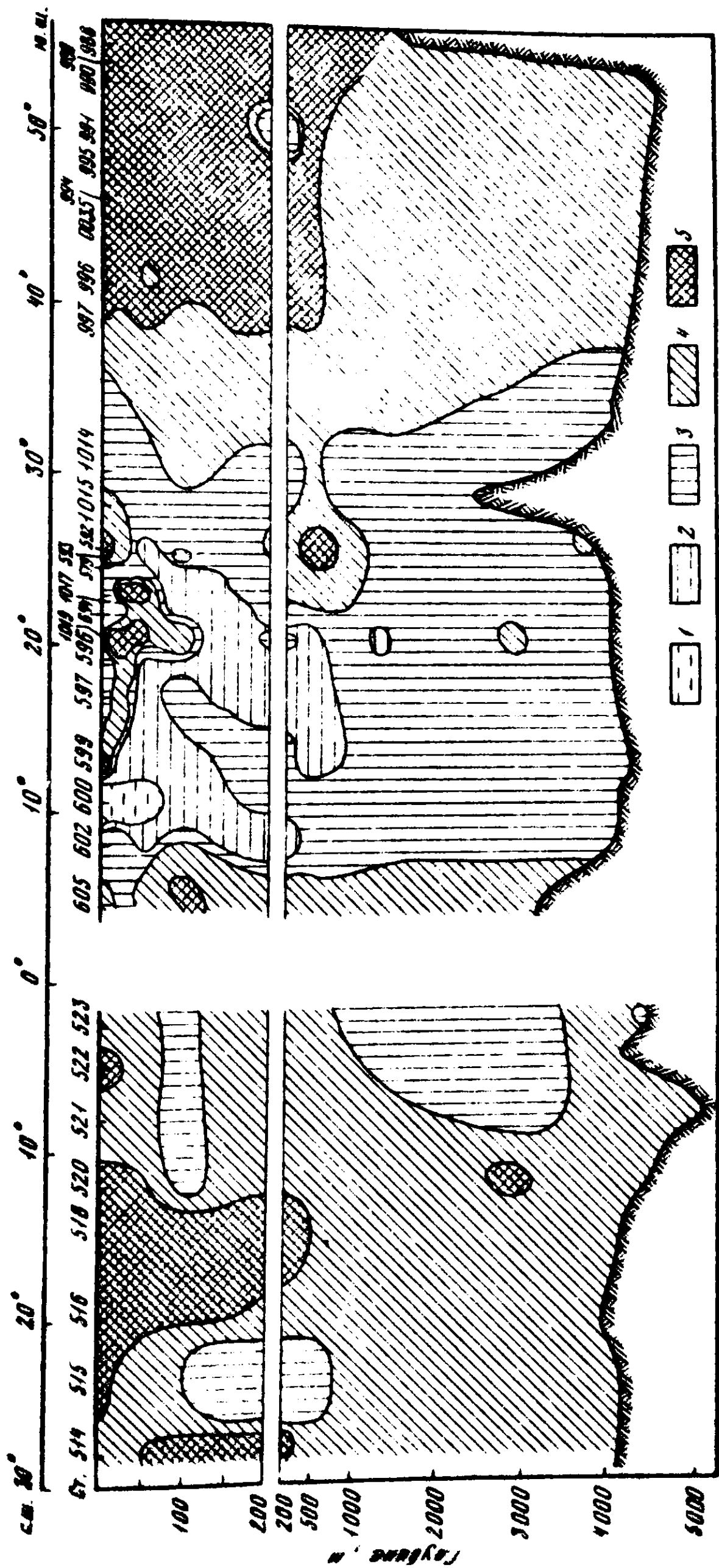


Рис. 11.12. Распределение внешнего железа (в мг/л) на разрезе по 120—140° з. д. через Тихий океан

1) < 0,1; 2) 0,1—0,5; 3) 0,5—1,0; 4) 1,0—2,5; 5) > 2,5

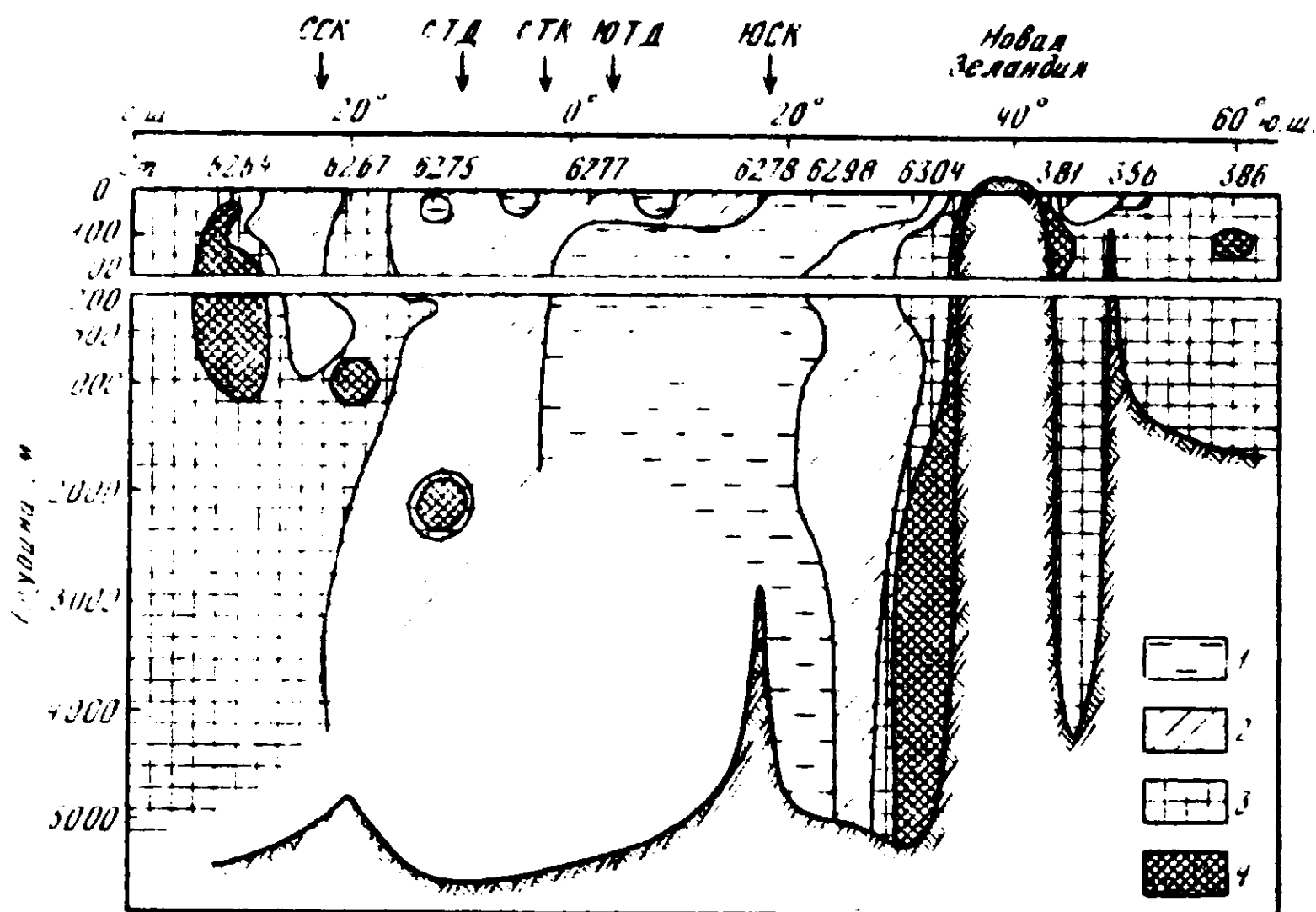


Рис. 11.13. Распределение взвешенного алюминия (в  $\text{мг/л}$ ) на разрезе по  $180^\circ$  через Тихий океан

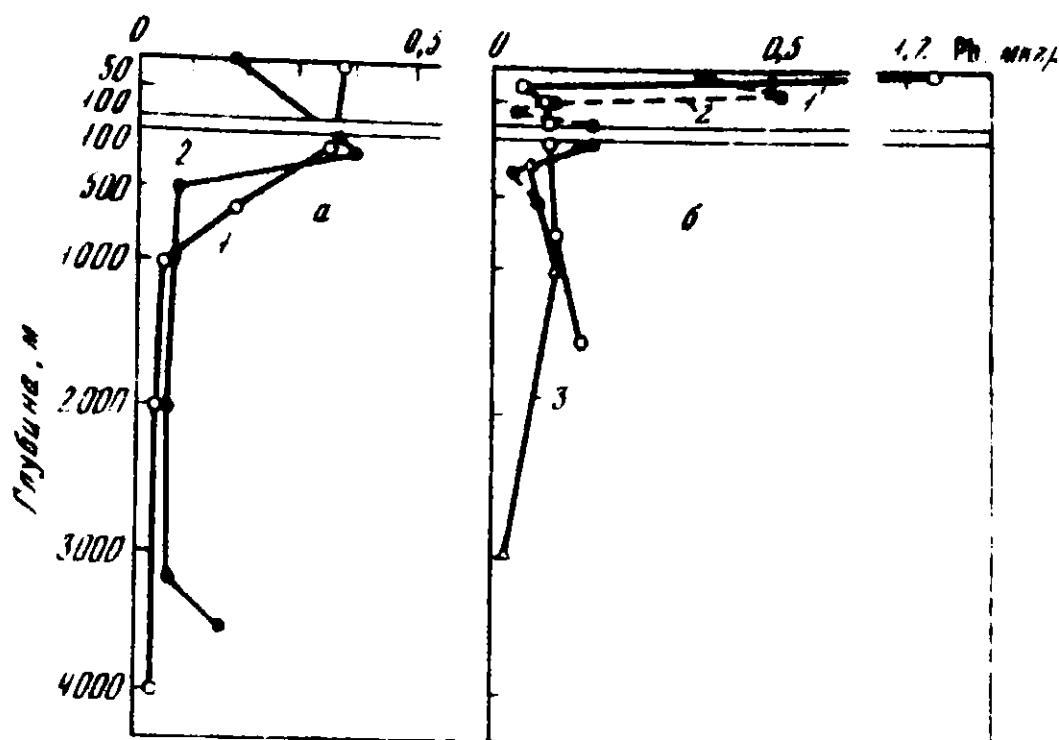
1)  $< 1,0$ ; 2)  $1,0-3,0$ ; 3)  $3,0-6,0$ ; 4)  $> 6,0$ ; ССК — северная субтропическая конвергенция; STD — северная тропическая дивергенция; СТК — северная тропическая конвергенция; JTD — южная тропическая дивергенция; JCK — южная субтропическая конвергенция

элементов 1-й группы—см. стр. 359), подвержены наименьшим изменениям с глубиной. На рис. 11.13 показано распределение  $\text{Al}_{\text{взв}}$ . Отчетливо проявляется широтная зональность — высокие концентрации  $\text{Al}_{\text{взв}}$  севернее  $30^\circ$  с. ш., низкие в экваториальной и южной аридной зонах (заметного повышения в экваториальной зоне не отмечается, так как «язык» мутных вод с востока не доходит до  $180^\circ$ -го меридиана), снова высокие к югу от Новой Зеландии, где начинает сказываться влияние Антарктиды. Циркумконтинентальная зональность видна в увеличении концентраций в областях, прилегающих к Новой Зеландии. Малые вертикальные изменения подтверждают предположение о хорошей сохранности глинистых минералов, с которыми в основном связан  $\text{Al}_{\text{взв}}$ . Более сложно распределение по вертикали микроэлементов, которые находятся во взвеси преимущественно в биогенной и сорбированной формах (элементы 2- и 3-й групп).

Наконец, необходимо упомянуть о тех элементах, на природное распределение которых в океане все большее влияние начинает оказывать антропогенный фактор. Наиболее ярким представителем этой группы является свинец. Только за счет сгорания бензина с добавками тетраэтилсвинца в качестве антидетонирующей примеси в 1966 г. было выброшено в атмосферу в северном полушарии  $3,1 \cdot 10^6 \text{ т Pb}$  (Murozumi et al., 1969). Значительное количество свинца выносится в океан с речными водами, метеорными осадками и атмосферной взвесью. Ориентировочные подсчеты показывают, что около трети всего свинца, поступающего в Тихий океан за год, выпадает на его поверхность из атмосферы (Гордеев, 1975). Особенно много промышленного свинца попадает в океан в северной его части (например, районы Японии, Калифорнии). Все это приводит к тому, что поверхност-

Рис. 11.14. Вертикальное распределение (в  $\text{мкг/л}$ ) растворенного (а) (Chow, Petterson, 1963) и взвешенного (б) свинца (Гордеев, 1974)

а : 1 —  $29^{\circ}13'$  с. ш.,  $117^{\circ}37'$  з. д.;  
 2 —  $32^{\circ}32'$  с. ш.,  $120^{\circ}30'$  з. д.;  
 б : 1 —  $35^{\circ}30'$  с. ш.,  $154^{\circ}44'$  в. д.;  
 2 —  $60^{\circ}17'$  ю. ш.,  $160^{\circ}00'$  з. д.;  
 3 —  $00^{\circ}02'$  ю. ш.,  $140^{\circ}07'$  з. д.



ные воды океана оказываются значительно обогащенными свинцом как в растворенной, так и взвешенной форме (рис. 11.14).

В заключение следует еще раз подчеркнуть, что океанская вода — это сложнейший солевой раствор, в котором большое число микроэлементов находится в очень низких концентрациях ( $<10^{-4}$ — $10^{-16}\%$ ). Необычность этой химической системы состоит в том, что в ней присутствуют растворенные органические вещества и микроорганизмы, которые создают условия для осуществления таких химических реакций, которые невозможны по законам термодинамики. Главным образом по этой причине до сих пор остаются невыясненными химические формы нахождения микроэлементов в океане.

Сопоставление средних концентраций химических элементов в океанской воде и взвеси показало, что в океане практически для всех микроэлементов растворенные формы резко преобладают над взвешенными. В то же время в речном стоке ситуация прямо противоположная — здесь господствуют взвешенные формы микроэлементов. Расчеты показали, что в периферических частях океана отлагается более  $9/10$  речного взвешенного материала и химических элементов в его составе, тогда как большая доля их растворенных форм преодолевает геохимический барьер река — море. Таким образом, геохимия микроэлементов в океане оказывается существенно отличной от их геохимии в речном стоке.

Распределение микроэлементов во взвешенной и растворенной формах в океане подчиняется трем типам зональностей — циркумконтинентальной, широкой климатической и вертикальной. Последние десятилетия на естественное распределение ряда микроэлементов в океане стал оказывать влияние техногенный фактор, приводящий как к локальному повышению концентраций некоторых металлов (например, Cd, Zn и др.) в прибрежных участках вблизи промышленных стоков, так и к глобальному загрязнению поверхностных вод океана (Pb).

Прогресс в изучении микроэлементов в океане в огромной мере зависит от успехов аналитической химии и развития океанологической техники.

## РАДИОАКТИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

## 12.1. ЕСТЕСТВЕННЫЕ РАДИОАКТИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

## 12.1.1. Источники радиоактивных элементов в океане

Основными компонентами естественного радиоактивного фона морской воды являются  $^{40}\text{K}$ ,  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{230}\text{Th}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{223}\text{Ra}$  и продукты их распада. Свыше 90% общей  $\beta$ -активности морских вод приходится на долю  $^{40}\text{K}$  (Шведов, Патин, 1968). Общая  $\alpha$ -активность морской воды формируется изотопами урана, тория и радия и составляет примерно  $4 \cdot 10^{-12}$  кюри/л.

Источники естественных радиоактивных элементов в океане многообразны. К их числу следует отнести в первую очередь следующие.

1. Терригенный материал: речные воды (жидкий и твердый речной сток); жидкий и твердый ледовый сток; эоловый перенос; абразия берегов; атмосферные осадки.

2. Эндогенный материал: вулканогенный материал — продукты надводного и подводного вулканизма.

3. Космогенный материал.

По данным Г. Н. Батурина (1975), концентрация урана в речных водах колеблется в пределах 0,01—30 мг/л; в реках гумидной зоны концентрация урана значительно (в 3—10 раз) ниже, чем в реках аридной зоны (10—30 мг/л). Как правило, концентрация урана в природных водах увеличивается с ростом их минерализации.

На форму миграции урана в речных водах оказывают влияние такие факторы, как величина pH воды, содержание в ней растворенной углекислоты и органических веществ. По данным Л. С. Евсеевой и др. (1974), А. Я. Крылова и М. М. Шап (1958), в нейтральных и слабонислых речных водах уран мигрирует в форме катиона уранила: в этих условиях возможна миграция урана в форме гуматов и фульватов уранила (коллоидная форма переноса). При концентрации в речных водах карбонат-ионов выше  $10^{-7}$  M и  $\text{pH} > 8,0$  уран присутствует в этих водах в форме уранилкарбонатного комплекса (Ламбет, Николаев, 1962).

Радиоактивное равновесие между  $^{234}\text{U}$  и  $^{238}\text{U}$  в растворенной форме в речных водах нарушено: в большинстве рек отношение  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  колеблется в пределах 1,1—1,3, что свидетельствует о преимущественном выщелачивании  $^{234}\text{U}$  в процессах выветривания.

Содержание урана в речных взвешях несколько ниже, чем в веществе земной коры, что хорошо согласуется с высокой подвижностью урана в зоне гипергенеза и устойчивостью его в природных водах.

Отношение  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  в речных взвешях ниже равновесного и, например, во взвешях рек Миссисипи и Амазонки составляет в среднем 0,83 (Moore, 1967).

Концентрация радия в речных водах колеблется в широких пределах:  $(0,01 - 39) \cdot 10^{-6}$  мг/л. Средняя концентрация  $^{226}\text{Ra}$  в пресных водах составляет  $2 \cdot 10^{-6}$  мг/л (Рона, Уггу, 1952), что значительно превосходит концентрацию этого изотопа в водах морей и океанов. Равновесие между радием и ураном в речных водах нарушено: речные воды содержат значительно меньше урана, чем это требуется для поддержания радиоактивного равновесия с при-



сутствующим в них радием. Вклад радия из взвесей в общее его содержание в речных водах невелик, поскольку подавляющая часть радия в речных водах переносится в растворенной форме в виде устойчивого двухвалентного катиона.

Опубликовано очень мало данных о содержании изотопов тория в речных водах, что обусловлено трудностями определения ультрамалых количеств этого элемента в природных водах. По данным Я. Мияки (1969), содержание <sup>232</sup>Th в водах минеральных источников Японии составляет 21—310 мкг/л. По данным другой работы (Miyake et al., 1973), в реках Японии концентрация другого изотопа тория — <sup>230</sup>Th — составляет 6·10<sup>-10</sup> мкг/л, соотношение активностей <sup>230</sup>Th/<sup>232</sup>Th составляет 13, а <sup>230</sup>Th/<sup>232</sup>Th — 1,4, что свидетельствует о большой подвижности дочерних изотопов сравнительно с материнскими. Количество тория, приуроченного к взвешенному веществу исследованных рек, обычно в 2—10 раз больше, чем в воде.

Предполагается, что приуроченные к жидкой фазе речных вод изотопы тория существуют в виде продуктов гидролиза различной степени полимеризации, которые эффективно поглощаются тонкодисперсными фракциями взвесей и в сорбированном виде переносятся в океане. Основной изотоп тория — <sup>232</sup>Th — переносится в водах рек главным образом в составе мельчайших зерен обломочных минералов, в кристаллических решетках которых он весьма прочно удерживается. В грунтовых водах (подземный сток) торий также переносится во взвешенной или преимущественно в коллоидно-взвешенной форме (Дементьев, Сыромятников, 1965). Присутствие в речных и грунтовых водах высоких концентраций органических компонентов стабилизирует торий в водных растворах, по-видимому, в результате образования устойчивых анионных комплексов с органическим веществом.

Содержание радиоактивных элементов в твердой фазе ледового стока и в продуктах абразии берегов соответствует содержаниям этих элементов в основных типах пород, залегающих на континентах. Сведения о среднем содержании <sup>232</sup>Th, <sup>226</sup>Ra и <sup>238</sup>U в основных типах континентальных пород в сопоставлении с внеземным веществом (метеориты) представлены в табл. 12.1.

Данные о содержании естественных радиоактивных элементов в пелагических и шельфовых айсберговых осадках ледникового происхождения представлены в табл. 12.2.

Естественная радиоактивность дождевой воды иногда может быть достаточно высокой, до (15 ÷ 34)·10<sup>-9</sup> кюри/л (Кузнецов и др., 1974). Быстрое уменьшение активности во времени свидетельствует о том, что она обусловлена короткоживущими продуктами распада радона, которые можно не при-

Таблица 12.1. Содержание естественных радиоактивных элементов в различных породах континентов и метеоритах (Goldschmidt, 1937; Левин и др., 1956; Мейсон, 1965)

Осадочные породы	Содержание, мкг/г породы			
	<sup>238</sup> U	<sup>235</sup> U (н·10 <sup>-4</sup> )	<sup>232</sup> Th (н·10 <sup>-4</sup> )	<sup>230</sup> Th
Ультраосновные	0,01	0,1	—	0,6
Основные	0,9	0,4	0,2	4,0
Средние	1,1	0,3	0,3	4,4
Кислые	3,2	1,4	0,6	18,0
Осадочные (глины, сланцы)	3,2	1,0	3,6 *	11,0
Метеориты	0,01—0,36	—		0,04—0,8

\* Океанские осадки

Таблица 12.2. Содержание радиоактивных элементов в айсберговых шельфовых и айсберговых пелагических осадках (Кузнецов и др., 1968а, б)

Тип осадков	Содержание, мкг/г осадка				
	<sup>238</sup> U	<sup>226</sup> Ra (n · 10 <sup>-4</sup> )	<sup>230</sup> Th (n · 10 <sup>-4</sup> )	<sup>232</sup> Th	<sup>228</sup> Ra (n · 10 <sup>-4</sup> )
Шельфовые	0,5—1,3	0,2—1,0	0,3—1,2	3,3—19,6	0,1—1,4
Пелагические	0,8—1,3	2,0—5,8	0,3—1,7	7,0—36,0	0,7—1,2

Таблица 12.3. Среднее содержание радиоактивных элементов в осадках различного типа

Тип осадков	Содержание, мкг/г осадка			
	<sup>238</sup> U	<sup>226</sup> Ra (n · 10 <sup>-4</sup> )	<sup>230</sup> Th (n · 10 <sup>-4</sup> )	<sup>232</sup> Th
Вулканогенные	0,8	1,4	3,4	4,4
Фораминиферовые	0,7	1,8	3,8	7,8
Диатомовые	0,5	3,2	3,8	4,1
Красные глубоководные глины	1,2	20,0	12,0	15,0

нимать во внимание. Содержание такого относительно долгоживущего изотопа, как <sup>210</sup>Pb (период полураспада 22 года), в дождевых водах над территорией США невелико и в среднем равно 8 · 10<sup>-13</sup> кюри/л. Еще ниже концентрации изотопов урана, тория и радия.

Извержения океанских базальтовых вулканов имеют локальный характер и поэтому не играют существенной роли в формировании наблюдаемых концентраций естественных радиоактивных элементов. В пользу этого предположения говорят проведенные Ю. В. Кузнецовым и др. (1968а, б) определения содержания <sup>226</sup>Ra, <sup>238</sup>U, <sup>230</sup>Th и <sup>232</sup>Th в вулканогенных осадках из Индийского океана (табл. 12.3) в сопоставлении с другими типами осадков.

Из таблицы 12.3 следует, что содержание радиоактивных элементов в вулканогенных осадках, как правило, значительно ниже, чем в обычных океанских осадках. Так же невелико содержание радиоактивных элементов в продуктах активного вулканизма современных геосинклинальных областей по периферии океанов, где преобладает другой тип вулканизма — андезитовый.

По данным В. М. Купцова (1969), средняя концентрация <sup>226</sup>Ra в продуктах извержения вулкана о. Кунашир равна 0,1 · 10<sup>-8</sup>, Мутновского вулкана (Камчатка) — 1,25 · 10<sup>-8</sup>, вулкана Ключевского (Камчатка) — 9,6 · 10<sup>-8</sup> мкг/г осадка.

Таким образом, можно прийти к выводу, что вулканогенный источник радиоактивных элементов в океане не играет существенной и тем более главной роли в формировании их повышенных концентраций в морских и океанских водах и взвесах.

Важное значение может играть поступление урана из гидротерм подводных вулканов и огромных областей генерации океанской коры в срединных хребтах. Здесь горячая базальтовая лава контактирует с холодной океанской водой, что приводит к переходу в воду ряда химических элементов. Такого рода явления изучались в Тихом, Индийском и Атлантическом океанах, а также в Красном море. В металлоносных (обогащенных железом, марганцем и другими элементами) гидротермальных осадках Красного моря содержится от 6 · 10<sup>-6</sup> до 3,1 · 10<sup>-5</sup>% урана, однако, как показали исследования его

изотопного состава, это — уран, захваченный из морской воды. Захват происходит при образовании гидроокисей железа и марганца, являющихся коагулянтами и сорбентами. Среди захваченных элементов находятся медь, фосфор и др. (Лисицын и др., 1976).

В районе Восточно-Тихоокеанского поднятия содержание урана в металлоносных осадках почти в 6 раз выше, чем в глубоководных осадках вне области развития гидротермальных осадков. Однако, как и в Красном море, отношение  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  очень близко к обычному для океанской воды значению  $1,15 \pm 0,02$ , в то время как в водах гидротермальных и минеральных источников на суше это отношение находится в пределах 1,4—3,4. Обычно устанавливается прямая связь между содержанием железа в металлоносных осадках и содержанием урана, что подтверждает вывод о сорбционной аккумуляции урана в этих отложениях. Таким образом, гидротермальная деятельность в срединных хребтах не поставляет дополнительные количества урана в океан, а, наоборот, приводит к захвату и удалению его из воды.

Содержание урана в железных метеоритах составляет 0,3 мкг/г, в каменных — 0,013 мкг/г; содержание  $^{232}\text{Th}$  в железных метеоритах равно 0,8 мкг/г (Мняки, 1969). Поступление в океаны космической пыли сравнительно с другими источниками ничтожно мало, и космогенный источник радиоактивных элементов в океане также может не приниматься во внимание.

#### 12.1.2. Распределение растворенных форм радиоактивных элементов

Распределение  $^{40}\text{K}$  в морях и океанах связано с вариациями солености вод, поскольку калий является одним из компонентов их основного солевого состава. Некоторые флуктуации в содержании  $^{40}\text{K}$  могут быть обусловлены изменениями в количестве и составе взвешенной фазы, приносящей определенную долю  $^{40}\text{K}$  в его общее содержание за счет калия, присутствующего в минералах, а также влиянием биогенной взвеси, содержащей калий.

Распределение урана. Несмотря на то, что первые определения содержания  $^{238}\text{U}$  в морских и океанских водах были проведены в начале XX в., заслуживающие доверия результаты были получены только в 1935 г. (Neppeger, Karlik, 1935). Наиболее точные результаты при определении урана в морских и океанских водах получены с использованием метода нейтронной активации (Rona et al., 1956). Содержание урана в водах открытых частей океанов отличается удивительным постоянством и соответствует 3 мкг/л (табл. 12.4).

Вследствие влияния речного стока распределение урана в поверхностных водах морей и океанов неравномерно; в районах, в которых приток пресных речных вод значителен, концентрация урана существенно ниже средней. Например, концентрация  $^{238}\text{U}$  составляет (мкг/л): в Финском заливе 0,8—1,0, в центральной части Балтийского моря 0,4—1,7, в Азовском море 2,1, а в центральных частях Атлантики — 3,0, Тихого и Индийского океанов — 3,4—3,5.

Распределение растворенного урана на вертикальных разрезах океана в подавляющем большинстве случаев равномерно, хотя некоторые авторы (Miyake et al., 1964) отмечают повышение его концентрации с глубиной, правда, весьма незначительное. В бассейнах с восстановительными условиями (Черное море, отдельные районы Балтийского моря и др., см. главу 9) распределение концентрации урана по глубине неравномерно, и она возрастает от поверхностных слоев воды к придонным. Так, в двух пробах придонной воды из Балтийского моря концентрация урана оказалась равной 4,0 и 5,9 мкг/л, а в трех пробах придонной воды Черного моря — от 4,9 до 7,0 мкг/л.

Таблица 12.4. Среднее содержание урана в поверхностных водах морей и океанов (Кузнецов, 1976)

Бассейн	Концентрация <sup>238</sup> U, мкг/л	Авторы	Бассейн	Концентрация <sup>238</sup> U, мкг/л	Авторы
Моря			Черное	2,0	Старик и др., 1958
Северное	1,5	Herrnegger, Karick, 1935	Азовское	2,1	То же
Балтийское	0,4—1,7	Koszy et al., 1957; Föyn et al., 1959	Каспийское	6,0	"
Олижский залив	0,8—1,0	Koszy et al., 1957	Аральское	15,0	Коченов, Батурин, 1967
Баренцево	1,6	Старик и др., 1958	Океаны		
Охотское	2,1	То же	Атлантический	1,1—3,7	Föyn et al., 1939; Rona, Urry, 1952; Moore, Sackett, 1964
Берингово	1,6—2,2	"	Тихий	1,86—3,4	Nakanishi, 1951; Steewart, Bentley, 1954; Umemoto, 1963
Адриатическое	1,2	Föyn et al., 1939	Индийский	2,6—3,5	Visvanathan et al., 1965; Torii, Murata 1964; Bhat et al., 1969
Средиземное	0,7—2,25	Строганов, Рыжик, 1970	Антарктическая область	3,0	Torii, Murata, 1964
Южно-Китайское	3,1	Torii, Murata, 1964			

Высказывались предположения (Strom, 1948; Koszy, 1954), что в сероводородсодержащих водах уран, восстанавливаясь до четырехвалентного состояния, сорбируется на органических частицах и присутствует в коллоидной и взвешенной формах. Эти предположения не нашли экспериментального подтверждения в работе Л. Б. Колядина и др. (1960), в которой с применением методов ультрафильтрации и адсорбции было показано, что в водах Черного моря на всех глубинах уран присутствует в ионно-дисперсном состоянии, в форме уранилкарбонатного комплекса.

В настоящее время можно считать доказанным, что уран присутствует в водах морей и океанов в основном в форме растворимых уранилкарбонатных комплексов. Понижение концентрации ионов  $\text{CO}_3^{2-}$  может приводить к образованию продуктов гидролиза урана (таких, например, как  $\text{UO}_2\text{OH}^+$ ), легко сорбируемых на коллоидных фракциях взвесей.

Из других изотопов урана в океане изучались  $^{234}\text{U}$  ( $T_{1/2} = 2,5 \cdot 10^5$  лет) и  $^{235}\text{U}$  ( $T_{1/2} = 7,1 \cdot 10^8$  лет), средние концентрации которых в водах оказались равными  $1,6 \cdot 10^{-4}$  и  $0,021$  мкг/л соответственно. Отношение  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  в океане практически равновесное, в то время как отношение  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  всегда больше единицы и составляет в среднем 1,15. В изолированных от океана морях (Азовское, Аральское) и в водах некоторых течений (Куроемо) отношение  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  составляет 1,20 и даже выше. Предполагается, что подобное превышение  $^{234}\text{U}$  над  $^{238}\text{U}$  в морских и океанских водах обусловлено влиянием речного стока (в речных водах это отношение всегда больше единицы) или же преимущественным выщелачиванием  $^{234}\text{U}$  сравнительно с  $^{238}\text{U}$  из морских и океанских осадков.

Важным показателем устойчивости урана в морских и океанских водах является время его пребывания в океанах и морях. Эта расчетная величина была получена на основе данных о речном стоке, а также о скорости седиментации в океане. В первом случае время пребывания урана в Мировом океане оказалось заключенным в пределах 60 тыс. лет — 4 млн. лет, во втором — 500—650 тыс. лет (напомним, что для  $^{238}\text{U}$   $T_{1/2} = 4,5 \cdot 10^9$  лет). Время пре-

бывания урана в водоеме зависит от глубины водоема и, как правило, тем меньше, чем мелководнее водоем.

**Распределение радия.** Принадлежность радия (для  $^{226}\text{Ra}$   $T_{1/2} = 1620$  лет) к группе щелочноземельных элементов и его генетическая связь с ионием ( $^{230}\text{Th}$ ) определяют специфику его поведения в морской среде. Радий распределен в поверхностных водах океанов сравнительно равномерно, и его концентрация здесь изменяется в пределах  $(3 \div 6) \cdot 10^{-8}$   $\text{мкг/л}$  (табл. 12.5). Гораздо более значительны вариации в концентрации  $^{226}\text{Ra}$  на промежуточных и больших глубинах.

Распространенное до недавнего времени мнение, что содержание  $^{226}\text{Ra}$  в придонных водах океана всегда выше, чем в поверхностных, не подтвер-

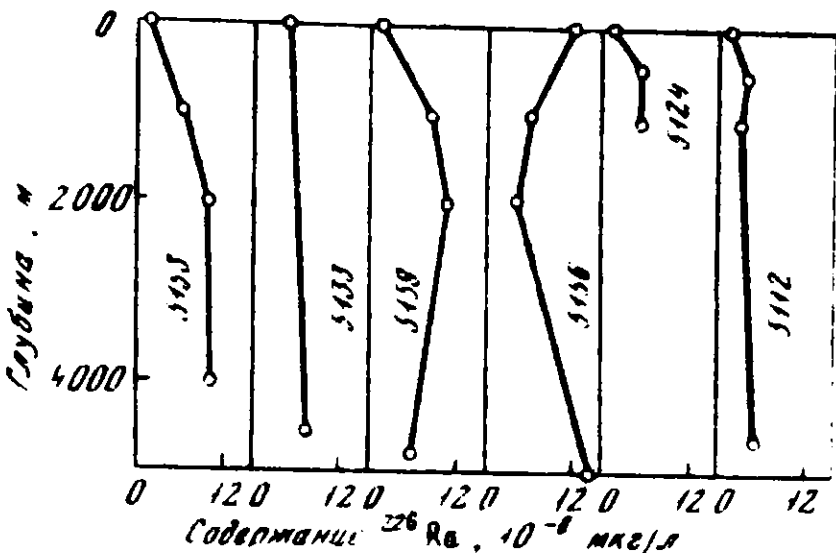


Рис. 12.1. Вертикальные профили  $^{226}\text{Ra}$  в водах Тихого океана (цифры на кривых — номера станций)

ждается последними исследованиями. В ряде случаев (Кузнецов, 1971) содержание радия не возрастает с глубиной (рис. 12.1): иногда наблюдается однородное распределение  $^{226}\text{Ra}$  по глубине, иногда — падение его концентрации. Я. Мияки (1969) отмечает, что диаграмма зависимости содержание радия — температура аналогична графику зависимость соленость — температура. Зачастую на кривой вертикального распределения  $^{226}\text{Ra}$  в открытых частях океанов наблюдается минимум на глубинах 300—700 м (содержание радия в этих слоях воды составляет лишь  $7 \cdot 10^{-9}$   $\text{мкг/л}$ ). В качестве средней концентрации  $^{226}\text{Ra}$  в поверхностных водах океанов рекомендуется (Рона, Уггу, 1952) величина  $3 \cdot 10^{-8}$   $\text{мкг/л}$ . Максимально найденная этими

Таблица 12.5. Концентрация радия в водах морей и океанов (Кузнецов и др., 1974)

Место отбора проб	Глубина, м	Концентрация $^{226}\text{Ra}$ , $10^{-8}$ $\text{мкг/л}$	Место отбора проб	Глубина, м	Концентрация $^{226}\text{Ra}$ , $10^{-8}$ $\text{мкг/л}$
Северная Атлантика	Поверхность	4,0	Гульмарффорд	Поверхность	6,2
	200—700	2,2		20	6,4
	900—1200	3,2	Балтийское море	Поверхность	20,0
	2000	3,7		20	11,0
Прибрежные воды Тихоокеанского побережья США	Поверхность	3,3	Черное море	Поверхность	4,7
	100—900	10,0		»	8—11
	1300	29,0	Северная часть Тихого океана	»	4—6
Индийский океан Пролив Скагеррак	Поверхность	5,5		Придонные воды	9—13
	»	5,2			
	200	3,8			
	400	5,2			
	600—700	5,0			

авторами концентрация радия в поверхностных водах океана составляла  $5,8 \cdot 10^{-7}$  мкг/л.

Радиоактивное равновесие между  $^{238}\text{U}$  и  $^{226}\text{Ra}$  в океанах и морях нарушено: в водах присутствует всегда значительно меньше  $^{226}\text{Ra}$  (в 10—20 раз), чем это требуется для поддержания равновесия с ураном. Это обусловлено постоянным удалением в осадки иония — радиоактивного предшественника  $^{226}\text{Ra}$ . В то же время в водах морей и океанов содержание  $^{226}\text{Ra}$  в 5—6 раз больше количеств, необходимых для поддержания радиоактивного равновесия с ионием ( $^{230}\text{Th}$ ). Этот факт дал основание предположить, что наблюдаемый в морских и океанских водах избыток радия над ионием обусловлен

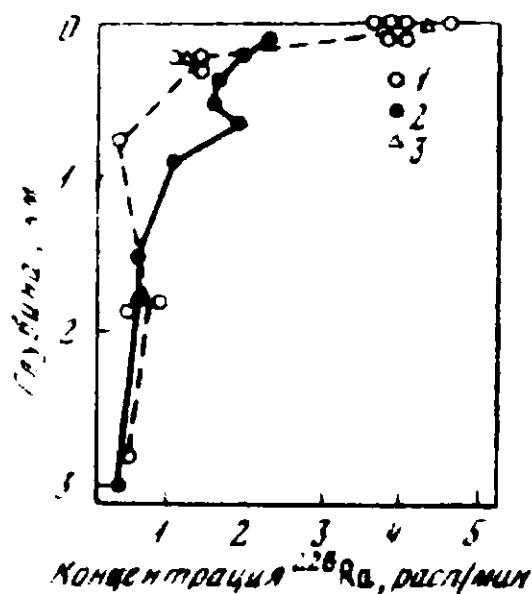


Рис. 12.2. Вертикальные профили  $^{226}\text{Ra}$  в Карибском море и Мексиканском заливе (1), в Атлантическом океане (2) (Geosecs, 1970) и Флоридском проливе (3)

выщелачиванием  $^{226}\text{Ra}$  из поверхностных слоев осадков, в которых он накапливается, образуясь из иония (Мияки, 1969). Ю. В. Кузнецов и др. (1972) полагают, что наблюдаемый избыток  $^{226}\text{Ra}$  в океане не может быть объяснен только его выщелачиванием из осадков: немаловажным источником  $^{226}\text{Ra}$  в океанских водах являются речные воды. Это предположение нашло свое подтверждение в работах Я. Мияки и его коллег (Мияки, 1969; Miyake et al., 1964; Miyake et al., 1968). Концентрация  $^{226}\text{Ra}$  в океане далека от насыщения, в силу чего локальные вариации в содержании радия в морских и океанских водах трудно связать с процессами его химического осаждения на дно. Вероятнее всего, эти вариации связаны с условиями поставки  $^{226}\text{Ra}$  в океан с речными водами.

Особое положение, занимаемое радием в кристаллических решетках минералов (в капиллярах, пронизывающих минералы) (Старик, 1969), объясняет его более легкую выщелачиваемость природными водами сравнительно с ураном, располагающимся в узлах кристаллических решеток. Это способствует более высокой подвижности радия в природных водах сравнительно с ураном, и, казалось бы, должно приводить к накоплению  $^{226}\text{Ra}$  в водах океана. Однако извлечение из морских и океанских вод в осадки его материнского элемента — иония — приводит к резкому дефициту радия в этих водах сравнительно с ураном. Немаловажную роль в «дополнительной» поставке  $^{226}\text{Ra}$  играют процессы его выщелачивания морской водой из твердой фазы речного стока (речной взвеси).

Помимо  $^{226}\text{Ra}$  в океане исследовано распределение другого изотопа радия —  $^{223}\text{Ra}$ . Установлено, что поверхностные воды прибрежных районов Тихого, Атлантического, Индийского океанов и прибрежных районов Арктики и Антарктики содержат много больше  $^{223}\text{Ra}$ , чем поверхностные воды из открытых частей океанов (Kauffman et al., 1973). Поверхностные океанские воды имеют более высокие концентрации  $^{223}\text{Ra}$ , чем промежуточные и глубинные (рис. 12.2), но повышенные концентрации  $^{223}\text{Ra}$  вновь отмечаются в придонных водах. По мнению В. Мура (Moore, 1969a),  $^{223}\text{Ra}$  поста-

вляется в океанские и морские воды путем диффузии из осадков, где он образуется в результате радиоактивного распада  $^{232}\text{Th}$ . Показано, что поверхностные воды Северной Атлантики содержат существенно более высокие концентрации  $^{228}\text{Ra}$ , чем такие же воды Тихого океана и приантарктического района. Обогащение  $^{228}\text{Ra}$  прибрежных вод объясняется их ограниченным обменом с водами открытого океана: в прибрежные воды  $^{228}\text{Ra}$  попадает при их контакте с терригенными, обогащенными  $^{232}\text{Th}$  осадками. Определенную роль в поставке  $^{228}\text{Ra}$  в океанские и морские воды играет его поступление с речным стоком.

Период полураспада  $^{228}\text{Ra}$ , равный 6,7 года, делает его удобным для применения в качестве трассера при изучении процессов, происходящих в океане во временной шкале в 3—30 лет.

Формы нахождения радия в водах морей и океанов экспериментально не изучены. Существующие в литературе представления о формах существования и миграции радия в океане основаны на сведениях о формах миграции в гидросфере радиоактивных изотопов стронция — элемента, близкого по своим химическим свойствам к радью. Большинство исследователей считает, что  $^{90}\text{Sr}$  присутствует в водах поверхностных источников в виде устойчивого двухвалентного катиона.

Ю. В. Кузнецов и др. (1967) при изучении радиоактивности взвесей нашли, что со взвесью связано не более 0,3% от общего содержания  $^{228}\text{Ra}$  в океанских водах, т. е. основная его часть присутствует в океане в растворенной форме.

Среднее время пребывания  $^{228}\text{Ra}$  в водах океанов определяется не химическими свойствами самого радия, а свойствами его материнского элемента — иония, который в условиях морской воды неустойчив вследствие сильной склонности к гидролизу. Это является причиной сорбционного поглощения иония гидроокисными осадками и удаления его вместе с ними на дно. По данным Э. Гольдберга (1965), время пребывания  $^{230}\text{Th}$  в океане составляет более 100, но менее 1000 лет.

Распределение тория. В настоящее время опубликованы данные о содержании в морских и океанских водах трех изотопов тория —  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{230}\text{Th}$  и  $^{228}\text{Th}$ , периоды полураспада которых соответственно равны  $1,4 \cdot 10^{10}$ ,  $7,5 \cdot 10^4$  лет и 1,9 года.

Одной из интереснейших особенностей геохимии тория в океане является установленный Ю. В. Кузнецовым с сотр. (1966, 1967, 1969) факт различия в формах существования в океанских водах, взвешях и осадках двух изотопов тория —  $^{232}\text{Th}$  и  $^{230}\text{Th}$ . Было показано, что основная часть  $^{230}\text{Th}$  (иония) присутствует в океанах и морях в форме продуктов гидролиза различной степени полимеризации, в той или иной степени ассоциированных со взвешенной фазой морской воды. В то же время основная часть  $^{232}\text{Th}$  переносится в океанах и морях в кристаллических решетках терригенных минералов высокой степени дисперсности. Эти различия в формах существования в океане двух изотопов одного и того же элемента объясняются их различным генезисом:  $^{230}\text{Th}$  образуется в самой морской воде из растворенного в ней урана, а  $^{232}\text{Th}$ , являясь родоначальником радиоактивного ряда, не имеет радиоактивных предшественников и поступает в океаны и моря в составе терригенного сноса.

Содержание  $^{230}\text{Th}$  и  $^{232}\text{Th}$  в поверхностных водах океана варьирует в широких пределах:  $^{230}\text{Th}$  —  $(3 - 400) \cdot 10^{-7}$  мкг/л, а  $^{232}\text{Th}$  —  $(0,6 - 219) \cdot 10^{-8}$  мкг/л (табл. 12.6). Вариации в содержании этих изотопов по вертикали менее значительны (табл. 12.7). Предполагается (Кузнецов и др., 1968а), что распределение  $^{230}\text{Th}$  в океанах и морях определяется поступлением и распределением в них терригенного материала. Можно предположить, что вариации в содержании  $^{230}\text{Th}$  в поверхностных водах морей и океанов отра-



Таблица 12.6. Средние концентрации изотопов тория в морских и океанских водах (сводка данных)

Место отбора проб	Концентрация, мкг/л	
	<sup>232</sup> Th (n·10 <sup>-7</sup> )	<sup>230</sup> Th (n·10 <sup>-9</sup> )
Прибрежные воды Швеции	6	20
Калифорнийское побережье США	3	50
Западная часть Тихого океана (Япония)		
поверхностные воды	60—400	100
глубинные воды	20	50
Черное море	2,5—4,0	2,2
Азовское море	—	4—210
Северная Атлантика		
поверхностные воды	4,4	0,6
глубинные воды	16,0	4,5
Карибское море		
поверхностные воды	4,3	0,6
глубинные воды	3,1	0,4

Таблица 12.7. Вертикальное распределение изотопов тория в водах Тихого океана (Кузнецов и др., 1966)

Горизонт, м	Объем проб *, л	Концентрация, мкг/л		Горизонт, м	Объем проб *, л	Концентрация, мкг/л	
		<sup>232</sup> Th (n·10 <sup>-7</sup> )	<sup>230</sup> Th (n·10 <sup>-9</sup> )			<sup>232</sup> Th (n·10 <sup>-7</sup> )	<sup>230</sup> Th (n·10 <sup>-9</sup> )
0	600	6,4	1,6		430	6,8	1,6
	320	13,4	7,0	2000	410	20,4	4,0
500	230	9,3	1,0	4600	300	4,8	6,3
1000	310	2,6	2,0	4800	630	11,9	7,9

\* Объединенные пробы

жают интенсивность протекания в них биологических процессов и седиментации тончайшей минеральной взвеси.

Распределение в океанах <sup>230</sup>Th во многом определяется характером распределения в них <sup>226</sup>Ra, являющегося радиоактивным предшественником <sup>230</sup>Th. Предполагается, что основная часть <sup>230</sup>Th в океанских водах происходит из взвесей, где он накапливается при радиоактивном распаде <sup>226</sup>Ra. Последний образуется из <sup>232</sup>Th, поступающего в океан с терригенными взвесями. Главными процессами, контролирующими переход <sup>230</sup>Th из океанских взвесей в воду, являются выщелачивание и диффузия (Moore, 1969a). Основной формой существования <sup>230</sup>Th в океанских и морских водах, как и <sup>232</sup>Th, являются продукты гидролиза различной степени полимеризации.

Как отмечалось выше, устойчивость <sup>230</sup>Th в морских и океанских водах является причиной того, что в океане отсутствует свыше 98% этого изотопа (относительно равновесия с присутствующим в этих водах ураном). Недостатку <sup>230</sup>Th (относительно урана) в океанских водах соответствует почти количественный избыток этого изотопа в глубоководных осадках, что послужило основой для разработки жонкивого метода определения возраста осадков.

В океанских водах присутствует примерно в 4 раза больше  $^{228}\text{Th}$ , чем требуется по радиоактивному равновесию с  $^{232}\text{Th}$ . Это объясняется более эффективным выщелачиванием из терригенных материалов  $^{228}\text{Th}$  сравнительно с его материнским изотопом  $^{232}\text{Th}$ . Среднее время пребывания различных изотопов тория в морских водах различается почти на порядок, а в океанских водах — на 2—4 порядка (табл. 12.8).

Таблица 12.8. Среднее время пребывания (годы) изотопов тория в морских и океанских водах (Гольдберг, 1965; Николаев и др., 1969; Broecker et al., 1973)

Воды	$^{232}\text{Th}$	$^{230}\text{Th}$	$^{228}\text{Th}$
Морские	56,5	365	—
Океанские	200	100—1000	0,7

**Распределение протактиния.** Из радиоактивных изотопов протактиния в океанских водах определялся только  $^{231}\text{Pa}$ , однако и о нем данные крайне малочисленны. Это обусловлено большими трудностями определения ультрамалых концентраций  $^{231}\text{Pa}$ . Поэтому пока не представляется возможным сформулировать основные закономерности его распределения в океане. В табл. 12.9 для примера приведены данные о вертикальном распределении  $^{231}\text{Pa}$  в экваториальной части Тихого океана.

Таблица 12.9. Содержание  $^{231}\text{Pa}$  в водах экваториальной части Тихого океана (Кузнецов и др., 1966)

Горизонт, м	Объем проб, л	Концентрация, $10^{-8}$ мкг/л
0	160	5
500	180	7
4000	160	3

Исходя из приведенных данных о содержании  $^{231}\text{Pa}$  в океанских водах и литературных данных о содержании в них урана (Torgii et al., 1964; Bhat et al., 1969), легко подсчитать, что в океанских водах отсутствует свыше 95% этого изотопа относительно равновесия с ураном.

**Распределение  $^{210}\text{Pb}$ .** Большой интерес для океанологии представляет радиоактивный изотоп свинца —  $^{210}\text{Pb}$  ( $T_{1/2} = 22$  года), который многие исследователи рассматривают в качестве естественного индикатора природных процессов в океане. Источником  $^{210}\text{Pb}$  в океанских водах является радиоактивная эманация —  $^{222}\text{Rn}$ , переходящая из атмосферы и донных осадков. Количество  $^{210}\text{Pb}$ , поступающего с атмосферными осадками, в 17 раз превышает количество этого изотопа, накапливающееся в результате распада  $^{226}\text{Ra}$ , содержащегося в деятельном поверхностном слое океана. Однако эта величина составляет лишь около 10% того количества  $^{210}\text{Pb}$ , которое накапливается при радиоактивном распаде  $^{226}\text{Ra}$ , содержащегося во всем океане (Rama et al., 1961). Согласно литературным данным, содержание  $^{210}\text{Pb}$  в океанской воде у западного побережья США на разной глубине составляет (в кюри/л) от 4,8 на поверхности до 13,0 на глубине 2000 м (Rama et al., 1961).

Содержание  $^{210}\text{Pb}$  в глубинных водах океана превосходит его содержание в поверхностных водах, что объясняется процессами перемещения (осаждения)  $^{210}\text{Pb}$  из поверхностных вод в более глубокие слои (Rama et al., 1961). Установлено также, что в глубинных водах радиоактивное равновесие между  $^{226}\text{Ra}$  и  $^{210}\text{Pb}$  нарушено, причем  $^{210}\text{Pb}$  преобладает над  $^{226}\text{Ra}$ .

12.1.3. Состояние радиоактивного равновесия  
в ториевом и урановом рядах во взвесях

По абсолютному содержанию  $^{230}\text{Th}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{238}\text{U}$  и  $^{226}\text{Ra}$  (табл. 12.10) взвеси занимают промежуточное положение между океанскими водами и донными осадками. Как правило, содержание этих изотопов во взвесях (табл. 12.11) значительно ниже, чем в осадках. Следовательно, по своей общей радиоактивности взвеси относятся к наиболее слаборадиоактивным материалам земной коры. Места отбора проб, данные о которых приведены в табл. 12.11, показаны на рис. 12.3.

Таблица 12.10. Сравнение средних данных о содержании радионуклидов в осадочных породах, океанских осадках и взвесях (мкг/г осадка) (Кузнецов и др., 1964, 1968а, б, 1969)

Образцы	$^{238}\text{U}$	$^{226}\text{Ra}$ ( $\cdot 10^{-4}$ )	$^{232}\text{Th}$ ( $\cdot 10^{-4}$ )	$^{230}\text{Th}$
Осадочные породы	3,2	1,0	—	11,0
Океанские осадки	0,9	2,7	3,6	10,0
Океанские взвеси	0,7	0,02	0,16	0,3

Для океанских вод и осадков характерно нарушение состояния радиоактивного равновесия в урановом ряду, причем в водах недостает  $^{230}\text{Th}$  и  $^{226}\text{Ra}$  для поддержания радиоактивного равновесия с ураном. В ториевом ряду равновесие также нарушено: как правило, отношение  $^{232}\text{Th}/^{230}\text{Th}$  выше (около 4) (Кузнецов и др., 1966, 1968 а, б; Koszy et al., 1957). По величинам отношений  $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$  и  $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$  взвеси ближе к осадкам, чем к океанским

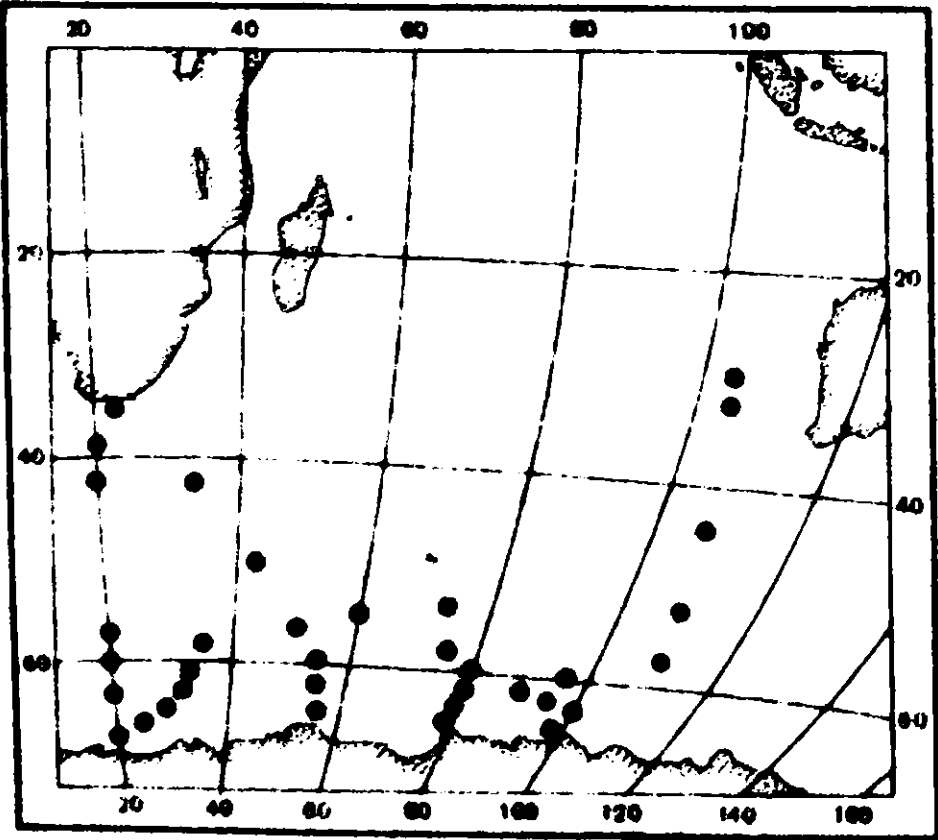


Рис. 12.3. Места отбора проб исследованных взвесей

Таблица 12.11. Содержание радиоактивных изотопов во взвесах поверхностного слоя вод Индийского океана

Номер проб	$^{238}\text{U}$ , мкг/г	$^{226}\text{Ra}$ , $10^{-1}$ мкг/г	$^{230}\text{Th}$ , $10^{-1}$ мкг/г	$^{232}\text{Th}$ , мкг/г	$\frac{^{226}\text{Ra}}{^{238}\text{U}} \cdot 10^{-1}$	$\frac{^{230}\text{Th}}{^{232}\text{Th}} \cdot 10^{-1}$	$\frac{^{230}\text{Th}}{^{238}\text{U}} \cdot 10^{-4}$
12	0,3	0,5	0,9	0,2	1,7	0,6	3,0
13	0,6	2,0	—	0,1	3,3	—	—
15	0,2	0,3	0,9	0,3	1,2	0,3	4,5
16	0,6	6,0	—	0,3	10,0	—	—
18	0,6	12,0	1,4	1,1	20,0	9,0	2,3
19	0,2	0,2	0,7	0,2	1,0	0,3	3,5
20	—	4,3	0,3	0,4	—	14,0	—
21	0,6	2,0	—	0,3	3,3	—	—
22	0,1	0,8	1,1	0,1	8,0	0,7	11,0
27	0,3	0,2	0,2	0,7	1,1	0,1	14,0
28	0,6	0,4	2,9	0,2	2,7	0,1	4,8
29	0,9	0,8	2,4	0,3	0,9	0,3	2,7
30	0,5	2,0	—	0,1	4,0	—	—
31	0,3	3,4	0,8	0,2	11,0	4,2	2,7
32	0,4	2,4	1,5	0,3	7,0	1,6	3,5
33	0,2	0,9	0,7	0,2	4,0	1,2	3,4
34	0,8	—	—	—	—	—	—
36	0,4	—	1,3	0,1	—	—	—
37	0,3	1,2	1,8	1,7	3,7	0,7	6,0
38	0,7	4,0	—	0,3	5,7	—	—
43	0,5	3,0	—	0,1	6,0	—	—
44	0,3	2,0	0,6	0,1	6,0	3,3	2,0
47	0,2	2,0	—	0,1	10,0	—	—
48	1,3	—	—	0,2	—	—	—
50	0,8	6,0	—	0,4	7,5	—	—
52	0,9	—	—	0,1	—	—	—
54	0,2	1,2	0,9	0,4	6,0	1,3	4,5
55	0,8	—	—	0,1	—	—	—
56	0,8	1,2	3,3	0,2	0,6	0,4	1,8
57	0,6	2,0	—	0,2	3,3	—	—
59	0,2	—	—	0,1	—	—	—
61	0,6	2,8	3,4	1,3	5,0	0,8	5,6
62	1,4	—	—	0,1	—	—	—
65	1,7	—	—	0,3	—	—	—
67	0,2	—	—	—	—	—	—
78	2,1	—	—	0,4	—	—	—
84	2,0	—	—	—	—	—	—
88	0,1	—	—	—	—	—	—
89	1,7	—	—	—	—	—	—
91	1,7	—	—	—	—	—	—
92	2,0	—	—	—	—	—	—

Примечание. Сведения о координатах точек отбора проб см. Лешинь, 1961, о химическом составе и других характеристиках вод см. Лешинь, 1966.

водам (см. табл. 12.11): как и в глубоководных осадках, в большинство исследованных нами взвесей отношение  $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$  и  $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$  выше соответствующих равновесных значений; лишь в некоторых пробах взвесей эти отношения ниже равновесных. Тот факт, что отношение  $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$  во взвесах

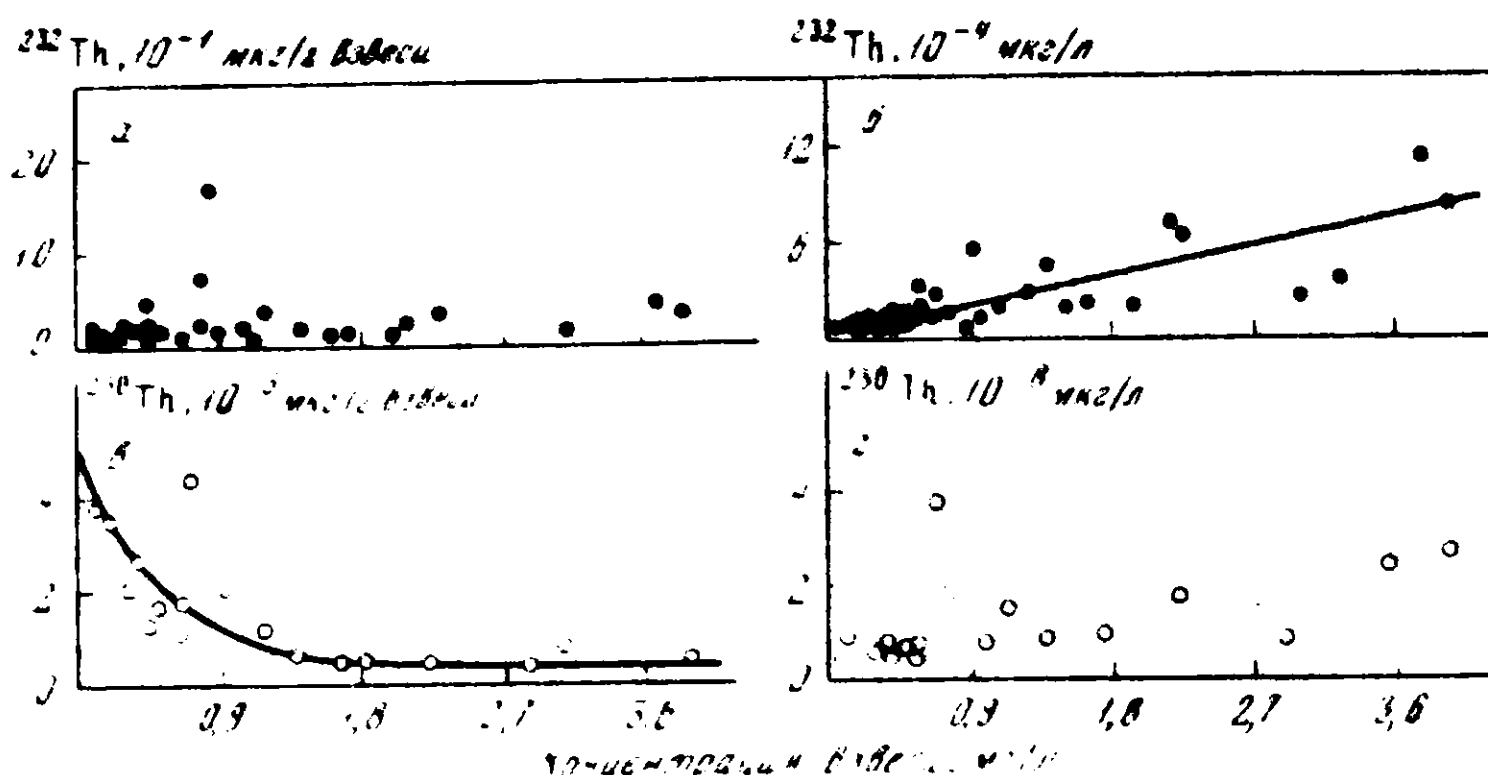


Рис. 12.4. Зависимость содержания  $^{232}\text{Th}$  (о),  $^{230}\text{Th}$  (е) и концентрации взвешенных форм  $^{232}\text{Th}$  (б),  $^{230}\text{Th}$  (з) от концентрации взвеси в воде

почти всегда выше равновесного значения, а отношение  $^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$  обычно ниже, может рассматриваться как доказательство преимущественного осаждения  $^{230}\text{Th}$  во взвеси сравнительно с радием и ураном. Таким образом, как и для осадков, эти изотопы располагаются в следующей последовательности относительно их эффективности вхождения во взвесь:  $^{230}\text{Th}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{238}\text{U}$ . Иначе говоря, уже на стадии взвесей, т. е. в самой начальной стадии формирования осадков, мы наблюдаем в зародыше те явные различия между соотношениями  $^{230}\text{Th}$ ,  $^{226}\text{Ra}$  и  $^{238}\text{U}$ , которые так отчетливо и ярко проявляются затем в осадках.

Зависимости между содержанием во взвеси изотопов тория, урана и радия могут быть представлены следующими соотношениями (Кузнецов и др., 1964; Патин, Ткаченко, 1971; Mooge, 1969a):

$$^{230}\text{Th}/^{238}\text{U} = (1,8 \pm 24,0) \cdot 10^{-2};$$

$$^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th} = (0,1 \pm 14,0) \cdot 10^{-2};$$

$$^{230}\text{Th}/^{226}\text{Ra} = 0,3 \pm 3,0; \text{ (отношение активностей)}$$

$$^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th} = (0,8 \pm 16,5) \cdot 10^{-2};$$

$$^{230}\text{Th}/^{238}\text{U} > 1 \text{ (отношение активностей)}$$

**Распределение  $^{230}\text{Th}$  и  $^{232}\text{Th}$ .** В поверхностном слое океанских осадков и в их вертикальном разрезе распределение  $^{230}\text{Th}$  и  $^{232}\text{Th}$  существенно различается (Старик, 1959, 1969; Кузнецов, 1969, 1971, 1976; Кузнецов и др., 1968a). Сопоставление пространственного распределения этих изотопов во взвешах (см. табл. 12.11, рис. 12.3) приводит в принципе к тому же выводу. Наиболее отчетливо различия в поведении  $^{230}\text{Th}$  и  $^{232}\text{Th}$  во взвешах проявляются тогда, когда исследуется изменение концентрации  $^{230}\text{Th}$  и  $^{232}\text{Th}$  в них в зависимости от концентрации самих взвесей в воде (рис. 12.4, а, е). Из рис. 12.4 следуют два вывода: 1) увеличение концентрации взвесей в воде практически не сказывается на изменении концентрации  $^{232}\text{Th}$  в этих взвешах (рис. 12.4, а); 2) с увеличением концентрации взвесей в воде концентрация  $^{230}\text{Th}$  в них падает до определенного предела, а затем остается практически неизменной (рис. 12.4, е).

Расхождения в указанных зависимостях для  $^{230}\text{Th}$  и  $^{232}\text{Th}$  могут быть объяснены с позиций развиваемой нами гипотезы о различии в формах их поступления в океанские осадки: если  $^{230}\text{Th}$  входит во взвесь из океанской воды путем адсорбции, биологической экстракции и т. п. (т. е. аутигенным путем), а  $^{232}\text{Th}$  поступает в составе кристаллических решеток минералов,

то изменение концентрации взвесей в воде должно по-разному влиять на абсолютную величину концентрации  $^{230}\text{Th}$  и  $^{232}\text{Th}$  в них. Для  $^{230}\text{Th}$ , который эффективно извлекается из воды даже при крайне низких концентрациях взвесей, дальнейшее повышение их концентрации будет действовать как разбавляющий фактор, приводящий к уменьшению удельной активности  $^{230}\text{Th}$ , т. е. практически к уменьшению его концентраций во взвешях (Кузнецов и др., 1964, 1969; Кузнецов, 1971). Наблюдаемое постоянство концентрации  $^{230}\text{Th}$  во взвешях (рис. 12.4, а) соответствует содержанию  $^{230}\text{Th}$  в терригенных материалах, составляющих по массе до половины вещественного состава взвесей.

В развитие этой точки зрения можно предположить, что количество  $^{232}\text{Th}$  во взвеси должно возрастать по мере увеличения концентрации взвеси в воде, поскольку  $^{232}\text{Th}$  связан с терригенным материалом. В правильности этого вывода убеждает график, приведенный на рис. 12.4, б. Однако из его рассмотрения можно прийти к выводу лишь о тенденции к возрастанию концентрации взвешенного  $^{232}\text{Th}$  с увеличением концентрации взвесей в воде, а не о наличии какой-то строгой прямолинейной зависимости. Это вполне понятно, поскольку в составе взвесей, помимо терригенного, присутствует в значительных количествах материал биогенный, который практически не содержит  $^{232}\text{Th}$  и играет в отношении его роль разбавителя (Кузнецов и др., 1964).

Иная картина должна в принципе наблюдаться для  $^{230}\text{Th}$ . Поскольку уже небольшого количества взвесей достаточно, чтобы извлечь из воды основную часть  $^{230}\text{Th}$ , увеличение количества взвесей в воде не должно приводить к резко прогрессирующему извлечению  $^{230}\text{Th}$  из воды. Некоторое увеличение взвешенного  $^{230}\text{Th}$  с ростом концентрации взвесей все же должно наблюдаться за счет терригенного  $^{230}\text{Th}$ , содержащегося в самих взвешях. Рисунок 12.4, а подтверждает это предположение.

О различии в формах существования  $^{230}\text{Th}$  и  $^{232}\text{Th}$  в океане свидетельствует и изменчивость в широких пределах величины отношения  $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$  в исследованных нами взвешях (от  $0,8 \cdot 10^{-5}$  до  $16,5 \cdot 10^{-5}$ ).

Различия в поведении  $^{230}\text{Th}$  и  $^{232}\text{Th}$  наиболее отчетливо проявляются при исследовании связей этих изотопов с Fe,  $\text{Ca}_{\text{орг}}$  и P (рис. 12.5), а также с Mn. Между распределением во взвешях  $^{230}\text{Th}$  и этих элементов существует прямая корреляционная связь. Для  $^{232}\text{Th}$  таких связей нет.

Существует также прямая связь  $^{230}\text{Th}$  с содержанием во взвешях  $\text{CaCO}_3$ . Она обусловлена, по-видимому, сорбционным, а не биогенным извлечением  $^{230}\text{Th}$  из океанской воды, поскольку  $\text{Th}^{4+}$  не может замещать  $\text{Ca}^{2+}$  в структуре кальцита, являющегося основой скелета фораминифер. Найденная для взвесей из поверхностных вод прямая корреляционная связь между  $^{230}\text{Th}$  и  $\text{CaCO}_3$  относится, по-видимому, только к наиболее тонкодисперсному карбонатному материалу. Этот тончайший материал в глубоководных районах океана, растворяясь, не достигает дна.

Распределение  $^{232}\text{Th}$  не обнаруживает ни во взвешях, ни в осадках прямых связей с распределением  $\text{CaCO}_3$ , и последний всюду является для него разбавляющим материалом.

Распределение  $^{238}\text{U}$  и  $^{226}\text{Ra}$ . Исследование пространственного распределения  $^{238}\text{U}$  в океанских взвешях из поверхностных слоев воды приводит к выводу о сложности механизма накопления урана. В распределении во взвешях  $^{238}\text{U}$  не обнаруживаются заслуживающих доверия связей ни с Fe, P,  $\text{SiO}_2$  (аморфн.),  $\text{Ca}_{\text{орг}}$ , ни с распределением фракций, определяющих величину сорбирующей поверхности взвесей.

Для урана характерна связь с биогенным  $\text{CaCO}_3$  (рис. 12.6). Эта связь становится еще более очевидной, когда из рассмотрения исключаются прибрежные взвеси, содержащие обломочные (терригенные) карбонаты (рис. 12.7).

Для объяснения природы этой связи следует обратиться к опубликованным в литературе данным о содержании урана в морском биогенном карбонатном материале (кораллы и др.). Проведенные исследования показали, что все пробы содержат урана больше, чем океанские осадки, причем обладают удивительной селективностью извлечения урана из воды: во всех этих образованиях концентрируется практически «чистый» уран без продуктов его радиоактивного распада ( $^{230}\text{Th}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ) (Broecker, Thurber, 1965). Свойство кораллов избирательно извлекать уран из океанской воды используется для определения их абсолютного возраста (на основе измерения нарастания в них с течением времени дочерних продуктов распада урана —  $^{230}\text{Th}$  и  $^{226}\text{Ra}$ ).

Я. Мияки и др. (Miyake et al., 1968) пришли к выводу, что уран является вторым (после углерода) элементом в отношении биологической активности. По их расчетам, индекс биологической активности  $^{14}\text{C}$  составляет  $1,5 \cdot 10^{-2}$ , а урана —  $5 \cdot 10^{-4}$ . Укажем для сравнения, что индекс биологической активности  $^{226}\text{Ra}$  составляет лишь  $1,5 \cdot 10^{-7}$ . Морской планктон поглощает уран с фактором поглощения около 600.

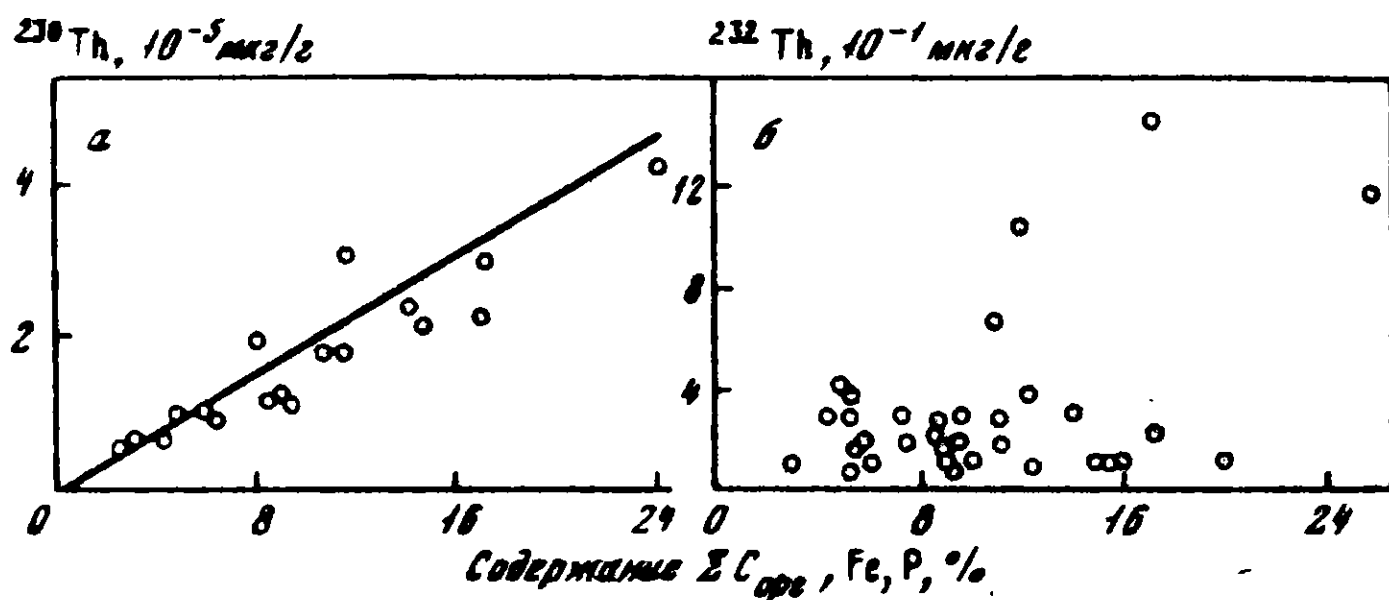


Рис. 12.5. Связь между содержанием  $^{230}\text{Th}$  (а) и  $^{232}\text{Th}$  (б) во взвешях и содержанием в них сумм биогенных элементов ( $C_{\text{орг}}$ , Fe, P)

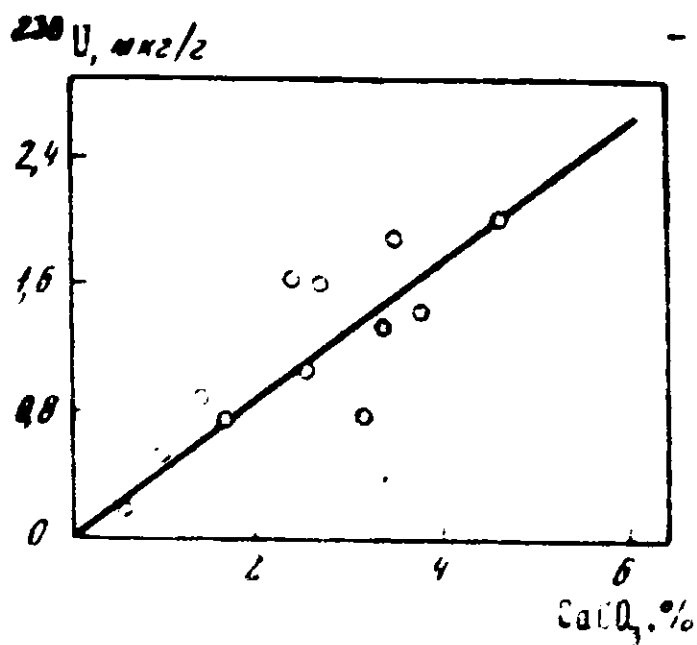
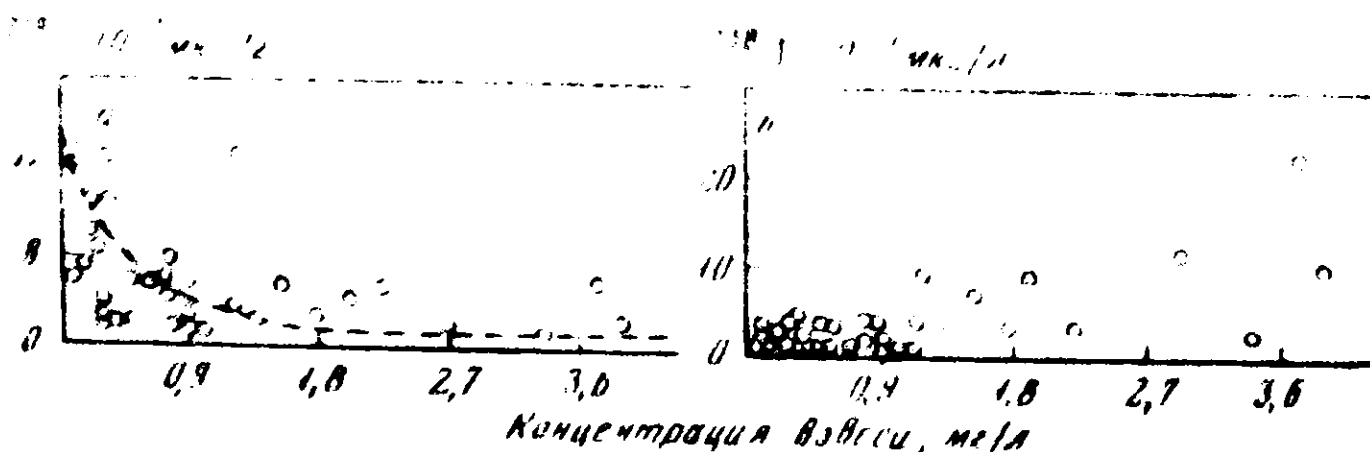


Рис. 12.6. Связь между содержанием во взвешях  $^{238}\text{U}$  и карбоната кальция

Рис. 12.7. Зависимость содержания урана во взвешях (а) и взвешенных форм урана в воде (б) от содержания взвесей в воде

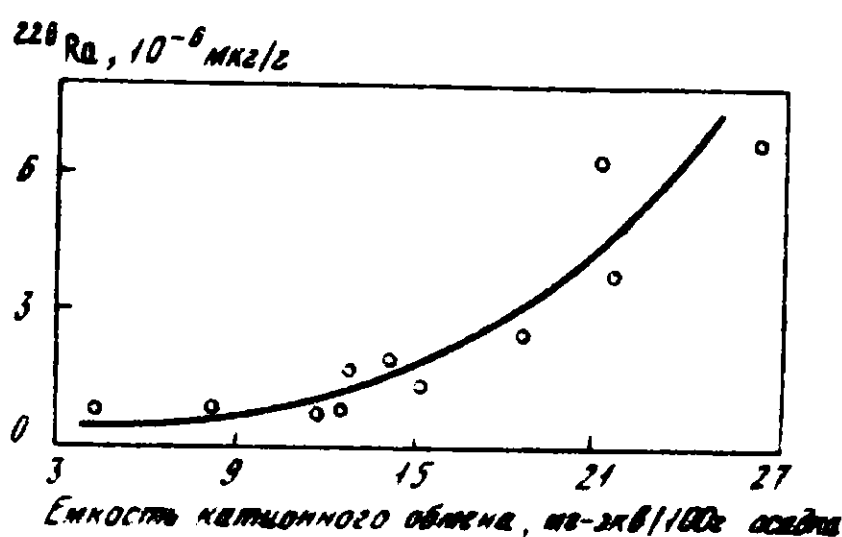




Высокие концентрации урана обнаружены как в прибрежных взвесях, так и во взвесях из открытого океана (Кузнецов, 1976). В самых общих чертах подобное распределение подтверждает гипотезу о преобладающем влиянии терригенной поставки  $^{238}\text{U}$  в прибрежных районах океана и аутигенной — в водах открытого океана. Исследование распределения взвешенных форм урана также говорит в пользу данной гипотезы: как правило, с увеличением концентрации взвесей в воде концентрация взвешенного урана в водах возрастает.

Изучение распределения  $^{226}\text{Ra}$  во взвеси из поверхностных вод представляет особый интерес, так как нет необходимости вводить поправки на образование  $^{226}\text{Ra}$  из  $^{230}\text{Th}$  и  $^{238}\text{U}$  — эти взвеси имеют практически «нулевой» возраст. Если терригенный вклад  $^{226}\text{Ra}$  невелик, то, определив  $^{226}\text{Ra}$  во взвеси, мы практически сразу определяем концентрацию непосредственно осаждаемого из воды  $^{226}\text{Ra}$ .

Рис. 12.8. Связь между содержанием  $^{226}\text{Ra}$  во взвесях и емкостью катионного обмена взвесей



При изучении распределения непосредственно осаждаемого  $^{226}\text{Ra}$  в поверхностных слоях океанских осадков было установлено, что между величиной абсолютного содержания  $^{226}\text{Ra}$  в осадках и емкостью их катионного обмена существует прямая корреляционная связь (рис. 12.8). При исследовании взвесей наблюдается та же картина. В сочетании с аналогичными результатами для осадков это можно рассматривать как доказательство возможности перехода радия из жидкой в твердую фазу по механизму ионного обмена. В пользу реальности существования в океане подобного механизма говорит и повышение содержания  $^{226}\text{Ra}$  во взвесях, отобранных в зоне интенсивного развития диатомей. Аморфный кремнезем (опал) створок диатомовых по многим свойствам близок к силикагелю, обладающему, как известно, четко выраженной способностью к ионному обмену.

Вероятные механизмы перехода естественных радиоактивных изотопов из воды в осадки.  $^{230}\text{Th}$  (ионий). Опубликованные экспериментальные данные о формах существования и поведении тория в водных растворах, а также многочисленные данные о распределении  $^{230}\text{Th}$  в водах, взвесях, современных донных осадках и осадочных породах дают основания для построения гипотетического механизма его перехода из воды в осадки.

И. Е. Старик (1969), резюмируя данные различных исследователей об изучении форм нахождения микроколичеств тория в водных растворах, пришел к выводу о существовании в растворах (в зависимости от условий) четырех возможных форм нахождения микроколичеств тория: 1) ионной; 2) молекулярной; 3) истинно-коллоидной (при  $\text{pH} < 5,0$ ); 4) псевдоколлоидной.

Можно предполагать, что величина  $\text{pH}$  морской воды должна благоприятствовать интенсивному развитию процесса гидролиза иония, причем этот процесс для  $^{230}\text{Th}$ , образующегося в виде горячих атомов при радиоактивном распаде  $^{234}\text{U}$ , должен протекать особенно эффективно, поскольку известна способность ядер отдачи энергично вступать в физико-химические взаимодей-

ствия с окружающей средой. Неорганические лиганды ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  и др.), присутствующие в морской воде, вряд ли могут изменить интенсивность и направление процесса гидролиза в силу гораздо меньшей, чем у гидроксокомплексов, устойчивости этих соединений (Яцмирский, Васильев, 1959).

Эксперименты Ю. В. Кузнецова (1971) с использованием свежей морской воды показали, что сорбционное поведение  $^{230}\text{Th}$  определяется его гидролизом, а органические компоненты морской воды не оказывают заметного влияния на ход этого процесса. Это дает основание предположить, что образование гидроксокомплексов является ведущим процессом, определяющим геохимическое поведение  $^{230}\text{Th}$  в океане. В результате гидролитических превращений иония в морской воде могут, по-видимому, существовать различные его соединения, включающие как заряженные ионы (например,  $\text{Th}(\text{OH})^{3+}$ ,  $\text{Th}(\text{OH})_2^{2+}$ ,  $\text{Th}_2(\text{OH})_5^{3+}$ ), так и нейтральные молекулы  $[\text{Th}(\text{OH})_4]$ . Не исключена возможность образования в условиях морской воды и истинно-коллоидных форм существования иония (формально произведение растворимости этого соединения в морской воде достигается).

В отношении  $^{230}\text{Th}$  можно следующим образом представить гипотетический механизм, лежащий в основе его извлечения из океанской воды и накопления на дне.

В условиях морской воды ( $\text{pH} \sim 8,0$ ) коллоиды гидроокиси железа заряжены отрицательно, вследствие чего они могут эффективно извлекать заряженные формы продуктов гидролиза  $^{230}\text{Th}$ . Эти формы могут также необратимо поглощаться гидроокисью железа и по механизму хемосорбции (Гребенщикова, Прокудина, 1965). Для нейтральных продуктов гидролиза может иметь место молекулярная сорбция (Старик, 1969).

Сорбционное поглощение  $^{230}\text{Th}$  (заряженных гидролизных форм) терригенными глинистыми частицами, несущими в условиях морской воды отрицательный заряд, может происходить по механизму катионообменной сорбции. Этому процессу присуща определенная селективность, поскольку малые по размерам гидролизированные формы  $^{230}\text{Th}$  должны легко вытеснять более крупные гидратированные ионы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  (Возбуцкая, 1964).

В поверхностных слоях океанской воды, наряду с сорбционным, идет и биогенное извлечение  $^{230}\text{Th}$ , приводящее к дополнительному накоплению его в твердой фазе. При выходе взвеси из зоны фотосинтеза и на всем дальнейшем пути ее движения ко дну биологическая экстракция  $^{230}\text{Th}$  практически прекращается, но непрерывно идет его сорбция наиболее устойчивыми компонентами взвеси (прежде всего гидроокисью железа и терригенными частицами). Кроме того, по-видимому, взвесь поглощает по механизму совместной коагуляции коллоидов и частицы истинных коллоидов  $^{230}\text{Th}$ . При растворении протоплазмы и скелетных частей планктонных организмов в воде  $^{230}\text{Th}$  на короткое время переходит в окружающую воду, но затем эффективно (и на этот раз уже необратимо) сорбируется метаморфизованной частью взвеси, нерастворимой в условиях океанской воды. Осуществление указанных процессов должно привести в итоге к резкому повышению удельной активности  $^{230}\text{Th}$  в глубинных взвесях, которые на заключительном этапе своей трансформации превращаются в осадки.

Именно такой схемой, как нам представляется, можно объяснить возникновение более высоких концентраций  $^{230}\text{Th}$  в донных осадках сравнительно со взвесями из поверхностных слоев воды.

А. П. Лисицын (1962), принимая в качестве средней величины среднего диаметра взвесей значение 0,001 мм, нашёл, что при температурах, характерных для поверхностных вод океана, частицы взвесей должны опускаться в среднем на 13 м в год. Изучение кинетики сорбции  $^{230}\text{Th}$  на океанских взвесях

показало, что сорбционное равновесие достигается приблизительно за 5 час (Кузнецов, 1971). Это означает, что времени пребывания взвесей в том или ином слое воды более чем достаточно для максимально возможного в данных условиях извлечения  $^{230}\text{Th}$ . Перемешивание океанских вод, особенно эффективное в приповерхностных слоях, создает дополнительные условия для обеспечения контакта твердой и жидкой фаз и способствует эффективному переходу  $^{230}\text{Th}$  в твердую фазу.

**Распределение  $^{232}\text{Th}$  и  $^{234}\text{Th}$ .** Поскольку изотопы  $^{232}\text{Th}$  и  $^{234}\text{Th}$  образуются непосредственно в океане (подобно  $^{230}\text{Th}$ ) при радиоактивном распаде материнских элементов, то форма их существования в воде и механизмы поступления в осадки должны быть аналогичными таковым для  $^{230}\text{Th}$ .

**$^{232}\text{Th}$ .** Изучение закономерностей распределения и поведения  $^{230}\text{Th}$  и  $^{232}\text{Th}$  в морской среде показало, что геохимическое поведение этих двух изотопов тория существенно различается (Кузнецов, 1969). Четкие связи  $^{232}\text{Th}$  с распределением в океане материалов терригенного происхождения, отсутствие связей этого изотопа с компонентами-индикаторами протоплазмы планктонных организмов свидетельствует о том, что осаждение  $^{232}\text{Th}$  на океанское дно подчиняется закономерностям осаждения терригенных материалов и что биологическое поглощение  $^{232}\text{Th}$  планктонными организмами не играет существенной роли в его поставке из воды в осадки. Определенную роль в механизме удаления  $^{232}\text{Th}$  в осадки, так же как и для  $^{230}\text{Th}$ , должны играть гидроокиси железа и марганца, которые увлекают на дно мелкодисперсные терригенные частицы, содержащие в своей структуре  $^{232}\text{Th}$ .

**Распределение  $^{231}\text{Pa}$ .** Формы существования Pa в водных растворах в зависимости от pH могут быть следующими: 1) ионная ( $\text{pH} < 5$ ); 2) молекулярная ( $\text{pH} 5-6$ ) и 3) коллоидная ( $\text{pH} > 5$ ) (Шейдина, Ильменкова, 1961; Эльсон, 1962; Старик, 1969). Поведение тория и протактиния в водных растворах в состоянии крайнего разведения имеет много общего. Эти данные уже являются основанием для гипотезы об аналогии в формах существования и поведения  $^{230}\text{Th}$  и  $^{231}\text{Pa}$  в условиях океана. Для гидрохимии этих изотопов важен тот факт, что оба они образуются в форме горячих атомов одного и того же элемента — урана.

В морской воде присутствует ряд неорганических ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  и др.) и органических (гуминовые и фульвокислоты) лигандов, которые могли бы затруднить образование гидроксокомплексов  $^{230}\text{Th}$  и  $^{231}\text{Pa}$  за счет образования с последними соответствующих комплексных соединений. Однако стойкость подобных комплексов ниже, чем стойкость гидроксокомплексов. Константы образования комплексных соединений тория и протактиния с ионами  $\text{Cl}^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  несравненно ниже, чем константы образования гидроксокомплексов этих элементов (Кацин, 1955; Maddock, 1957; Casey, Maddock, 1959; Brown, 1961). Количественно оценить эффективность связывания  $^{230}\text{Th}$  и  $^{231}\text{Pa}$  в комплексы с органическими составляющими морской воды в настоящее время еще не представляется возможным.

Комплексообразование тория (а по-видимому, и протактиния) с органическими лигандами морской воды не может существенным образом повлиять на его поведение в морской воде, которое определяется прежде всего гидролизом. Гидролитическое поведение протактиния в водных растворах имеет много общих черт с гидролитическим поведением тория.

**Распределение  $^{235}\text{U}$ .** Основной формой существования урана в морских и океанских водах является хорошо растворимый в воде уранилтрикарбонатный комплекс  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$  (Старик, Колдин, 1957). Это обеспечивает высокую стабильность изотопов урана в водах морей и океанов: так, например, среднее время пребывания в океане наиболее долгоживущего изотопа урана —  $^{235}\text{U}$  — оценивается по шкале от сотен тысяч (Goldberg et al., 1971) до сотен

миллионов или даже нескольких миллиардов лет (Kozu, 1954; Moore, 1967). В морских водах время пребывания урана значительно меньше (Батурин, 1975).

Механизм поступления урана в глубоководные морские и океанские осадки до сих пор неясен, несмотря на большое число исследований. По мнению Ю. В. Кузнецова и др. (1967, 1968a) и И. Е. Старика (1959), основными процессами, контролирующими его поступление в осадки, являются привнос урана в составе терригенных минералов (главным образом для осадков шельфов и верхней части материкового склона) и захват урана из природных вод органическим веществом (для осадков океанского ложа и, вероятно, верхней части материкового склона). Эту точку зрения разделяет и Г. Н. Батурин (1975), выполнивший широкие исследования по изучению миграции урана в реках, морях и океанах.

В водоемах с восстановительными условиями возможен и другой путь поступления урана в осадки — разрушение карбонатных комплексов урана, восстановление шестивалентного урана до четырехвалентного, гидролиз четырехвалентных форм и осаждение гидролизных форм на дно. По мнению некоторых исследователей, восстановление шестивалентных форм урана может происходить на границе контакта придонных морских вод с осадками.

Распределение  $^{238}\text{Ra}$ . Исследование связей  $^{238}\text{Ra}$  с компонентами химического состава и гранулометрией взвесей и осадков (Кузнецов и др., 1967, 1968b, 1972; Кузнецов, 1971) не выявило каких-либо определенных зависимостей. Единственная четкая прямая связь обнаружена между содержанием  $^{238}\text{Ra}$  во взвешях и осадках и величиной их катионообменной емкости. Учитывая малую вероятность химического осаждения на дно  $^{238}\text{Ra}$  в составе сульфата радия или бария (Chow, Goldberg, 1960) (считается, что в условиях морских и океанских вод произведение растворимостей этих соединений не достигается) и малую вероятность биологического поглощения радия планктонными организмами, можно принять, что катионообменное поглощение изотопов радия глинистыми минералами взвесей и осадков является одним из возможных путей его поступления на дно.

## 12.2. ИСКУССТВЕННЫЕ РАДИОНУКЛИДЫ

Искусственные радионуклиды, присутствуя в морской воде в различной физико-химической форме (ионная, коллоидная, взвесь), по-разному участвуют в процессе переноса вещества в океане. Подбор соответствующего радионуклида дает возможность направленно выделить и изучить механизм и скорость гидродинамического, биогеохимического, сорбционно-седиментационного и других процессов, понять сущность явления и определить его значимость. Изучение изменчивости формы нахождения радионуклида вскрывает закономерности трансформации вещества в океане. Широкое применение наших радиотрассеров при изучении процессов метаболизма, пищевых цепей и других фундаментальных проблем океанологии.

Искусственные радионуклиды являются продуктами ядерно-физических превращений элементов, происходящих при расщеплении, синтезе или возбуждении ядер различными путями. Одним из основных источников образования искусственных радионуклидов является процесс спонтанного деления ядер тяжелых элементов: урана, тория, плутония и др. При этом образуется целая гамма радионуклидов, количественное соотношение которых характеризуется кривой распределения с двумя максимумами (Бродский, 1951).

<sup>1</sup> Вопросы использования радионуклидов в качестве трассеров при изучении гидрофизических процессов рассматриваются в кн. Физика океана, т. 1 Гидрофизика океана. М., «Наука», 1978. — Прил. ред

Использование атомной энергии приводит к постоянному образованию и накоплению искусственных радионуклидов в океане. Основными источниками искусственных радионуклидов являются: взрывы ядерных устройств, энергетические установки, работающие на ядерном топливе, заводы по переработке ядерного топлива и научно-исследовательские центры.

Пути поступления радионуклидов в моря и океаны могут быть различными: выпадение радиоактивных осадков в месте проведения взрыва, глобальные выпадения продуктов ядерного взрыва из атмосферы в процессе ее самоочищения, вынос радиоактивных загрязнений речными системами, сброс радиоактивных отходов судами с ядерными силовыми установками, прямой сброс радиоактивных отходов в океан.

За период с 1945 по 1962 г., согласно данным ООН (Доклад ООН, 1964), за счет испытания ядерного оружия образовалось 13,86 Мкюри  $^{90}\text{Sr}$  и 23,6 Мкюри  $^{137}\text{Cs}$ . К этому надо добавить все возрастающее количество продуктов деления, образующихся в результате работы ядерных установок, которое к 1980 г. составит  $(6 - 20) \cdot 10^{10}$  кюри, а к 2000 г. —  $(40 - 200) \cdot 10^{10}$  кюри. О масштабах загрязнения океана за счет речного стока, выносящего радиоактивные отходы, можно судить на примере р. Колумбия, создавшей в секторе океана радиусом 435 км запас  $^{90}\text{Sr}$  и  $^{137}\text{Cs}$  соответственно в  $7 \cdot 10^4$  и  $1 \cdot 10^6$  кюри (Громов, Спицын, 1975).

Аварии судов с атомными установками также могут вносить существенный вклад в загрязнение океана искусственными радионуклидами. Достаточно сказать, что для снижения уровня загрязнения океана, возникшего в результате аварии атомной лодки «Трешер» (1 Мкюри), до уровня  $10^{-12}$  кюри/л потребуется  $10^6$  км<sup>3</sup> морской воды, что сопоставимо с объемом Черного моря (Шведов, Патин, 1968).

### 12.2.1. Формы нахождения

Поступающие в океан искусственные радионуклиды находятся в различном физико-химическом состоянии, определяемом характером источника загрязнения. В процессе ядерного взрыва образуются соединения элементов, являющиеся продуктами взаимодействия ядерного топлива с конструкционными материалами устройства и атмосферой. При наземных взрывах в состав радиоактивных продуктов взрыва включаются также материалы земной поверхности. Оценка химических форм нахождения элементов указывает на изменчивость первоначально образованных соединений, обусловленную взаимодействием их с водяным паром, углекислым газом и другими компонентами атмосферы. Распределение радионуклидов между растворимыми и нерастворимыми формами атмосферных осадков может быть показано на примере табл. 12.12.

Химический состав и физико-химическая форма нахождения искусственных радионуклидов в сбросных водах заводов по переработке ядерного топлива и в других видах отходов во многом определяются технологией переработки отходов. Попадая в окружающую среду и взаимодействуя с ней, радионуклиды еще до поступления в океан перераспределяются между соединениями их стабильных аналогов, образуя различные физико-химические формы, вступают в биологические циклы, сорбируются породами земной коры и взвесью различного происхождения, присутствующей в воде.

Обобщение данных, сделанное в работе Ю. В. Кузнецова и др. (1974), показывает, что изотопы Sr, Cs, Nb, Zr и редкоземельных элементов прочно удерживаются грунтами и мигрируют слабо, в то время как миграция изотопов рутения происходит достаточно активно. Вынос радионуклидов реками приводит к новому перераспределению радионуклидов, вызванному глубокими физико-химическими изменениями речных вод в приустьевых участках

Таблица 12.12. Относительное содержание некоторых радионуклидов (в %) в атмосферных выпадениях и во взвешенной фракции океанской воды (Гедесон и др., 1968)

Изотоп	Атмосферные выпадения		Океанская взвесь		Изотоп	Атмосферные выпадения		Океанская взвесь	
	растворимая форма	нерастворимая форма	глобальные выпадения	локальные выпадения		растворимая форма	нерастворимая форма	глобальные выпадения	локальные выпадения
<sup>90</sup> Sr	91	9	0,01	0—4	<sup>125</sup> Sb	18	82	—	—
<sup>90</sup> Y	16	84	—	—	<sup>137</sup> Cs	72	28	0,05	—
<sup>93</sup> Zr— <sup>93</sup> Nb	23	77	1,3	38—66	<sup>134</sup> Cs	3	97	—	—
<sup>106</sup> Ru	70	30	—	—	<sup>137</sup> Cs	12	88	0,7	67—83
<sup>106</sup> Ru— <sup>106</sup> Rh	65	35	1,0	60—82					

Таблица 12.13. Физико-химические формы распределения некоторых элементов в морской воде (Zattera et al., 1975)

Элемент	Средняя концентрация, мкг/л	Взвешенная фракция, %	Ионная фракция, %	Комплексная форма, %	Акватория
Zn	10	25	56	20,7	Прибрежные воды
		9	57	33	Океан
		—	6	35—40	•
		35—40	10—15	50	•
Mn	2	59	38	0,01	Прибрежные воды
		10	83	7	Океан
		—	59	9	•
Cu	0,1	48	50	0,3	Прибрежные воды
		—	69	7,6	Океан
Fe	10	75—80	15—20	—	Прибрежные воды
		87	3,5	9,5	Океан
Co	52·10 <sup>-3</sup>	80	—	10	•
Ru	8·10 <sup>-4</sup>	50—90	—	20—40	•
Cr	0,05	—	—	—	•
Cr <sup>3+</sup>			36		•
CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>			67		•
Nb	0,01	100	—	—	•

океана. При этом наблюдается различие в формах нахождения радионуклидов и их стабильных аналогов, находящихся в морской воде (Lowman et al., 1966; Robertson, 1971). О физико-химическом состоянии некоторых стабильных микроэлементов, радиотрассеры которых часто используются в океанологических исследованиях, дает представление табл. 12.13.

Взаимодействие радионуклидов с морской водой и включение их в цикл геохимических преобразований приводит к трансформации форм нахождения радионуклидов и переходу их в физико-химическое состояние, соответствующее условиям равновесной системы Мирового океана.

Временные масштабы наблюдаемых при этом физико-химических, биогеохимических и изотопнообменных процессов различны и включают в себя как реакции, протекающие практически мгновенно, так и процессы, идущие в масштабе геологического времени. Распад радиоактивных изотопов ограничи-



вает возможность их участия в длительных геохимических процессах, что является существенной причиной различия пространственного и геохимического распределения радиотрассеров, а также форм нахождения радиотрассеров и их стабильных изотопных аналогов.

Большое влияние на кинетику трансформации форм радионуклидов оказывают различные природные и искусственные комплексообразователи, способствующие усвоению элементов организмами, а также включению их в геохимические процессы (Bernhard, Zattera, 1975).

Ввиду неравновесности системы и изменения форм нахождения радионуклидов под воздействием различных факторов, по-видимому, преждевременно делать заключение о количественном соотношении форм искусственных изотопов в морской воде. Можно только предполагать, что значительное количество биологически активных радиотрассеров находится в форме органических комплексов. При этом необходимо учитывать также возраст вод, вмещающих элемент, поскольку на разных стадиях своего пребывания в океане элемент может обладать различной миграционной способностью (Громов, Спицын, 1974).

На основании выполненных радиотрассерных экспериментов удалось оценить скорость и направление процессов сорбции микроэлементов осадками, установить, что вынос речных взвесей в океан сопровождается быстрой десорбцией из них  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{152}\text{Eu}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{54}\text{Mn}$ , в то время как  $^{45}\text{Sc}$ ,  $^{55}\text{Fe}$  и  $^{65}\text{Zn}$  остаются достаточно прочно связанными с материалом взвеси (Nishiwaki, 1973; Robertson et al., 1973).

### 12.2.2. Биологический перенос радионуклидов

Роль биологического переноса в общем переносе радионуклида в водной массе океана была рассмотрена Б. Кетчумом и В. Боуэном (Ketchum, Bowen, 1958), а затем Г. Г. Поликарповым (1970). Расчет отношения величины биологического переноса  $T_b$  к гидрологическому переносу ( $T_h$ ), обусловленному физическими процессами, производится по формуле

$$\frac{T_b}{T_h} = B \frac{K}{A_z} \frac{dd_m}{t_m},$$

где  $B$  — биомасса;  $K$  — коэффициент накопления;  $A_z$  — коэффициент вертикальной турбулентной диффузии;  $d$  — глубина градиентной зоны;  $d_m$  — расстояние, на которое мигрируют организмы;  $t_m$  — время миграции.

При коэффициентах накопления, равных 100 и 1000, биологический перенос преобладает над физическим вплоть до значений коэффициента турбулентной диффузии, равных  $1.0 \text{ см}^2/\text{сек}$ .

Изучение процесса накопления радионуклидов организмами показало, что величина коэффициентов накопления 100 и более является довольно обычным значением для ряда изотопов (табл. 12.14).

Таблица 12.14. Коэффициенты накопления радиоактивных изотопов морскими водорослями (Поликарпов, 1964)

Водоросли	$^{137}\text{Cs}$	$^{90}\text{Sr}$	$^{144}\text{Ce}$	$^{90}\text{Y}$	$^{90}\text{Zr} + ^{90}\text{Nb}$	$^{239}\text{Pu}$	$^{137}\text{I}$
Зеленые	6	1600	900	630	335	—	200
Диатомовые	2	17	2000	230	—	—	—
Бурые	30	40	350	220	2038	—	300
Красные	50	8	3300	160	900	1000	500



В реальных условиях океана  $A, \gg 1 \text{ см}^2/\text{сек}$ , поэтому даже при значительных коэффициентах накопления доминирование биологического переноса наблюдается только в отдельных специфических случаях.

Исследования И. Мияке и К. Сарухаши (Miyake, Saruhashi, 1960), выполненные в зараженной радиоактивными выпадениями акватории Тихого океана, показали, что эффективный перенос радионуклидов через термоклин осуществляется в процессе вертикальной миграции зоопланктона и может составлять для района исследований 10—20% от физического переноса, в то время как перенос за счет седиментации не превышает 0,3%.

Микропланктон и микронектон оказывают существенное влияние на биологический перенос  $^{65}\text{Zn}$  через галоклин. В. Перси и К. Остерберг (Pearcy, Osterberg, 1964, 1967) установили, что около 40%  $^{65}\text{Zn}$  вовлекается в вертикальную миграцию и дважды в день пересекает границу термоклина на глубине 150 м. Авторы пришли к выводу, что вертикальная миграция животных может играть главную роль в переносе отдельных радионуклидов через плотностные границы в открытом океане.

Использование короткоживущих трассеров  $^{95}\text{Zr} + ^{96}\text{Nb}$  показало, что фильтраторы в поверхностных водах, поглощая взвесь и фитопланктон с адсорбированными на них радионуклидами, выделяют их в фекалиях, которые осаждаются на дно значительно быстрее частиц индивидуальной взвеси (Cargy et al., 1966). Перенос сорбированных на взвеси радионуклидов на дно происходит при этом существенно быстрее, чем можно предположить, исходя из закона Стокса для взвеси данной размерности.

Исследование путей переноса различных элементов в биологическом сообществе и в каждом живом организме дает необходимую информацию о механизме биологического переноса, а также о биологической функции рассматриваемого элемента в организме. Один из примеров классификации процессов поглощения и обмена элементов и их изотопов приведен в табл. 12.15.

Таблица 12.15. Основные типы клеточки процесса поглощения и обмена элементов и их изотопов в морских водорослях (Поляков, 1970)

Процесс	Основные химические элементы	Степень обменяемости микрофитов	Механизм элементарного процесса	Физиологическое значение процесса
Пассивный (неметаболический)	Na, Cl, Ca, Mg, Sr, Se и др.	Быстро обмениваемая	Диффузия и физическая адсорбция	Предварительный этап хемосорбции и метаболического процесса
	Fe, Co, Zn и др. с переменной валентностью	Медленно обмениваемая или не обмениваемая	Хемосорбция	Предварительный этап метаболического процесса
Активный (метаболический)	H, C, P, K, Mn, Rb, J, Y	Обмениваемая	Ферментативный катализ	Участие в энергетическом обмене в составе циклов фотосинтеза и дыхания
	Эссенциальные	Необмениваемая или слабо обмениваемая	Матричный синтез, ферментативный катализ	Формирование скелетных, генетических и квантово-биохимических структур

Наблюдения показывают, что позиция животных в цепи питания оказывает влияние на его способность аккумулировать различные радионуклиды. При этом концентрация радионуклидов по цепи питания на разных трофических уровнях может расти или убывать в зависимости от свойств элемента и его функций в организме. Концентрации  $^{54}\text{Mn}$ ,  $^{57}\text{Co}$ ,  $^{60}\text{Co}$  и  $^{65}\text{Zn}$  в зоопланктоне в 3—4 раза превышают концентрацию этих элементов в фитопланктоне, а во внутренних органах марлина (*Makaira nigricans*) концентрация  $^{65}\text{Zn}$  оказалась

Таблица 12.16. Концентрация радионуклидов в организмах на различных трофических уровнях у западного побережья Пуэрто-Рико (расп./мин. в сухой массе) (Lowman et al., 1966)

Изотоп	Фитопланктон	Зоопланктон	Марлин		Изотоп	Фитопланктон	Зоопланктон	Марлин	
			желудочно-кишечный тракт	внутренние органы				желудочно-кишечный тракт	внутренние органы
<sup>54</sup> Mn	0,31	0,85	0,08	0,9	<sup>106</sup> Ru — <sup>106</sup> Rh	1,18	1,10	—	—
<sup>57</sup> Co	0,23	0,85	—	0,5	<sup>144</sup> Ce — <sup>144</sup> Pr	3,04	—	—	—
<sup>60</sup> Co	0,04	0,13	—	0,1	<sup>137</sup> Cs — <sup>137m</sup> Ba	—	—	0,15	—
<sup>65</sup> Zn	0,12	0,47	0,8	1,3					

в 10 раз выше, чем в зоопланктоне, и в 30—40 раз больше, чем в фитопланктоне (табл. 12.16). Таким образом, зоопланктон концентрирует в себе такие переходные элементы, как марганец, кобальт и цинк, поступающие из пищи, и не концентрирует церий. Содержание рутения остается постоянным на разных трофических уровнях.

Согласно литературным данным, зоопланктон не концентрирует <sup>90</sup>Sr — <sup>90</sup>Y и <sup>89</sup>Sr, но содержание этих элементов в фитопланктоне оказывается в 10 раз больше, чем в зоопланктоне (Berzagh-Colontai, Pavoni, 1966).

К. Остерберг и др. (Osterberg et al., 1964) показали, что <sup>65</sup>Zn присутствует во всех морских организмах.

Присутствие в животных продуктов распада <sup>95</sup>Zr — <sup>95</sup>Nb и <sup>144</sup>Ce было использовано в качестве критерия типа питания. Установлено, что эти изотопы преимущественно концентрируются травоядными животными, типичными представителями второго трофического уровня, и редко присутствуют в хищных животных. Аналогичные зависимости между способом питания, трофическим уровнем и содержанием радиоизотопов наблюдались и для зообентоса (Lowman et al., 1966).

Наблюдения, выполненные в пресноводных водоемах с <sup>137</sup>Cs, указывают на существенную вариацию коэффициента его накопления в зависимости от трофического уровня гидробионта (Матмуратов, 1975):

Зоопланктон	104	Водоросли	190
Макрофиты	118	Нехищные рыбы	675
Зообентос	183	Хищные рыбы	1210

Существенное возрастание коэффициента накопления <sup>137</sup>Cs в рыбах ихтиофагах подтверждает определяющее значение пищевой цепи для его накопления на разных трофических уровнях ихтиоценозов.

Различные биологические процессы, протекающие в организмах, вызывают изменение содержания радионуклидов в гидробионтах. В работе (Maria-Magdalena Berzagh-Colontai, Mariaune Pavoni, 1966) отмечены сезонные колебания активности <sup>90</sup>Sr — <sup>90</sup>Y и <sup>89</sup>Sr в фитопланктоне и в зоопланктоне, связанные с биологической активностью популяции. Исследование влияния физиологического состояния организма на процессы накопления радионуклидов указывает на существенную вариацию величин коэффициентов распределения. При сличении содержания подвижных и делющихся особей монокультуры *Platymonas viridis* с 14% до 0 коэффициент накопления <sup>54</sup>Mn уменьшался с 1000 до 26 (Хитров, Холина, 1974).

### 12.2.3. Структура водных масс и вертикальное распределение некоторых радионуклидов

Исследование вертикального распределения радионуклидов в верхнем квази-однородном слое океана указывает на существование значительных градиентов их концентрации, особенно вблизи верхней границы термоклина. Еще в работе Я. Мияке и К. Сарухаши (Miyake, Saruhashi, 1960) отмечалось линзообразное распределение радиоактивности, не отвечающее профилям экспоненциального убывания радиоактивности с глубиной, как это следует из простого диффузионного представления о процессе переноса. На немонотонность изменчивости концентрации радиостронция как на поверхности, так и в глубине указывают работы многих авторов (Попов и др., 1964, 1966; Баранов, 1964; Нелепо, 1970).

Влияние стратификации вод на вертикальное распределение радиоцезия особенно наглядно проявилось при детальном (через 10—25 м) исследовании верхнего «перемешанного» слоя. Т. Фолсом (Folsom, 1973) наблюдал в Тихом океане большие градиенты концентрации  $^{137}\text{Cs}$  в тонких подповерхностных слоях вблизи сезонного термоклина (рис. 12.9). Запись профилей солености и температуры, выполненная в точках наблюдения, показала, что на тех же глубинах отмечаются минимумы и максимумы солености.

Линзообразная структура вертикального распределения  $^{137}\text{Cs}$  была получена при исследовании экваториальной части Индийского океана (Доманов, Нелепо, 1975). Толщина наблюдаемых линз повышенной радиоактивности составляла 50—75 м при горизонтальных размерах 60—80 миль. Максимальные значения концентраций в большинстве случаев обнаруживались над верхней границей сезонного термоклина, и, как правило, глубина их нахождения хорошо согласовывалась с глубиной подповерхностного максимума солености (рис. 12.10).

На основе анализа вертикальных профилей распределения  $^{137}\text{Cs}$ , полученных для Карибского региона (рис. 12.11), было показано, что поступающие с северо-востока воды Атлантического океана имеют запас этого радионуклида, в 10 раз превосходящий его запас в водах, поступающих из экваториальных областей. Максимальные концентрации  $^{137}\text{Cs}$  наблюдались на глубинах 200—300 м, т. е. соответствовали нижнему слою поверхностных вод. Для данного региона наличие максимума концентраций  $^{137}\text{Cs}$  в нижнем слое поверхностных вод свидетельствует о формировании этих вод на поверхности океана в центральной части северного антициклонического субтропического круговорота и в зонах конвергенций.

### 12.2.4. Искусственная радиоактивность и соленость водных масс

Известно, что интенсивность глобальных выпадений продуктов делений урана, образующихся в результате проведения ядерных взрывов, зависит от широты места и концентрации радионуклидов в приземном слое атмосферы (Виленский, 1965), что связано с общей глобальной циркуляцией атмосферы.

Статистическая обработка данных о солености Мирового океана также указывает на существование широтной зональности в распределении солености в поверхностном слое (Степанов, 1974). При этом оказывается, что несмотря на различия в процессах, обуславливающих широтную зональность в выпадениях из атмосферы и в солености вод, кривые, характеризующие изменение средних широтных величин солености поверхностных вод и интенсивности радиоактивных выпадений, достаточно хорошо согласуются друг с другом (рис. 12.12). Можно ожидать, что взаимное действие процессов осолонения вод и выпадения радиоактивных осадков будет способствовать образованию

Рис. 12.9. Профиль вертикального распределения радиоактивности (1), температуры (2) и солености (3) в Тихом океане (Folsom, 1973)

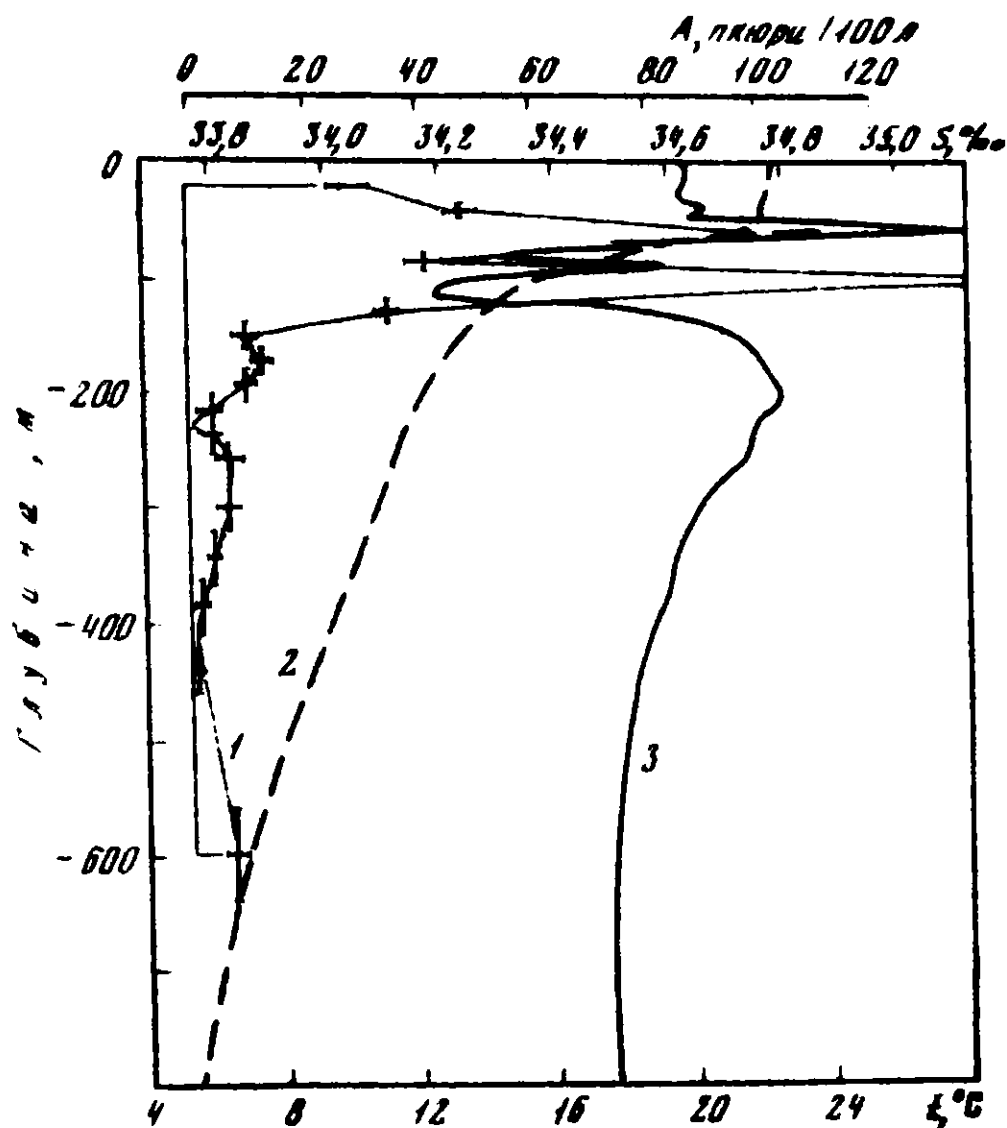


Рис. 12.10. «Идра» максимальной радиоактивности  $^{137}\text{Cs}$  (в условных единицах) на разрезе по  $85^\circ$  в. д. в экваториальной области Индийского океана (пунктирная линия — максимум солености)

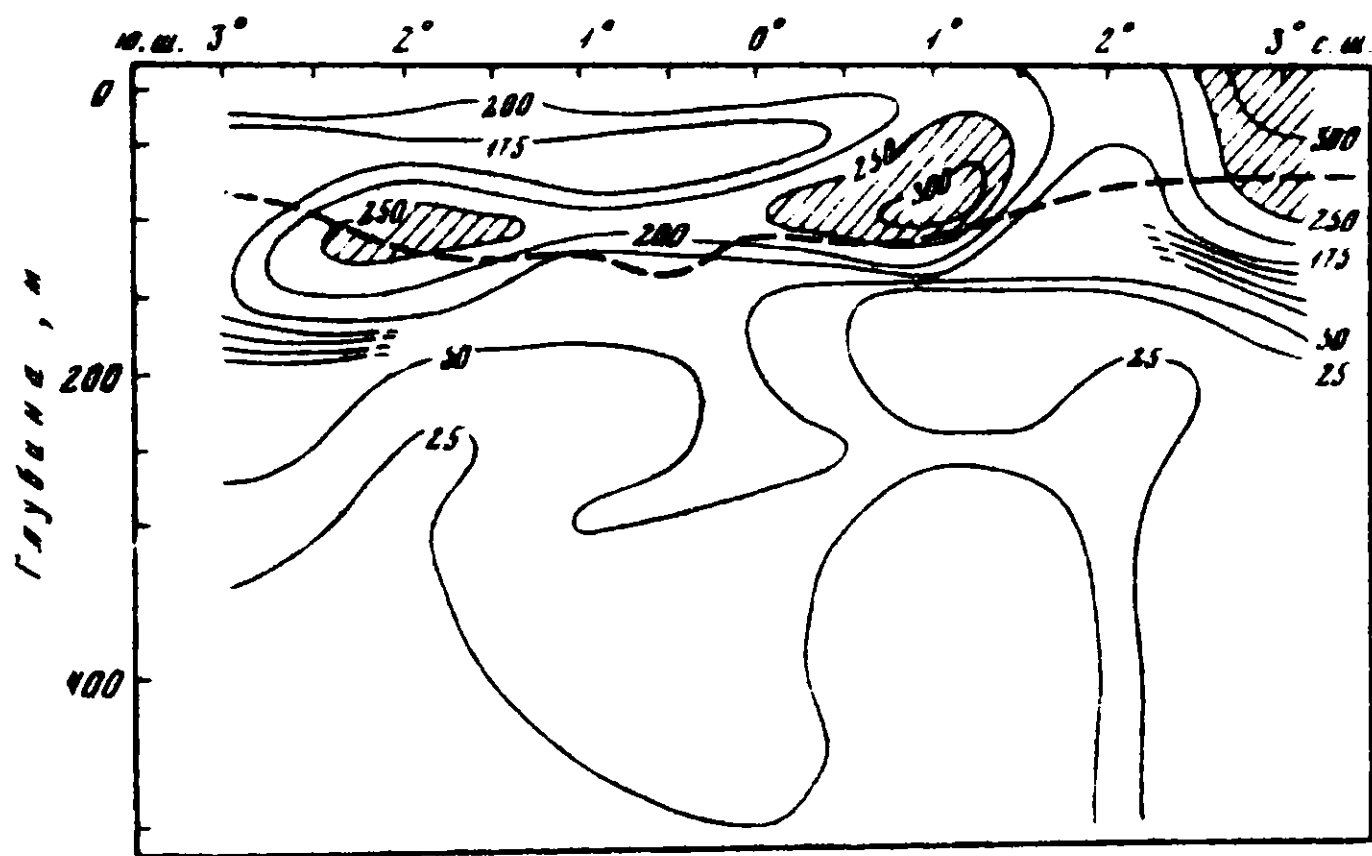


Рис. 12.10

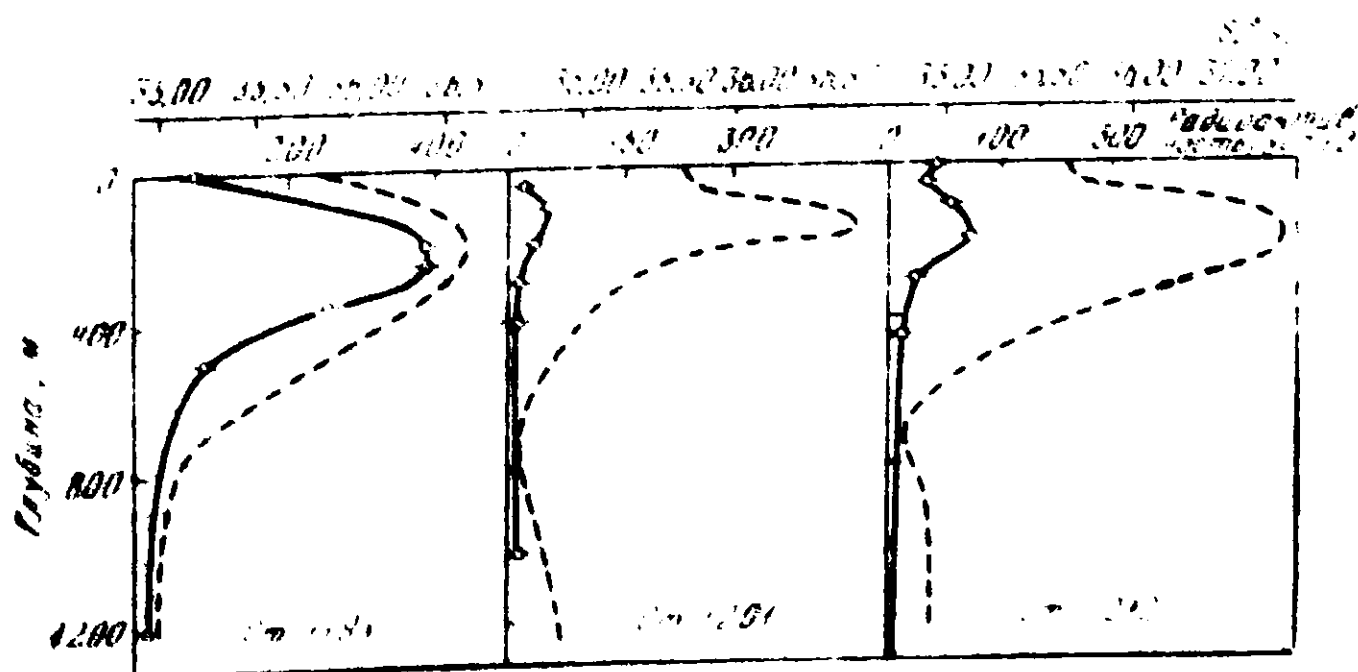


Рис. 12.11

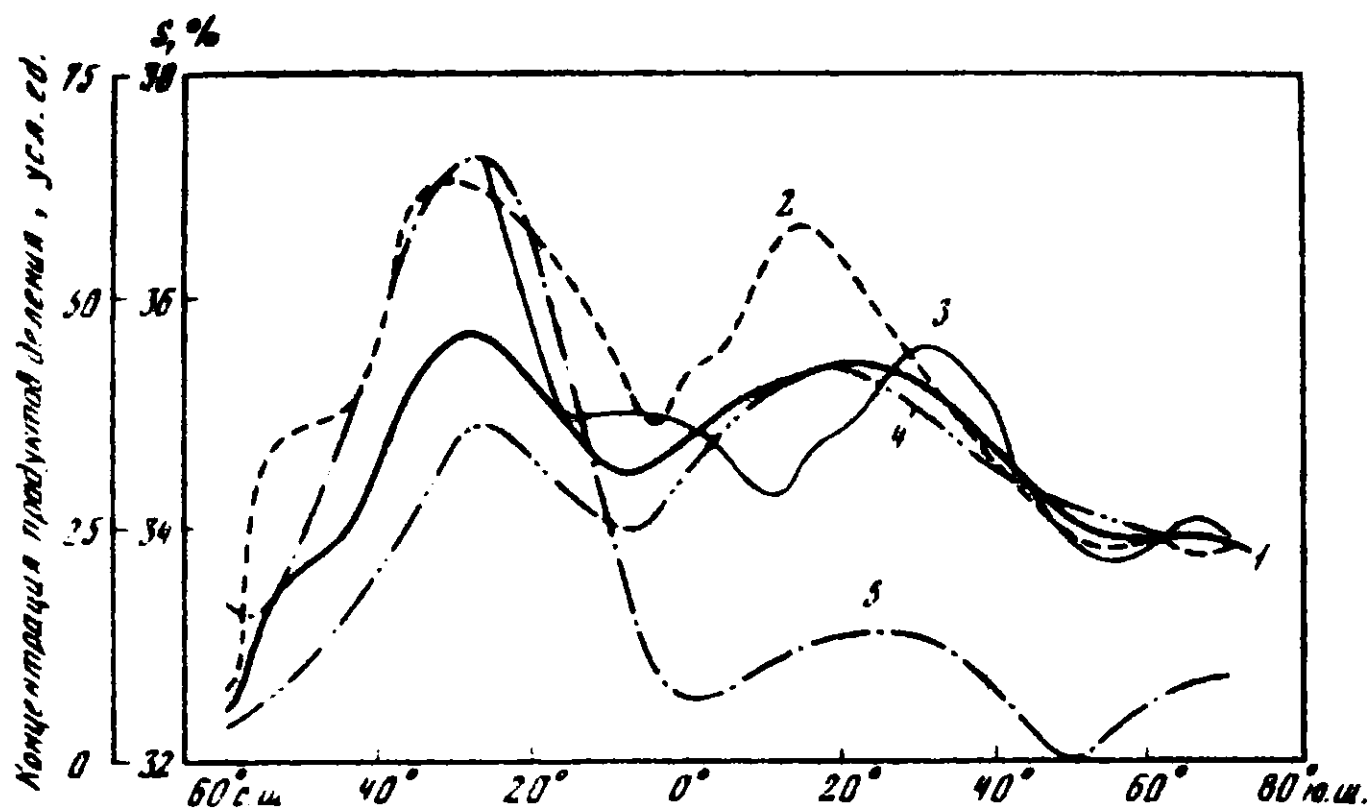


Рис. 12.12. Сопоставление широтного эффекта в глобальных выпадениях из атмосферы продуктов ядерных взрывов с широтным распределением солености поверхностных вод. Соленость океанов: 1 — Мировой; 2 — Атлантический; 3 — Индийский; 4 — Тихий; 5 — радиоактивность.

поверхностных водных масс, радиоактивность и соленость которых окажутся определенным образом связанными. В целом для Мирового океана можно было бы ожидать существование положительной корреляционной связи между соленостью и радиоактивностью поверхностных вод, вызванной глобальными выпадениями. Следует, однако, иметь в виду, что это предположение можно отнести только к случаю стационарного или квазистационарного переноса солей и радиоактивности в океане, что для радиоактивности выполняется в ограниченных временных и пространственных масштабах.

Весьма существенное влияние на поле радиоактивности поверхностного слоя оказывает поступление радиоактивных отходов со стоком рек. Существование этого источника радиоактивности создает неоднородности поля солености и радиоактивности как с положительным, так и с отрицательным знаком корреляции.

Примером поля с отрицательной корреляцией солености и радиоактивности может служить поле радиоактивности, образованное стоком вод р. Колорадо, понижающих соленость прилегающей акватории Тихого океана (Folsom, 1973). Подобное поле радиоактивности наблюдал Х. Каутский (Kautsky, 1973), проследивший движение распресненных, но обогащенных  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  водных масс в проливе Ла-Манш и в Северном море. Формирование наблюдающегося поля обусловлено сбросом радиоактивных отходов в районе г. Шербурга.

В результате выпадения интенсивных осадков на поверхность океана также возможно появление линз вод с пониженной соленостью и повышенной радиоактивностью. Такие линзы отмечались в поверхностном слое вод экваториальной части Индийского океана (Доманов, Нелепо, 1975).

Таким образом, если район формирования вод соответствует району их осолощения и характеризуется повышенными выпадениями радиоактивных продуктов, то при адвекции в район с более низкими соленостью и радиоактивностью данные воды можно идентифицировать по положительной корреляционной связи между измеренными значениями радиоактивности и солености. В табл. 12.17 приведены также и другие возможные случаи положительной и отрицательной корреляции.

Таблица 12.17. Зависимость знака коэффициента корреляции от условий формирования вод

Характеристика условий района формирования вод	Знак коэффициента корреляции
Повышенная соленость и радиоактивность	Положительный
Повышенная соленость и пониженная радиоактивность	Отрицательный
Пониженная соленость и повышенная радиоактивность	»
Пониженная соленость и радиоактивность	Положительный

В более общем случае взаимодействие струй (липз) вод с противоположными по знаку корреляционными зависимостями приводит к образованию трансформированных вод, в которых значения коэффициентов корреляции существенно снижаются и в отдельных случаях становятся равными нулю. Примером таких вод могут служить области соприкосновения ядер или прослоек различных вод. Процесс мелкомасштабного турбулентного перемешивания совместно с процессом диффузионного переноса ведет к сглаживанию термохалинных и радиоактивных неоднородностей, генерируемых за счет турбулентного перемешивания и адвекции. Размеры липз и прослоек при этом уменьшаются, однако взаимное действие разнонаправленных процессов обеспечивает постоянное присутствие в океане радиоактивных неоднородностей различного масштаба и знака корреляционной связи.

Новые методы исследования океана, возникшие на основе использования искусственных радионуклидов, сравнительно недавно внесенных во внешнюю среду, позволили существенно пополнить представление о процессах, протекающих в океане, и одновременно поставили ряд вопросов, выяснение которых требует углубленного изучения закономерностей переноса и трансформации вещества в океане, изменчивости его структурных образований, особенностей взаимодействия океана с дном и атмосферой, степени влияния биосферы. Многие из возникших проблем связаны с необычайно малыми концентрациями веществ в морской воде. Определение формы нахождения таких веществ встречает объективные трудности, связанные с недостаточной полнотой знаний о характере взаимодействия веществ, находящихся в ультрамалых концентрациях. Большие скорости миграции радиотрассеров на дно океана заставляют более углубленно изучать процесс седиментации взвеси в океане и уточнять оценку скоростей переноса придонных и глубинных вод.

## ИЗМЕНЧИВОСТЬ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КИСЛОРОДА И БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Как указывал С. В. Бруевич (1933, с. 7), «изучение химии моря, для каких бы целей оно ни производилось, как правило, должно охватывать все циклы химических процессов, протекающих в море: суточные, годовые, многолетние колебания».

Однако накопленный к настоящему времени материал в значительной мере отражает усредненно-статичную картину распределения гидрохимических параметров в океане. Исследования химической динамики — изменчивости и скорости химических процессов, процессов обмена внутри водной толщи океана и на его границах с дном, сушей и атмосферой — приобретают размах только в настоящее время, и, по-видимому, для решения этой проблемы в ближайшие годы будут сосредоточены основные усилия химиков-океанологов. Только зная масштабы различной природной изменчивости гидрохимических параметров океана и их причины, можно уверенно отличать последнюю от антропогенных влияний, оценивать устойчивость гидрохимической структуры по отношению к различным внешним воздействиям и прогнозировать изменчивость химических условий как абиотического фактора среды.

Значительная синоптическая и межгодовая изменчивость физических полей в океане, открытая в последние годы, диктует необходимость изучения вклада важнейших нестационарных процессов в перераспределение гидрохимических показателей и в появление неоднородностей различного масштаба. Установлено, что неоднородности тонкой вертикальной микроструктуры являются важным экологическим фактором (Монин и др., 1974).

Колебания во времени океанологических полей под воздействием нестационарных процессов А. С. Монин подразделяет на мелко- и мезомасштабные явления, синоптическую изменчивость, сезонные колебания, межгодовую, внутривектовую и межвековую изменчивость (Монин и др., 1974).

Несмотря на почти вековую историю морской гидрохимии как науки, в настоящее время далеко не все типы гидрохимической изменчивости можно охарактеризовать с достаточной полнотой. Более всего накоплено наблюдений по межсезонной изменчивости гидрохимических показателей. С меньшей подробностью можно охарактеризовать межгодовую и мезомасштабную изменчивость. Для характеристики синоптических, а тем более внутривектовых и межвековых колебаний гидрохимического режима еще не накоплено достоверных данных. С развитием полигонного способа исследований, с введением в практику океанологических исследований новой аппаратуры для непрерывных измерений физических и химических параметров в последние годы появилась возможность для успешного изучения мелкомасштабной, мезомасштабной и синоптической изменчивости распределения физических и химических характеристик.

Изменения гидрохимических условий за промежутки времени, измеряемые сотнями и тысячами лет, иногда удается восстановить на основании палеогидрохимических реконструкций. Так, прогрессирующее осолощение Черного моря — от пресноводного новоавстрийского бассейна к современно-



му солоноводному — было продемонстрировано С. В. Бруевичем на основании определения изменения концентрации хлора в жидкой фазе донных осадков (Бруевич, 1978).

Удачным примером предсказания изменения гидрохимических условий является также указание С. В. Бруевича об увеличении аэрации придонных вод Каспийского моря. В связи с изменением вертикальной циркуляции уже в 1950-х годах вместо сероводорода в придонных водах глубоководной части Среднего Каспия появился кислород и изменился характер распределения биогенных элементов, что отразилось на продукции бассейна.

Межгодовая изменчивость распределения химических параметров вод океана с периодом от одного до нескольких лет проявляется согласованно по всем химическим характеристикам на больших пространствах, измеряемых сотнями миль по меридиану и тысячами миль по параллели. Она вызывается изменчивостью интенсивности глобальной циркуляции вод и атмосферы. В районах океана, где происходит встреча вод разного происхождения, значительно отличающихся по своим химическим характеристикам, межгодовая химическая изменчивость может проявляться на всех глубинах океана, вплоть до ультраабиссальных (Иваненков, 1977в).

Наибольшими отличиями химических и физических характеристик обладают воды поверхностной структуры зоны в трех океанах на границах между субарктической и северной субтропической зонами, между субантарктическим и южным субтропическим районами, особенно на западной и восточной перифериях этих зон.

В годы с суровыми зимами и большой ледовитостью холодные и обогащенные кислородом поверхностные субарктические воды Лабрадорского течения (в Атлантическом океане) и течения Ойясио (в Тихом океане) проникают далеко на юг, понижая температуру и соленость и увеличивая концентрацию кислорода и биогенных элементов в верхнем 200-метровом слое.

У берегов Перу и Чили в отдельные годы теплые тропические воды, обедненные биогенными элементами, проникают на сотни миль к югу, что ведет к изменению кислородного режима и резкому снижению продуктивности прибрежных вод.

В Атлантическом океане между 10° и 30° с. ш. промежуточные, глубинные и придонные воды североатлантического происхождения встречаются с промежуточными и придонными антарктическими водами. Первые отличаются от вторых большей соленостью (на 0,1—0,3‰), большим содержанием кислорода (на 0,5—0,8 мл/л), большими величинами рН (на 0,10—0,15), меньшей щелочностью (на 0,02—0,03 мг-экв/л) и значительно меньшим содержанием биогенных элементов (фосфатов — на 0,2—0,4 мкг-ат/л, нитратов — на 2—10 мкг-ат/л и кремниевой кислоты — на 10—30 мкг-ат/л). В отдельные годы при усилении северной составляющей циркуляции антарктические воды проникают на север дальше обычного и, наоборот, при усилении южной составляющей североатлантические воды проникают дальше на юг.

В Индийском океане между 10° ю. ш. и 10° с. ш. промежуточные, глубинные и придонные североиндийские воды встречаются с промежуточными и придонными антарктическими водами. Воды североиндийского происхождения отличаются от антарктических большей соленостью (на 0,1—0,2‰), большим содержанием биогенных элементов (фосфатов — на 0,2—0,5 мкг-ат/л, нитратов — на 5—10 мкг-ат/л, кремниевой кислоты — на 10—30 мкг-ат/л), меньшей концентрацией кислорода (на 0,5—1,0 мл/л), меньшей величиной рН (на 0,1—0,2) и большей щелочностью (на 0,02—0,03 мг-экв/л). Поэтому по химическим показателям можно однозначно судить об усилении или ослаблении адвекции на север вод антарктического происхождения. Меридиональные разрезы через Индийский океан по 65° и 90° в. д. за последние 20 лет выполнялись экспедициями разных стран не менее 10 раз.

Была отмечена согласованная по всем параметрам изменчивость от года к году в промежуточных, глубинных и придонных слоях. Но особенно большие изменения были обнаружены в Аравийском море по наблюдениям в мае 1976 г. в 22-м рейсе НИС «Академик Курчатов» (Бордовский, 1976).

Аравийское море является одним из мощных очагов формирования обедненных кислородом вод, и их влияние прослеживается на значительной акватории Индийского океана. В водах этого моря неоднократно отмечалось присутствие сероводорода и заморные явления.

Однако в мае 1976 г. в промежуточном слое вод Аравийского моря были обнаружены повышенные концентрации кислорода по сравнению с результатами предыдущих экспедиций. Накопленные за последние полтора десятилетия материалы различных экспедиций дают возможность оценить изменчивость содержания кислорода в слое минимума и наметить некоторые особенности ее изменения (Гусарова, Бордовский, в печати).

Сравнение распределения кислорода на меридиональном разрезе по  $65-67^\circ$  в. д. выявило закономерное сокращение границ распространения в южном направлении слоя минимума кислорода на протяжении всего периода наблюдений. Если в 1964 г. граница слоя минимума с концентрацией кислорода  $1 \text{ мл/л}$  на глубинах  $700-800 \text{ м}$  достигала  $1-3^\circ$  с. ш., а на глубинах  $300-400 \text{ м}$  —  $8-9^\circ$  с. ш., то в 1976 г. она отошла к  $8-12^\circ$  с. ш. соответственно. Слой с концентрацией менее  $0,5 \text{ мл/л}$  на этих же глубинах отступил на север за этот же период с  $8^\circ$  с. ш. до  $14-16^\circ$  с. ш.

Расчет средневзвешенных концентраций кислорода по отдельным районам моря показал не только общее увеличение средней концентрации кислорода в целом за исследованный период, но и межсезонную изменчивость — увеличение его концентрации от зимы к лету. Сезонная изменчивость по кислороду достигает в северной и центральной частях моря  $0,1-0,3 \text{ мл/л}$ , а в южной —  $0,4 \text{ мл/л}$ .

При полигонных наблюдениях в Аравийском море также была обнаружена межсезонная изменчивость в распределении кислорода и других химических параметров (Гусарова, 1975).

В крупных проливах между океанами обнаружена большая межгодовая изменчивость химических и физических характеристик, так как через них осуществляется перенос поверхностных, промежуточных, глубинных и придонных вод, формирующихся в разных океанах. Между Африкой и Антарктидой переносятся воды североиндийского, североатлантического, субантарктического и антарктического происхождения, существенно отличающиеся по солености, рН, содержанию кислорода и особенно по концентрации биогенных элементов. Глубинные и придонные воды североатлантического происхождения отличаются от соответствующих вод североиндийского и антарктического происхождения большей соленостью, большим содержанием кислорода и большей величиной рН, меньшими значениями щелочно-хлорного отношения и главное — значительно меньшими концентрациями фосфатов, нитратов и особенно кремнекислоты.

При сравнении вертикального распределения химических характеристик для точек разреза по  $20^\circ$  в. д., отстоящих друг от друга на 60 миль, в северной части разреза обнаруживаются согласованные межгодовые изменения по кислороду на несколько десятых  $\text{мл/л}$ , по фосфатам — на несколько десятых  $\text{мкг-ат Р/л}$ , по нитратам — на несколько  $\text{мкг-ат N/л}$ , по кремнекислоте — на несколько десятков  $\text{мкг-ат Si/л}$ , по солености — от  $0,02$  до  $0,10^\circ$ . Все это указывает на усиление (или ослабление) притока вод или из Атлантики в Индийский океан, или наоборот. В южной части разреза площади сечения океана, занимаемые водами субантарктического и антарктического происхождения, в разные годы изменяются на  $10-20\%$ .

В проливе Дрейка отмечены межгодовые изменения солености, содержа-

ния кислорода, рН, щелочности и концентраций биогенных элементов, так как и в южных частях океанов атлантические и тихоокеанские воды заметно отличаются по указанным параметрам. Тихоокеанские воды по сравнению с атлантическими имеют меньшую соленость, меньшие величины рН и концентрации кислорода и большие концентрации фосфатов, нитратов и кремнекислоты. Ранее считалось (Корт, 1962, 1963; Трешников и др., 1966), что через пролив Дрейка осуществляется практически односторонний перенос тихоокеанских вод в Атлантический океан. В. А. Бурков (1972) показал, что глубже 2000 м идет обратный перенос вод через этот пролив из Атлантического океана в Тихий. В. Н. Иваненков и А. Г. Гусарова (1973) оценили перенос придонных антарктических вод из Атлантического океана в Тихий величиной  $0,1 \cdot 10^6 \text{ км}^3/\text{год}$ . Исследования, проведенные в районе пролива Дрейка в конце 1960-х годов и продолжающиеся в настоящее время (Трешников, 1979), показали, что перенос вод из Атлантического океана в Тихий — это распространенное явление. Оно заметно не только по кислороду, как это впервые отметил А. Н. Богоявленский (1963), но и по другим химическим показателям. В зависимости от межгодовой изменчивости интенсивности переноса тихоокеанских и атлантических вод через пролив Дрейка изменяется и распределение химических характеристик в этом районе.

На ультраабиссальных глубинах действует следующая закономерность. Если глубоководный желоб заполнен придонной водой *одного* происхождения, межгодовые изменения химических характеристик не превышают погрешностей химического анализа (Иваненков, 1970). К этому типу относятся все глубоководные желоба Тихого океана и Южно-Сандвичев желоб в Атлантическом океане. Если же глубоководный желоб может заполняться придонными водами *разного* происхождения, существенно отличающимися по своим химическим характеристикам, неизбежна большая межгодовая изменчивость химических параметров, а также наличие максимумов и минимумов химических параметров по вертикали желоба (Иваненков, 1977а). К такому типу принадлежат глубоководные желоба Пуэрто-Рико и Романш в Атлантическом океане и Яванский в Индийском океане. В табл. 13.1 показано распределение химических характеристик в глубоководных желобах Курило-Камчатском и Пуэрто-Рико.

Желоб Пуэрто-Рико может заполняться придонными водами североатлантического или антарктического происхождения или их смесью. В табл. 13.1 представлены результаты наблюдений в 14-м рейсе ИИС «Академик Курчатов», когда в верхней части желоба присутствовали придонные североатлантические воды (с большой соленостью, большим содержанием кислорода и малыми концентрациями фосфатов и кремнекислоты). Глубже расположен слой с большой долей придонных антарктических вод (пониженная соленость, пониженное содержание кислорода и повышенные концентрации фосфатов и кремнекислоты). У дна желоба ( $> 8200 \text{ м}$ ) расположен слой придонных североатлантических вод с повышенной соленостью и повышенным содержанием кислорода и относительно высокими концентрациями фосфатов и кремнекислоты. В Курило-Камчатском желобе подобные максимумы и минимумы химических параметров отсутствуют, так как он заполнен придонной водой *одного* происхождения (антарктического), которая на пути своего распространения испытала большую трансформацию.

Сезонная изменчивость распределения химических характеристик изучалась более целенаправленно, чем межгодовая, и по ней накоплено большое количество материала. Сведения о сезонной изменчивости температуры, солености, содержания растворенного кислорода и биогенных элементов нашли отражение в атласах океанов, в которых для горизонтов 0 и 50 м приведены карты для двух сезонов (1974, 1977), в монографиях и сводках (Муромцев,

**Таблица 13.1.** Распределение средних значений солености (в ‰), содержания растворенного кислорода (в мл/л), фосфатов (в мкг-ат P/л) и кремниевой кислоты (в мкг-ат Si/л) в глубоководных желобах Пуэрто-Рико (Атлантический океан) и Курило-Камчатском (Тихий океан)

Глубина, м	Желоб Пуэрто-Рико				Курило-Камчатский желоб			
	S	O <sub>2</sub>	P	Si	S	O <sub>2</sub>	P	Si
5000	34,94	5,8	1,5	33	34,69	3,7	2,4	145
6000	34,90	5,6	1,7	55	34,69	3,8	2,4	145
7000	34,86	5,4	1,8	65	34,69	3,8	2,4	145
8000	34,90	5,5	1,8	54	34,69	3,8	2,4	145
8200	34,92	5,8	1,6	50	34,69	3,8	2,4	145
Отклонение от среднего	±0,01	±0,1	±0,1	±2	±0,01	±0,1	±0,1	±5

1958, 1959, 1963; Гусарова, 1966; Чернякова, 1966; Сапожников, Мокневская, 1966; Волостных, 1973; Степанов, 1974; Монин и др., 1974; Иваненков, 1975), где даны пределы сезонной изменчивости распределения химических характеристик и вызывающих их физических и биологических факторов.

Наибольших значений сезонная изменчивость химических параметров достигает в районах полярных и умеренных широт в слое фотосинтеза толщиной до 50 м. Содержание кислорода в слое фотосинтеза от зимы к лету в прибрежных высокопродуктивных районах увеличивается от 6—8 до 9—10 мл/л и более; концентрация биогенных элементов в неорганической форме падает в северных частях океана в несколько раз, а в южных частях океана — на 30—50% и более (в органической форме содержание биогенных элементов увеличивается в несколько раз). В открытых частях океана, где меньше интенсивность фотосинтеза, сезонная изменчивость химических параметров в поверхностном слое значительно меньше.

Сезонные изменения физических параметров в полярных и умеренных широтах отмечаются до глубин 200—400 м и более. На этих глубинах сезонная изменчивость величин химических параметров относительно мала, но все же в несколько раз больше погрешностей измерения.

В субтропиках и тропиках сезонная изменчивость химических параметров также обнаружена, но она существенно меньше, чем в полярных и умеренных широтах, и проявляется лишь в тех районах, где изменяются условия циркуляции вод, приводящие к обогащению слоя фотосинтеза биогенными элементами. К ним относятся в первую очередь районы, где происходит сезонная смена муссонов, а также области усиления или уменьшения интенсивности циклонических или антициклонических круговоротов.

Из мезомасштабной изменчивости в наибольшей степени изучена изменчивость, вызываемая приливо-отливными явлениями и суточным ходом солнечной радиации. Изменчивость из-за приливо-отливных колебаний проявляется на всех глубинах и в зависимости от степени стратификации вод может достигать следующих значений: по кислороду 0,1—0,5 мл/л, по pH 0,02—0,10, по фосфатам 0,1—0,5 мкг-ат P/л, по нитратам 0,2—2 мкг-ат N/л, по кремниевой кислоте 2—20 мкг-ат Si/л.

Изменчивость химических параметров, вызванная сменой дня и ночи, наблюдается только в слое фотосинтеза. Она максимальна в эвтрофных районах и минимальна в олиготрофных. В высокопродуктивных районах она может достигать следующих значений: по кислороду 1 мл/л, по фосфо-

ру  $0,3 \text{ мкг-ат Р/л}$ , по нитратам  $5 \text{ мкг-ат N/л}$  и по кремнию  $10 \text{ мкг-ат Si/л}$ . В малопродуктивных — на один порядок.

С развитием новой техники — появлением датчиков температуры, солености, растворенного кислорода, pH, прозрачности и других — стало возможным вести непрерывные по вертикали измерения этих параметров. Первое же использование новой аппаратуры привело к открытию тонкой структуры вод по физическим параметрам, а также и по химическим и биологическим показателям, к открытию мелкомасштабной изменчивости из-за микропульсаций воды с периодом несколько минут (Федоров, 1972, 1976; Иваненков, 1973). Последняя наиболее ярко прослеживалась при непрерывной работе датчиков кислорода и температуры в течение продолжительного времени на заранее выбранных горизонтах.

На Полигоне-70 в Атлантическом океане соединенные вместе кислородный зонд (с перемешивающим устройством и температурной компенсацией) и термохалинный зонд АИСТ работали по 3,5 час на горизонтах 70, 110 и 170 м, т. е. в верхней, средней и нижней частях слоя скачка плотности. Параллельно отбирали пробы воды батометрами с горизонтов 60, 70 и 80 м; 100, 110 и 120 м; 160, 170 и 180 м и анализировали их обычными химическими методами. Часть результатов показана на рис. 13.1. Максимальная изменчивость химических параметров с периодом  $10 \pm 5 \text{ мин}$  была отмечена в середине слоя скачка плотности, на горизонте 110 м. По солености она достигала  $0,30\text{‰}$ , по кислороду  $0,5 \text{ мл/л}$ , по фосфатам  $0,5 \text{ мкг-ат Р/л}$ , по нитратам и кремнекислоте  $2\text{—}3 \text{ мкг-ат/л}$ , а по температуре  $3\text{—}4^\circ \text{C}$  (Иваненков, 1973).

При помощи гидрохимического зонда конструкции ИОАН СССР в прибрежных водах Перу удалось выявить тонкую структуру распределения кислорода, которая не могла быть обнаружена при работе стандартными гидрологическими сериями (Стунжас и др., в печати). Многократные повторные зондирования показали сильную мелкомасштабную изменчивость содержания кислорода и температуры. На некоторых станциях наблюдалось чередование слоев толщиной 7—10 м, различие концентраций кислорода в которых достигало  $1,5 \text{ мл/л}$ , что, по-видимому, было обусловлено сложным характером взаимодействия вод с различными характеристиками в этом районе.

Из проведенных на Полигоне-70 работ сделаны важные выводы. Нецелесообразно строить карты распределения физических, химических, биологических параметров для горизонтов, расположенных в слое их скачка, по разовым, случайным измерениям. Чтобы выделить изменчивость химических параметров за счет химических процессов, необходимо рассматривать эту изменчивость не на горизонтальных поверхностях, а на изопикнических. Исследование скорости химических процессов *in situ* можно вести только на полигонах большой длительности, измеряемой неделями.

Многосуточные гидрохимические наблюдения, проведенные на Полигоне-70 и на полигонах экспедиций Тропакс-72, Тропакс-74 и других, дали материал для оценки продуцирования кислорода и извлечения фосфора, азота и кремния при фотосинтезе, а также для оценки биохимического потребления кислорода и регенерации азота и фосфора в слое фотосинтеза. Оказалось, что в тропической и экваториальной зонах Атлантического океана залось, что в тропической и экваториальной зонах Атлантического океана продукция кислорода, определенная по его суточной изменчивости *in situ*, в 3—4 раза больше, чем это считалось ранее исходя из данных, полученных в тропиках 95% создаваемого в течение светлого времени суток органического вещества окисляется в слое фотосинтеза за 24 час, и высвобождающиеся при этом фосфаты и нитраты вновь используются при фотосинтезе (Иваненков и др., 1972).

В тропиках значительная часть продуцируемого при фотосинтезе орга-

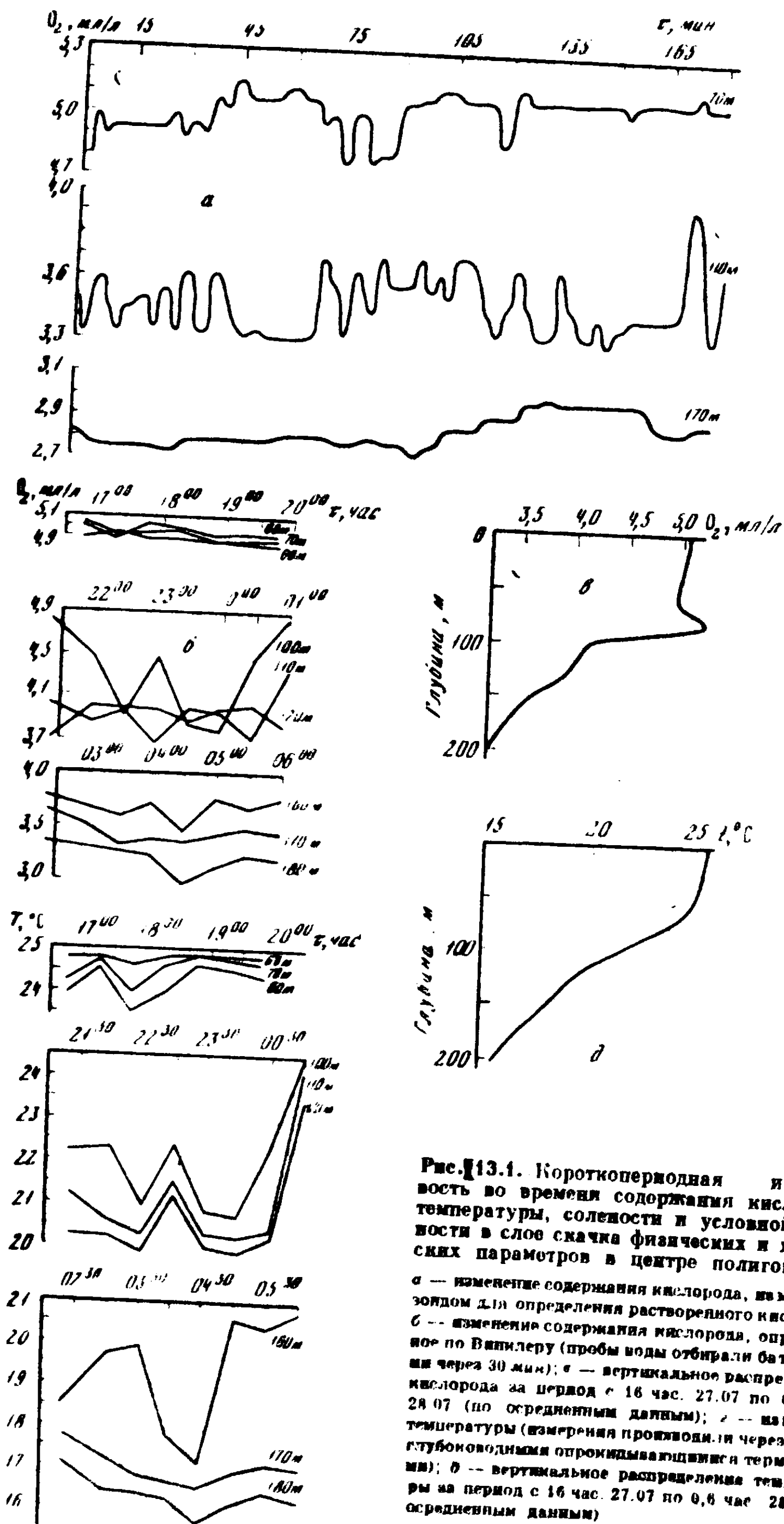


Рис. 13.1. Короткопериодная изменчивость во времени содержания кислорода, температуры, солесности и условной плотности в слое скачка физических и химических параметров в центре полигона

а — изменение содержания кислорода, измеренное зондом для определения растворенного кислорода; б — изменения содержания кислорода, определенное по Винклеру (пробы воды отбирали батометрами через 30 мин); в — вертикальное распределение кислорода за период с 16 час. 27.07 по 06 час. 28.07 (по осредненным данным); г — изменение температуры (измерения производили через 30 мин глубиноводными опрокидывающимися термометрами); д — вертикальное распределение температуры за период с 16 час. 27.07 по 06 час. 28.07 (по осредненным данным)



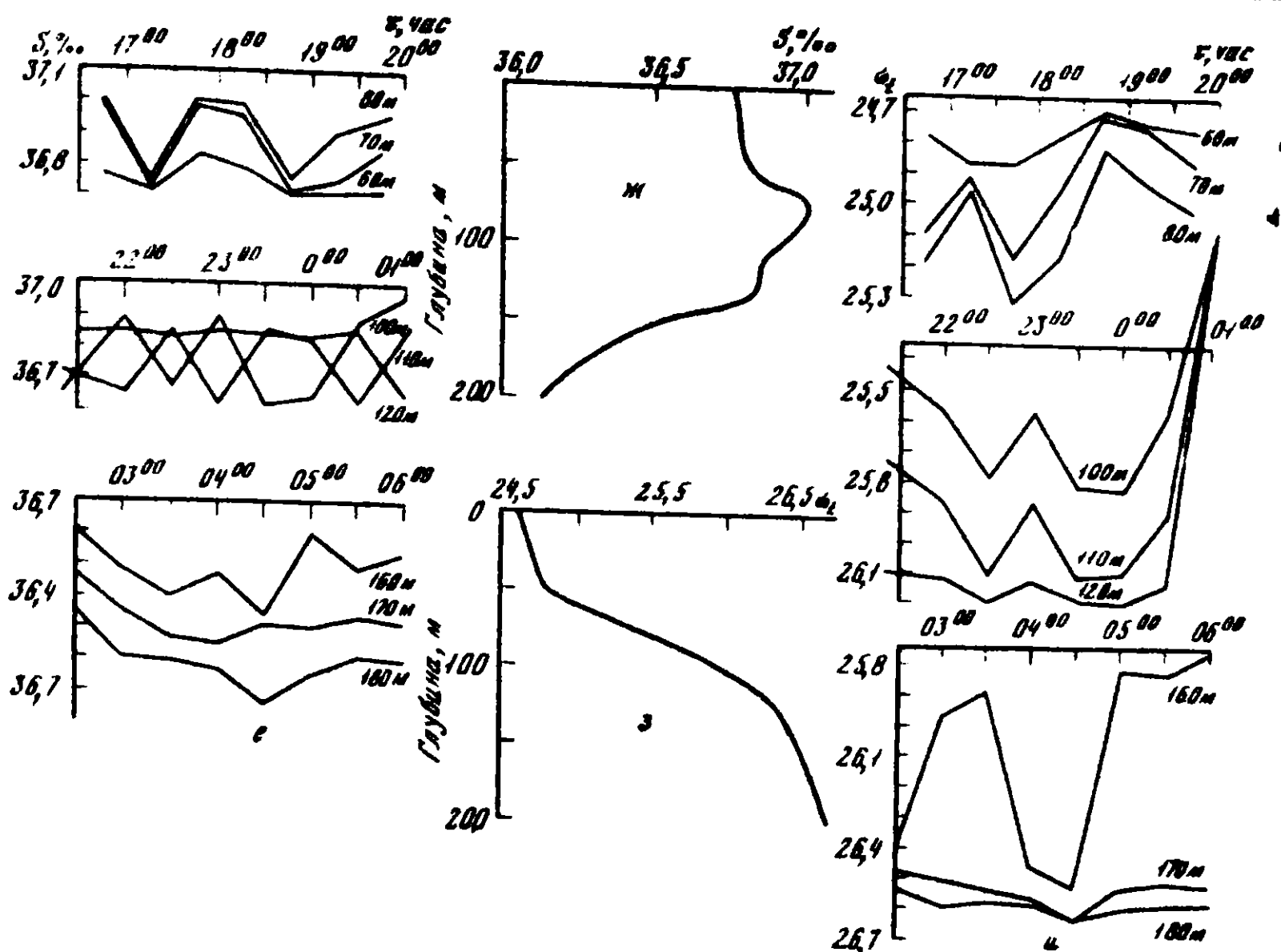


Рис. 13.1. Окончание

а — изменение солёности (сбор проб воды производили через 30 мин. измерения выполнены на солемере СОЛ-65); б — вертикальное распределение солёности за период с 16 час. 27.07 по 06 час. 28.07 (по осредненным данным); в — вертикальное распределение условной плотности за период с 16 час. 27.07 по 06 час. 28.07 (по осредненным данным); г — изменение условной плотности во времени

пического вещества и кислорода создается в нижней части слоя фотосинтеза, вблизи скачка плотности и биогенных элементов. Механизм этого явления заключается во взаимном действии инерционных, приливо-отливных и короткопериодных колебаний (Иваненков, 1977). Инерционные колебания в течение полупериода, длящегося в тропиках от полусуток на  $30^\circ$  с. и ю. ш. до 5 суток на  $3^\circ$  с. и ю. ш., приподнимают воду слоя скачка плотности на 20—30 м вместе с биогенными элементами и фитопланктоном в хорошо освещенные слои, создавая оптимальные условия для фотосинтеза. В течение другого полупериода создаются менее благоприятные условия для фотосинтеза. Так же действуют и приливо-отливные колебания, только с периодом 6—12 час. Из-за короткопериодных колебаний вода вместе с растворенными и взвешенными веществами и с живым фитопланктоном совершает волнообразные колебательные движения с амплитудой 5—15 м в слое скачка плотности. Поэтому фитопланктон может находиться почти половину светлого времени суток в хороших условиях освещения.

Учитывая описанный выше механизм, М. Е. Виноградов с сотр. (1975) ввел в модель экосистемы тропической зоны океана поправку на увеличение первичной продукции через каждые пять суток за счет инерционных колебаний.

Выше были показаны пределы изменчивости химических параметров под влиянием климатических и физических процессов разной периодичности. Их влияние по сравнению с биохимическими процессами на всех глубинах имеет преобладающее значение. Например, скорость изменения концентрации кислорода на каком-либо горизонте под влиянием короткопе-



риодных колебаний находится в пределах 0,01—0,10 мл/л·мин, а за счет фотосинтеза и деструкционных процессов даже в высокопродуктивных районах она на 3—4 порядка меньше.

Систематические исследования синоптической изменчивости распределения химических параметров стали проводить только в последние годы. Для изучения синоптической изменчивости физических и химических параметров необходимы длительные наблюдения как в «точке», так и на полигонах большой площади. Примером последних были исследования в Атлантическом океане по программам Полигон-70, Тропэкс-72, Тропэкс-74, Полимоде (1977—1978 гг.). Работы в «точке» осуществляются на «кораблях погоды».

Следует различать синоптическую изменчивость физических и химических параметров двух видов. Первая вызвана прохождением атмосферных циклонов и антициклонов. Она сказывается в наибольшей степени в верхнем слое толщиной порядка 200—300 м и имеет периоды, сходные с периодами атмосферных циклонов и антициклонов, т. е. от 4—6 до 7—14 суток. Вторая вызвана циклоническими и антициклоническими вихрями в воде океана с периодом порядка двух-трех месяцев или даже с периодом около года, диаметром от 100 до 300 км и более, захватывающими всю толщу океанских вод от поверхности до дна (Бреховских и др., 1971; Кошляков, Грачев, 1974; Кошляков, 1978; Фомин, Ямпольский, 1978). Скорость вращательных движений в вихрях на порядок превосходит скорость поступательного движения, которая находится обычно в пределах 2—10 см/сек.

Синоптические вихри в океане подразделяют на фронтальные вихри и вихри открытого океана. Фронтальные вихри образуются при отрыве меандра от мощных течений с очень большими скоростями типа Гольфстрима, Кюросио, Сомалийского течения (Кошляков, 1978). Вихри открытого океана образуются, по-видимому, также при отрыве меандра, но от течений типа пассатных, с меньшими скоростями течений. Образовавшиеся таким образом вихри, по-видимому, в свою очередь генерируют вихри с противоположным направлением вращения для компенсации расхода вод. В конечном счете океан состоит из системы циклонических и антициклонических образований, поступательное движение которых направлено таким образом, что соблюдается баланс расхода вод.

Циклонические вихри вызывают динамический подъем вод во внутренних частях круговорота и опускание на периферии. В антициклонических вихрях вертикальные движения вод обратны циклоническим — нисходящее во внутренних частях и восходящее на периферии. Соответственно отмеченным особенностям вертикального движения вод в циклонических и антициклонических вихрях происходит кажущееся перераспределение химических элементов между слоями, так как систему синоптических вихрей (например, вихрей открытого океана) можно представить в виде волн с периодами около трех месяцев и около года (Фомин, Ямпольский, 1978).

Особенности пространственно-временной изменчивости полей кислорода, нитратов и кремниевой кислоты в Саргассовом море (по материалам Полимоде) в зависимости от динамики синоптических вихрей рассмотрены А. М. Черняковой (1978), Ю. Ф. Лукашевым и А. М. Черняковой (1979), А. М. Черняковой и А. С. Романовым (1979). В средних частях циклонических круговоротов изолинии кислорода, нитратов и кремниевой кислоты имеют куполообразную форму (что указывает на восходящее движение вод), а в антициклонических — чашеобразную, что говорит о нисходящем их движении. Во фронтальных зонах — на периферии круговоротов при конвергенции потоков образуются «ложбины» с нисходящим движением вод, а в зонах дивергенции потоков — «хребты» с восходящим движением вод. Именно во фронтальных зонах — на перифериях круговоротов — происходит не кажущееся, а действительное перераспределение растворенных веществ путем адвекции и

перемешивания вод. Для фронтальных зон между круговоротами характерны максимальные градиенты физических и химических характеристик вод (Федоров, 1978).

Как сказывается прохождение синоптических вихрей на распределении химических и биологических параметров в различных слоях? В субтропической Атлантике, где проводились исследования по программам Полигон-70 и Полимоде, в слое фотосинтеза есть заметная разница в концентрации биогенных элементов и степени насыщения воды кислородом в зависимости от того, какой вихрь проходит через полигон. В средних частях циклонических круговоротов, а также в зонах дивергенции на периферии круговоротов содержание биогенных элементов в слое фотосинтеза увеличивается, повышается первичная биологическая продуктивность и увеличивается степень насыщения слоя фотосинтеза кислородом по сравнению с периодом прохождения антициклонических вихрей и «ложбин» между круговоротами.

Для понимания механизма возникновения, развития и разрушения синоптических вихрей важно выяснить, как перемещается водная масса, заключенная в вихрях, не только при вращательном, но и при поступательном движении вихрей. Измерение только течений и температуры воды на полигонах для решения этих кардинальных вопросов недостаточно. Для этой цели необходимо использовать весь комплекс гидрохимических параметров. Целесообразно провести оценку общего количества растворенных солей, кислорода и биогенных элементов под единицей площади в слое от поверхности до дна раздельно — при прохождении циклонических и антициклонических вихрей. Изменение этих величин во времени на всем полигоне поможет выявить механизм перераспределения растворенных веществ в синоптических вихрях.

Таким образом, к настоящему времени мы более или менее знаем среднюю картину распределения в океанах солености, кислорода, pH,  $\text{CO}_2$ , щелочности, фосфатов, кремниевой кислоты, нитратов, нитритов, аммонийного азота, органических фосфора и азота. К изучению изменчивости распределения этих параметров под влиянием физических и биологических процессов мы только приступаем. Чтобы научиться ее прогнозировать, необходимы систематические комплексные — химические, физические и биологические — исследования.

## ГОДОВОЙ ХИМИЧЕСКИЙ БАЛАНС ОКЕАНА

Одной из центральных проблем химии океана в наше время стало изучение химического баланса океана (Бруевич, 1937; 1945б, 1956, 1966б, 1968а; Бруевич, Иваненков, 1971). Для Каспийского, Азовского и Аральского морей эта проблема давно стала главной и в первом приближении уже имеет решение (Бруевич, 1937, 1941; Бруевич, Соловьева, 1957; Симонов, Гоптарев, 1972). На основе знаний составляющих водного и химического балансов проводится реконструкция этих морей, строятся прогнозы изменения их режима и использования водных, химических и биологических ресурсов.

Общепризнано, что основной химический состав океанской воды сохраняется практически постоянным в течение продолжительного геологического времени, измеряемого несколькими последними сотнями миллионов лет. Это положение базируется на представлении, что поступление веществ в водную толщу океана из различных источников динамически уравновешивается их удалением в донные отложения. «В океане установились сложные динамические химические равновесия между водным раствором — океанской водой — и газами атмосферы, твердым веществом горных пород, слагающих берега и дно, взвешенными в воде суспензиями, непрерывно отлагающимися осадками дна, веществом живых организмов, населяющих толщу воды и дно, продуктами их жизнедеятельности и т. д.» (А. П. Виноградов, 1967, с. 3).

Если в отношении поступления веществ в океан из внешних источников (речной сток, абразия берегов, эоловое поступление) имеется ряд более или менее достоверных оценок, то такие источники, как подземный сток и поступление эндогенного материала, могут быть оценены только в самом первом приближении. В то же время большая роль эндогенных источников в поступлении вещества в океан не вызывает сомнений. По оценке А. П. Лисицына (1978), ежегодный прирост базальтового вещества при раздвижении срединно-океанических хребтов в 3—4 раза превосходит сток терригенного материала. В зоне погружения периферических частей плит осуществляется противоположный процесс — переплавка океанской коры с накопившимися на ней осадками. Продолжительность одного большого осадочного цикла составляет 150—160 млн. лет, и только за один последний миллиард лет в Мировом океане могло пройти 6—7 больших осадочных циклов (Лисицын, 1978).

Задача исследования химического баланса океанов стала теперь особенно актуальной в связи с тем, что воздействие человечества на природу, и в частности на океан, приняло глобальные масштабы. Например, расход кислорода при сжигании всех видов топлива уже превысил разность между продуцированием кислорода при фотосинтезе и его расходом на окислительные процессы в океане, которая ранее шла на пополнение запасов кислорода в атмосфере. Человечество приступило к расходованию запасов кислорода атмосферы, накопленных в предшествующую историю Земли. Одновременно в атмосфере Земли идет прогрессирующее накопление дву-

оксида углерода, которое в будущем может привести к изменению климата. Возрастающая производственная деятельность человечества привела к химическому загрязнению рек, внутренних водоемов, некоторых морей и прибрежных районов океана промышленно развитых стран настолько, что это заметным образом сказывается на экосистемах. Эвтрофикация вод, вызванная изменениями химического состава вод речного стока, уже отразилась на структуре биологических сообществ некоторых бассейнов.

Чтобы оценить допустимые масштабы химических загрязнений (без существенного нарушения сложившегося в океане химического равновесия), необходима детальная разработка основ химического баланса океана. Для этого надо оценить скорости химических и обменных процессов внутри водной толщи океана и на его границах с атмосферой, дном и сушей. Зная запасы веществ в этих «резервуарах» и скорости обмена веществами между ними, можно создать химическую модель океана и на ее основе прогнозировать изменение химических условий под воздействием различных факторов.

Степень изученности химического состава вод океана, как было показано в предшествующих главах, неодинакова. Наибольшее количество материалов накоплено по солености, растворенному кислороду, кремнию, фосфору и азоту в неорганической и органической формах. Именно эти параметры и рассматриваются ниже.

#### 14.1. СОЛЕВОЙ БАЛАНС

Оценки отдельных составляющих годового баланса отдельных солей или суммы солей в океане имеются в работах О. А. Алекина (1966), С. В. Бруевича (1966а), С. В. Бруевича и Е. З. Кулик (1967), А. П. Виноградова (1967), С. В. Бруевича и В. Н. Иваненкова (1971), В. Н. Иваненкова (1979). Ниже рассматривается не отдельно каждый из одиннадцати компонентов основного солевого состава, а их сумма —  $\Sigma_{\text{с}}$  (о соотношении между ними см. главу 2).

В океане существуют три источника поступления солей: материковый сток, атмосфера и дно океана. Из водной массы океана соли удаляются на дно океана и на сушу (через атмосферу).

По данным М. И. Будыко и А. А. Соколова (1974), материковый сток за год оценивается округленно  $46,0 \cdot 10^3 \text{ км}^3$ , в том числе речной сток  $40,5 \cdot 10^3$ , ледовый сток  $3,3 \cdot 10^3$  и подземный сток  $2,2 \cdot 10^3 \text{ км}^3$ .

Согласно О. А. Алекину (1974), средняя минерализация вод речного стока равна 76,8 мг/л при выражении карбонатов в виде  $\text{HCO}_3^-$ . Отсюда следует, что все реки мира ежегодно выносят в океан в среднем  $3,1 \cdot 10^9 \text{ т}$  солей.

Минерализация стекающих в океан талых вод пресных льдов с материка Антарктиды и арктических островов колеблется в широких пределах — от нескольких единиц до десятков мг/л. Округленно ее средняя величина может быть принята равной 0,01 г/л. Таким образом, ежегодно при таянии пресных материковых льдов в океан поступает  $0,03 \cdot 10^9 \text{ т}$  солей.

По оценкам И. С. Зацкера и Г. Н. Каливина (1974), подземный сток в океан осуществляется главным образом из верхней 200-метровой гидродинамической зоны с малой минерализацией воды. В этой зоне минерализация вод колеблется в очень широких пределах — от десятой доли до нескольких г/л, но преимущественно от 0,1 до 1 г/л. Отсюда ежегодное поступление солей с суши в океан с пресным подземным стоком довольно значительно:  $(0,2 \div 2,2) \cdot 10^9 \text{ т}$ , а в среднем  $1,2 \cdot 10^9 \text{ т}$ . Следовательно, поступление солей с материковым стоком в океан за год может быть оценено величиной  $4,33 \cdot 10^9 \text{ т}$ .

Кроме растворенных веществ реки ежегодно приносят  $18,5 \cdot 10^9 \text{ т}$  твердых веществ (Лисицын, 1974). Можно полагать, что из них в раствор переходит примерно 1%, что округленно составляет  $0,2 \cdot 10^9 \text{ т}$ .

По расчетам А. П. Лисицына (1974), на поверхность океана ежегодно выпадает  $(1,0 \div 1,6) \cdot 10^9$  т пыли, приносимой с суши, главным образом из аридных зон. Пыль представляет собой продукты выветривания горных пород и почвы и материалы антропогенного происхождения. Средний размер пылинок 10 мк. Можно полагать, что пока частицы пыли достигнут дна, 1–10% их общего количества  $((0,01 \div 0,1) \cdot 10^9$  т) растворится в воде океана, что составит в среднем  $0,05 \cdot 10^9$  т.

Оценить поступление растворенных веществ при извержениях надводных и подводных вулканов, при поствулканических эксгальциях, при растворении донных осадков, при химическом взаимодействии между донными осадками и придонной водой, а также при диффузионном обмене можно только грубо ориентировочно.

По Н. М. Страхову (1976), в результате надводной и подводной вулканической деятельности в океан ежегодно поступает  $(0,04 \div 0,06) \cdot 10^9$  т растворенных веществ.

Растворение донных осадков может происходить на всех глубинах. Но в наибольшей степени растворяются карбонатные осадки на глубинах 4000–5000 м и более, где содержание растворенной углекислоты повышено. Несомненным доказательством этого процесса служит повышение щелочности в придонном слое воды на глубинах более 4000 м (см. главу 4). Общее количество растворяющихся донных осадков за год, вероятно, близко к  $\sim 1\%$  от, ежегодно поступающих в океан твердых веществ, т. е.  $\sim 0,2 \cdot 10^9$  т.

В результате десорбционных и диффузионных процессов ежегодно в придонный слой со дна океана может, по-видимому, поступать не менее  $0,1 \cdot 10^9$  т. Оценка этой составляющей сугубо приближенная, и дальнейшие исследования могут существенным образом ее изменить.

Таблица 14.1. Внешний годовой круговорот суммы ионов основного солевого состава вод Мирового океана ( $10^9$  т)

Составляющие круговорота	Поступление	Удаление
Ионный сток		
речной	3,1	—
пресных подземных вод	1,2	—
при таянии антарктических и арктических льдов материкового происхождения	0,03	—
Поступление солей		
при растворении взвесей речного стока	0,2	—
при растворении частиц пыли	0,05	—
при растворении донных осадков	0,2	—
при десорбционных и диффузионных процессах	0,1	—
при растворении вулканических и поствулканических продуктов	0,05	—
Вынос солей на сушу при испарении океанских вод	—	0,5
Осаждение и коагуляция солей при встрече речных вод с морскими	—	2,6
Осаждение солей при испарении морской воды в полунезалированных мелководных лагунах	—	0,6
Сорбция ионов донными осадками и взвесями	—	1,2
Итого	4,9	4,9

Таким образом, все виды поступления главных ионов за год составляют  $4,9 \cdot 10^9 \text{ т}$ , причем эта величина имеет минимальную погрешность порядка  $\pm 0,5 \cdot 10^9 \text{ т}$ .

К расходным составляющим солевого баланса относятся вынос солей из океана на сушу через атмосферу, выпадение солей из воды из-за химического осаждения и коагуляции при встрече речных вод с морскими, адсорбция главных ионов морской воды взвесями и донными осадками, осаждение солей при испарении морской воды в мелководных полуизолированных заливах.

Оценить количество солей, ежегодно поступающих из океана на сушу, можно по разности между выносом солей из океана в атмосферу при испарении и возвращением их из атмосферы в океан с дождями. По оценкам С. В. Бруевича, Е. З. Кулик (1967) и С. В. Бруевича, В. Н. Иваненкова (1971), при испарении из океана в атмосферу ежегодно поступает  $5 \cdot 10^9 \text{ т}$  солей. Из них  $4,5 \cdot 10^9 \text{ т}$  возвращается в океан с атмосферными осадками, а  $0,5 \cdot 10^9 \text{ т}$  океанских аэрозолей переносится на сушу, где выпадает с дождями.

Осаждение солей, главным образом гидрокарбонатов кальция и магния, и минеральных коллоидов при встрече речных вод с морскими оценивается О. А. Алекиным (1974а) величиной  $2,6 \cdot 10^9 \text{ т/год}$  (см. главу 2). Адсорбция главных ионов взвесями и донными осадками оценивается нами величиной порядка  $1,2 \cdot 10^9 \text{ т/год}$ , а осаждение солей при испарении морской воды в мелководных полуизолированных заливах в прибрежных частях океана с жарким климатом — величиной порядка  $0,6 \cdot 10^9 \text{ т/год}$ .

Перечисленные составляющие годового баланса суммы солей сведены в табл. 14.1, из которой следует, что ежегодное поступление солей с суши и со дна океана компенсируется их удалением в донные осадки и на сушу. Общая минимальная погрешность проведенной оценки равна  $\pm 0,5 \cdot 10^9 \text{ т}$ , т. е. 10% от величины поступления (удаления) солей.

#### 14.2. БАЛАНС КИСЛОРОДА И ГЛАВНЫХ БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

**Кислород.** А. П. Виноградов (1959) убедительно показал, что главным источником свободного кислорода в океане и в атмосфере является процесс фотосинтеза. Многими исследователями признается, что в настоящее время годовые масштабы фотосинтеза на суше и в океане практически одинаковы (в пределах  $\pm 20\%$ ). Исследование годового баланса кислорода в океане особенно актуально, так как на сжигание топлива и на другие окислительные процессы, вызываемые человеческой деятельностью, к концу нашего столетия будет тратиться почти столько же кислорода, сколько его продуцируется при фотосинтезе на суше (Вульфсон, 1969).

Кислород в свободном состоянии в наибольшем количестве ( $1184 \cdot 10^{12} \text{ т}$ ) находится в атмосфере. В Мировом океане его в 158 раз меньше ( $7,48 \cdot 10^{12} \text{ т}$ ). Из-за своей высокой химической активности кислород в гидросфере и литосфере находится главным образом в связанном состоянии. Растворенные в воде океана сульфаты, бикарбонаты, силикаты, нитраты и органические вещества содержат  $2,6 \cdot 10^{16} \text{ т}$  связанного кислорода. В самой воде Мирового океана заключено  $1,2 \cdot 10^{16} \text{ т}$  связанного кислорода. В земной коре, по А. Полдерварту (1959), содержится  $13 \cdot 10^{16} \text{ т}$  связанного кислорода.

Наиболее важен круговорот свободного кислорода, так как именно в свободном состоянии его используют организмы и наиболее широко он расходуется в человеческой деятельности. А. С. Монин (1977) приводит следующие сведения о содержании кислорода в атмосфере, полученные Л. Беркнером и Л. Моршаллом: 0,1% от современного количества стало 1,2  $\cdot 10^6$  лет назад, 1% — около 600  $\cdot 10^6$  лет назад, 10% — около 400  $\cdot 10^6$  лет назад. Современ-



ное количество кислорода в атмосфере было достигнуто уже  $350 \cdot 10^6$  лет назад и с тех пор поддерживается на уровне  $1,2 \cdot 10^{15} \text{ т}$ .

На границе раздела между океаном и атмосферой парциальное давление кислорода стремится к равновесному. Можно полагать, что количество свободного кислорода, растворенного в воде Мирового океана ( $7,5 \cdot 10^{12} \text{ т}$ ), также остается примерно постоянным уже более  $3 \cdot 10^6$  лет. Происходившее за это время увеличение объема вод Мирового океана, а также изменения его объема в эпохи оледенения и таяния льдов изменяли общее количество растворенного кислорода в океане, но, по-видимому, не более чем на 5—10%.

Годовой круговорот свободного кислорода в океане складывается из следующих составляющих: 1) образование молекулярного кислорода при фотосинтезе в океане; 2) поступление кислорода из атмосферы при понижении температуры воды в холодный период года (из-за увеличения растворимости кислорода в это время); 3) поступление кислорода в составе атмосферных осадков; 4) расход кислорода на дыхание живых организмов и окисление органических веществ природного и антропогенного происхождения; 5) перенос кислорода в атмосферу при пересыщении воды кислородом как в результате фотосинтеза, так и при повышении температуры воды в теплый период года (за счет уменьшения растворимости кислорода).

Годовой масштаб фотосинтеза в океане пытались оценить многие исследователи. Г. Г. Винберг (1960) обобщил все имевшиеся к тому времени данные и пришел к выводу, что наиболее вероятная величина фотосинтеза лежит между  $35 \cdot 10^9$  и  $70 \cdot 10^9 \text{ т С}$ , или  $(122 \div 245) \cdot 10^9 \text{ т О}_2$ .

О. И. Кобленц-Мишке, В. В. Волковинский, Ю. Г. Кабанова (1968, 1970), обобщив материалы около 7000 станций с данными по определению фотосинтеза в океане скляночным радиоуглеродным методом, оценили валовую величину фотосинтеза в Мировом океане величиной  $(25 \div 30) \cdot 10^9 \text{ т С}$ , или  $(87,5 \div 105) \cdot 10^9 \text{ т О}_2/\text{год}$ .

В. Н. Иваненков, используя расчетный метод Пюттера — Бруевича по изменению содержания кислорода *in situ* на изопикнических поверхностях в течение суток, оценил годовую продукцию кислорода в Мировом океане величиной  $(154 \pm 15) \cdot 10^9 \text{ т О}_2$ , или  $(44 \pm 5) \cdot 10^9 \text{ т С}$  (Бруевич, Иваненков, 1971).

О. И. Кобленц-Мишке и В. И. Ведерников (1977) дали оценку величинам систематических ошибок скляночного радиоуглеродного метода, приводящих к занижению результатов. При учете минимальных величин систематических ошибок, приводимых этими авторами (1977, с. 184—185), годовая валовая первичная продукция в Мировом океане должна составлять  $37 \cdot 10^9 \text{ т С}$ , а при учете максимальных величин этих ошибок —  $51 \cdot 10^9 \text{ т С}$  и в среднем  $(44 \pm 7) \cdot 10^9 \text{ т С}$ , или  $(154 \pm 24) \cdot 10^9 \text{ т О}_2$  (Бруевич, 1978, с. 327).

В. Г. Богоров (1968, 1969, 1970, 1971, 1974) пришел к выводу, что годовая продукция фитопланктона в Мировом океане равна  $550 \cdot 10^9 \text{ т}$  (масса сырого вещества), что соответствует  $110 \cdot 10^9 \text{ т}$  сухого вещества, или  $45 \cdot 10^9 \text{ т С}$  ( $157,5 \cdot 10^9 \text{ т О}_2$ ). Б. А. Скопинцев (1950, 1964а, 1966, 1979) в своих расчетах исходит из величины годовой продукции органического вещества в Мировом океане, равной  $120 \text{ г С м}^{-2}$ , или  $43,3 \cdot 10^9 \text{ т С}$  ( $151,6 \cdot 10^9 \text{ т О}_2$ ).

Таким образом, в настоящее время за наиболее достоверную среднюю величину годовой продукции кислорода при фотосинтезе в Мировом океане следует принимать величину  $154 \cdot 10^9 \text{ т О}_2$ , с отклонениями  $\pm 24 \cdot 10^9 \text{ т О}_2$ .

Кислородный обмен между океаном и атмосферой осуществляется со скоростью, пропорциональной разнице в парциальном давлении кислорода в этих двух средах. Появлению этой разницы способствуют понижение (или повышение) температуры и понижение (или повышение) солёности, которые соответственно увеличивают (или уменьшают) растворимость кислорода. Поскольку сезонные колебания солёности незначительны, решающее влияние на раствори-



мость кислорода оказывают изменения температуры. Кроме того, кислородному обмену способствует перемешивание вод, зависящее от скорости ветра.

Наиболее интенсивный кислородный обмен между океаном и атмосферой происходит в районах полярных и умеренных широт северного и южного полушарий, поскольку именно в этих районах наиболее велики сезонные колебания температуры и интенсивности фотосинтеза. В этих районах в зимнее время температура поверхностного слоя воды (верхние 50 м) понижается на  $3-8^{\circ}\text{C}$  по сравнению с летней температурой, а фотосинтез практически прекращается. При этом растворимость кислорода увеличивается, вода на поверхности становится недосыщенной кислородом, и океан поглощает его из атмосферы. Увеличению скорости кислородного обмена между океаном и атмосферой способствует увеличение скорости ветра зимой, увеличение числа штормов по сравнению с летом. Количество кислорода, поглощаемое океаном в полярных и умеренных широтах в холодный период года, составляет  $30,26 \cdot 10^9 \text{ т}$  (табл. 14.2).

Летом в полярных и умеренных широтах из-за повышения температуры поверхностного слоя воды на  $3-8^{\circ}\text{C}$  растворимость кислорода уменьшается и происходит эвазия кислорода. Так как в этих широтах продолжительность холодного времени больше, чем теплого, а также в среднем больше и скорость ветра, можно было бы ожидать, что именно в этих широтах поступление кислорода из атмосферы в океан будет существенно преобладать над его выделением в атмосферу в теплое время года. Это справедливо только для умеренных широт северного полушария (между  $40$  и  $60^{\circ}$  с.ш.), где результирующая поступления кислорода составляет  $4,44 \cdot 10^9 \text{ т/год}$ . В умеренных широтах южного полушария ( $35-55^{\circ}$  ю. ш.), Арктике и Антарктике из-за интенсивного продуцирования кислорода при фотосинтезе в теплое время года выделение кислорода в атмосферу за год преобладает над его поступлением на  $4,71 \cdot 10^9 \text{ т/год}$  (см. табл. 14.2).

В тропической области Мирового океана между  $40^{\circ}$  с. ш. и  $35^{\circ}$  ю. ш. в течение года преобладает выделение кислорода из океана в атмосферу ( $30,24 \cdot 10^9 \text{ т O}_2$ ) над его поступлением из атмосферы ( $24,59 \cdot 10^9 \text{ т O}_2$ ). Разность между ними составляет  $5,65 \cdot 10^9 \text{ т}$ . В целом за год Мировой океан отдает атмосфере  $6,5 \cdot 10^9 \text{ т}$  кислорода (см. табл. 14.2).

Таблица 14.2 построена на основе следующих исходных данных. Температура океанских вод на поверхности и скорость ветра на каждый месяц взяты из Атласа океанов (1974, 1977); площади водной поверхности умеренных широт, тропической области и полярных широт к северу от  $60^{\circ}$  с.ш. и к югу от  $55^{\circ}$  ю.ш. взяты по Х. Свердруп и др. (Sverdrup et al., 1942) с поправками на площадь, занятую льдами, — по Атласу океанов (1974, 1977).

Длительность гидрологических сезонов в разных широтных зонах принята по В. Н. Степанову (1974). Коэффициенты инвазии ( $22,0 \text{ л/м}^2 \cdot \text{час}$ ) и эвазии ( $11,5 \text{ л/м}^2 \cdot \text{час}$ ) кислорода, температурный коэффициент газового обмена океана с атмосферой ( $n_t$ ), а также зависимость интенсивности газового обмена от скорости ( $n_v$ ) определил Ю. И. Ляхин (1978а). Средняя величина недосыщения поверхностной воды кислородом (в холодный период года) и пересыщения (в теплый период) в различных широтных зонах рассчитана исходя из данных Атласа океанов (т. 232), величина растворимости кислорода — по Международным океанологическим таблицам исходя из данных о температуре, солености на поверхности — по Атласу океанов. Погрешность проведенных оценок порядка 10%.

Если океан выделяет в атмосферу кислород, это означает, что он поглощает из атмосферы двуокись углерода. Рассчитанная выше результирующая кислородного обмена между океаном и атмосферой (выделение кислорода из океана в атмосферу) за год —  $6,5 \cdot 10^9 \text{ т O}_2$  — может окислить до  $\text{CO}_2$   $2,5 \cdot 10^9 \text{ т}$  углерода ископаемого топлива.

Таблица 14.2. Кислородный обмен между океаном и атмосферой по сезонам и за год в различных широтных зонах океана

Сезон	Севернее 60° с.ш.	40—40° с.ш.	40° с.ш. 35° ю.ш.	35°—55° ю.ш.	Южнее 55° ю.ш.	Речь океан
Весна	— 1,11	— 2,19		— 11,74	— 3,38	— 18,87
Лето	— 0,28	— 2,13		— 8,82	— 1,01	— 12,24
Осень	+ 0,35	— 3,49		+ 5,92	— 0,88	— 10,64
Зима	+ 1,18	+ 5,27		+ 9,93	+ 3,24	+ 19,62
За год	— 1,53	— 8,76	— 30,24	— 20,56	— 4,84	+ 54,85
	— 1,39	— 4,32	+ 24,59	+ 15,85	+ 4,12	— 61,35
Результи- рующая	+ 0,14	+ 4,44	+ 5,65	— 4,71	— 0,72	=Δ— 6,5

Примечание: «—» означает выделение кислорода из океана в атмосферу (эвазия), «+» поглощение кислорода океаном из атмосферы (инвазия).

Таблица 14.2 рассчитана по уравнению

$$O_{2(ш,э)} = n_i n_v \alpha_{(ш,э)} TS \Delta O_2,$$

где  $O_{2(ш,э)}$  — поступление (инвазия) или выделение (эвазия) кислорода;  $n_i$  — коэффициент газового обмена, учитывающий температуру;  $n_v$  — коэффициент газового обмена, учитывающий скорость ветра у поверхности океана;  $\alpha_{(ш,э)}$  — коэффициент инвазии (эвазии);  $T$  — продолжительность сезона;  $S$  — площадь района;  $\Delta O_2$  — разность между фактической и насыщающей (при данной температуре и солености) концентрациями кислорода.

Чтобы оценить поступление кислорода в океан с дождевыми водами, необходимо знать среднее содержание кислорода в атмосферных осадках и их годовой объем. По М. И. Будыко и А. А. Соколову (1974), объем выпадающих над океаном атмосферных осадков оценивается  $458 \cdot 10^3 \text{ км}^3/\text{год}$ . Среднее содержание растворенного кислорода в дождевых водах, по нашим оценкам, равно  $7,4 \text{ мг/л}$  ( $5,2 \text{ мл/л}$ ). Отсюда следует, что с атмосферными осадками в океан поступает  $3,4 \cdot 10^9 \text{ т}$  кислорода.

В речном стоке среднее содержание растворенного кислорода может быть принято равным  $6 \text{ мг/л}$ . Поступление кислорода в океан с речным стоком округленно будет равно  $0,2 \cdot 10^9 \text{ т/год}$ .

Годовое биохимическое потребление кислорода в водной толще океана составляет 98 % от годовой продукции кислорода при фотосинтезе, т. е.  $151 \cdot 10^9 \text{ т}$  (2 % продуцируемого ежегодно органического вещества захороняется в осадки и окисляется в донных отложениях). Сводные данные о составляющих годового баланса растворенного кислорода представлены в табл. 14.3.

Кремний. Круговорот растворенной кремниевой кислоты в воде океана почти целиком определяется процессами навлечения ее диатомовым и радиоляриевым планктоном и процессами растворения скелетных остатков этих организмов и спонгил морских губок. На другие процессы приходится около 1 % в годовом балансе растворенного кремния.

С речным стоком при средней концентрации растворенного кремния в нем  $5 \text{ мг/л}$  (Алекси, Бражникова, 1964) и объеме речного стока  $40,5 \cdot 10^9 \text{ км}^3/\text{год}$  (Будыко, Соколов, 1974) в океан поступает  $0,2 \cdot 10^9 \text{ т}$  растворенного кремния.

В подземном стоке концентрация растворенного кремния в 2 раза больше, чем в речном (Андреева, Брусиловский, 1977). При объеме подземного стока в океан  $2,2 \cdot 10^9 \text{ км}^3/\text{год}$  поступление растворенного кремния с ним составляет заметную величину —  $0,1 \cdot 10^9 \text{ т/год}$ .

Таблица 14.3. Годовой баланс растворенного кислорода в Мировом океане (в 10<sup>9</sup> т)

Составляющие баланса	Поступление	Расходование
Поглощение кислорода из атмосферы при недосыщении воды кислородом	54,8	—
Поступление кислорода с дождевыми водами	3,4	—
Поступление кислорода с речными водами	0,2	—
Продуцирование кислорода при фотосинтезе	154,0	—
Выделение кислорода в атмосферу при пересыщении воды кислородом	—	61,4
Биохимическое потребление кислорода	—	151,0
Итого	212,4	212,4

Насыщающая концентрация кремния в океанской воде определена с недостаточной точностью, но можно полагать, что она находится в пределах 40—50 мг/л. Сопоставляя эту величину со средней концентрацией растворенного кремния (2,13 мг/л), можно утверждать, что океанская вода резко недо-сыщена кремнием и способна растворять почти полностью створки диатомо-вых, скелеты и покровы других кремнийсодержащих организмов. Процесс их растворения в верхних 500 м замедляется органической пленкой, покрывающей скелетные остатки (Богоявленский, 1966), но в глубинных и придон-ных водах кремния в биогенной взвеси растворяется около 99%. По данным А. П. Лисицына (1964, 1974), в Антарктике, где диатомовые водоросли со-ставляют более 95% численности биомассы фитопланктона, дна достигает и захороняется только 0,4% от всего извлекаемого при фотосинтезе за год кремния.

Выше приводились сведения о количестве осадочного материала, посту-пающего в состав взвесей материкового стока, вулканических продуктов, пыли, а также сведения о том, какая часть из них может раствориться в во-дах океана за год. Принимая приближенно, что кремний в этом материале со-ставляет одну четверть их массы, можно оценить, что за год растворяется и поступает из этих источников примерно 0,1·10<sup>9</sup> т кремния.

Извлечение кремния при фотосинтезе за год в Мировом океане составляет 31,0·10<sup>9</sup> т (Бруевич, Иваненков, 1978, с. 327). Одновременно за год раство-ряется, как отмечалось выше, около 99% от этой величины, т. е. 30,6·10<sup>9</sup> т кремния.

Таблица 14.4. Годовой баланс растворенного кремния в океане (в 10<sup>9</sup> т)

Составляющие баланса	Поступление	Расходование
Поступление кремния		
растворенного, с речным стоком	0,2	—
растворенного, с подземным стоком	0,1	—
при растворении взвесей терригенного и вулканического происхождения	0,1	—
при растворении взвеси биогенного происхождения	30,6	—
Извлечение кремния из воды при фотосинтезе	—	31,0
Итого	31,0	31,0

Годовой баланс растворенного кремния в Мировом океане представлен в табл. 14.4, из которой следует, что в настоящее время существует динамическое равновесие между поступлением растворенного кремния и извлечением его при фотосинтезе. При построении табл. 14.4' кремний во взвеси не учитывался, так как было принято, что поступление взвешенного кремния в океан равно его удалению в донные отложения.

**Фосфор.** Круговорот растворенного фосфора в воде океана еще в большей степени, чем кремния, определяется извлечением его фитопланктоном при фотосинтезе и растворением биогенной взвеси и метаболитов морских организмов. На другие процессы приходится всего 0,2% от годового круговорота растворенного фосфора в океане.

Поступление растворенного фосфора с речным стоком при среднем содержании фосфора в нем  $0,05 \text{ мг/л}$  (Алекин, Бражникова, 1964) составляет  $2,0 \cdot 10^6 \text{ т/год}$ .

В подземном стоке концентрация растворенного фосфора в два и более раз больше, чем в речном стоке (Андреева, Брусиловский, 1977). Если взять наименьшую величину ( $0,1 \text{ мг/л}$ ), то при объеме подземного стока  $2,2 \cdot 10^3 \text{ км}^3/\text{год}$  поступление растворенного фосфора с ним составляет  $0,2 \cdot 10^6 \text{ т/год}$ .

Океанская вода резко недосыщена фосфатами, в особенности в верхнем 200-метровом слое. Она способна хорошо растворять взвеси биогенного, терригенного и вулканогенного происхождения. Согласно А. П. Лисицыну (1974), в океан поступает  $25 \cdot 10^6 \text{ т/год}$  осадочного материала, в котором содержится в среднем 0,1% фосфора, т. е.  $25 \cdot 10^6 \text{ т}$ . Из этого количества растворяется за год примерно 2%, т. е.  $0,5 \cdot 10^6 \text{ т}$ . Таким образом, за год в океан из внешних источников поступает  $2,7 \cdot 10^6 \text{ т}$  растворенного фосфора.

Извлечение фосфора из воды фитопланктоном при фотосинтезе оценивается С. В. Бруевичем и В. Н. Иваненковым (1971) величиной  $1070 \cdot 10^6 \text{ т/год}$ . Возвращение фосфора в воду в результате деструкционных процессов и растворения биогенной взвеси и метаболитов морских организмов оценивается величиной  $1067,3 \cdot 10^6 \text{ т/год}$ . Оно осуществляется преимущественно (более чем на 90%) в верхнем 200—500-метровом слое.

Годовой баланс растворенного фосфора приведен в табл. 14.5.

**Связанный азот.** Ниже рассматривается круговорот растворенного связанного азота — суммы нитратов, аммиака, нитритов и азота органических соединений. Распределение и превращение каждой из перечисленных форм азота были рассмотрены в главе 7.

Поступление в океан растворенного связанного азота идет с материковым стоком, с атмосферными осадками (за счет атмосферной фиксации молекулярного азота при электрических разрядах), антропогенным путем и при извержениях вулканов. Растворенный связанный азот расходуется при извлечении фитопланктоном в процессе фотосинтеза.

О. А. Алекин и Л. В. Бражникова (1964) считают, что в речном стоке среднее содержание органического азота равно  $1 \text{ мг/л}$  и неорганического  $0,5 \text{ мг/л}$ , а всего связанного азота  $1,5 \text{ мг/л}$ . При объеме речного стока  $40,5 \cdot 10^3 \text{ км}^3/\text{год}$  поступление растворенного связанного азота в океан составляет  $0,061 \cdot 10^9 \text{ т/год}$ .

В подземном стоке концентрация связанного азота (главным образом в неорганической форме) изменяется в очень широких пределах от  $0,5$  до  $50 \text{ мг/л}$  в нефтеносных районах. Если принять за среднюю величину  $3 \text{ мг/л}$ , то с подземным стоком в океан поступает  $0,007 \cdot 10^9 \text{ т/год}$ .

Р. Ваккаро (Vassago, 1965) приводит сведения о средних концентрациях аммонийного и нитратного азота в атмосферных осадках над Скандинавией, Соединенными Штатами и Атлантическим океаном. Средние концентрации неорганического азота в дождевых водах над сушей близки к величине

Таблица 14.5. Годовой баланс растворенного фосфора в океане (в 10<sup>6</sup> т)

Составляющие баланса	Поступление	Расходование
Поступление фосфора		
растворенного, с речным стоком	2,0	—
растворенного, с подземным стоком	0,2	—
при растворении взвеси терригенного и вулканогенного происхождения	0,5	—
при растворении биогенной взвеси и метаболитов морских организмов	1067,3	—
Извлечение фосфора фитопланктоном из воды при фотосинтезе	—	1070
Итого	1070	1070

0,3 мг/л, а над океаном — 0,1 мг/л. При годовом объеме атмосферных осадков над океаном 458·10<sup>3</sup> км<sup>3</sup> (Будыко, Соколов, 1974) поступление растворенного неорганического азота в океан с дождевыми водами может быть оценено величиной 0,046·10<sup>6</sup> т.

В талой воде пресного ледового стока содержание связанного азота находится в пределах 0,02—0,2 мг/л, а в среднем — около 0,1 мг/л. При годовом объеме пресного ледового стока 3,3·10<sup>3</sup> км<sup>3</sup> поступление в океан связанного азота оценивается величиной 0,3·10<sup>6</sup> т/год. Поступление связанного азота в результате вулканической деятельности может быть оценено только по порядку величин — n·10<sup>6</sup> т/год (где n = 1 ÷ 50).

Поступление связанного азота в результате человеческой деятельности — сжигания топлива, производства азотных удобрений — стремительно растет. Оно проявляется в увеличении концентрации связанного азота в речном стоке, в атмосфере и атмосферных осадках. Приведенные выше цифры поступления в океан связанного азота с речным стоком и атмосферными осадками характерны для 1960—1970-х годов. К концу нашего века эти цифры должны быть увеличены, по-видимому, в 2 раза.

Извлечение связанного азота из океанских вод при фотосинтезе оценивается величиной 7,729·10<sup>9</sup> т/год (Бруевич, 1978, с. 327). Биогенный круговорот растворенного связанного азота составляет 98,5% от этой величины. Остальные 1,5% приходятся на внешний круговорот. Отсюда ежегодное возвращение соединений азота в результате трансформации органического вещества

Таблица 14.6. Годовой баланс растворенного связанного азота (в 10<sup>9</sup> т)

Составляющие баланса	Поступление	Расходование
Поступление растворенного связанного азота		
с речным стоком	0,061	—
с подземным стоком	0,007	—
с атмосферными осадками	0,046	—
при растворении биогенной взвеси и метаболитов морских организмов	7,615	—
Извлечение соединений азота фитопланктоном из воды при фотосинтезе	—	7,729
Итого	7,729	7,729

и растворения биогенной взвеси и метаболитов морских организмов оценивается величиной  $7,615 \cdot 10^9$  т.

Годовой баланс растворенного азота представлен в табл. 14.6.

При построении табл. 14.5 и 14.6 фосфор и азот, находящиеся в нерастворенном состоянии в составе взвесей аллохтонного происхождения, не учитывались, так как было принято, что их поступление с суши равно их удалению в донные осадки.

В заключение следует остановиться на оценках годового круговорота соединений азота, приводимых американским исследователем К. Делвичем (1972). Они завышены в десятки и сотни раз по сравнению с приведенными выше цифрами. Например, годовое поступление соединений азота с речным стоком, по К. Делвичу, равно  $30 \cdot 10^9$  т, и с атмосферными осадками —  $3,6 \cdot 10^9$  т, т. е. средняя концентрация связанного азота в речном стоке принята этим автором равной 741 мг/л, а в атмосферных осадках — 8 мг/л, что абсолютно неверно. К. Делвич считает, что в процессе денитрификации в воде океана азот выделяется в молекулярном виде в атмосферу в количестве  $40 \cdot 10^9$  т/год, в 5 раз большем, чем его извлекается в процессе фотосинтеза, что также абсолютно неверно, так как при этом все запасы связанного азота в океане были бы переведены из океана в атмосферу за 18 лет. Из приведенных им сведений только оценки извлечения азота при фотосинтезе близки к нашим ( $10 \cdot 10^9$  т/год) и превышают их всего на 30%.

## ХИМИЧЕСКИЕ РЕСУРСЫ ВОД ОКЕАНА И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ

В настоящее время рост добычи на материках многих химических элементов отчетливо опережает прирост их запасов (Михайлов, 1969), что заставляет искать принципиально новые источники минерального сырья. В этом отношении Мировой океан в самом недалеком будущем может оказаться главным источником получения многих химических веществ.

На исключительную важность морской воды как минерального сырья неоднократно указывал в своих работах еще Д. И. Менделеев (1947). В морской воде в тех или иных количествах содержатся практически все существующие в природе химические элементы. Объем океанской воды столь велик (1370 млн. км<sup>3</sup>), что делает запасы многих веществ практически неисчерпаемыми (см. таблицы в главах 2 и 10).

По приближенным подсчетам стоимость химических элементов, содержащихся в 1 км<sup>3</sup> океанской воды, оценивается в 1 млрд. долл. Определенную ценность также представляет опресненная в процессе комплексной переработки вода (30—180 тыс. руб. за 1 км<sup>3</sup>) (Меро, 1969).

Несмотря на то что минеральные богатства океанской воды привлекают внимание человечества с давнего времени и решению проблемы их использования уделяется все больше внимание в экономически развитых странах, сейчас в промышленных масштабах из океанской воды добывают лишь поваренную соль, кальций, калий, некоторые соединения магния и бром. В настоящее время доходы от использования химических ресурсов океана — морской химии — составляют 6—7% от всех доходов, получаемых от эксплуатации Мирового океана (Буняч, 1974). Медленные темпы освоения химических ресурсов океана обусловлены сложным составом океанской воды, низкими концентрациями большинства ценных веществ в ней, а также несовершенным уровнем технологии извлечения. В последнее время в связи с переходом промышленности на бедные руды и с успешным развитием гидрометаллургических способов их переработки открылись новые возможности для создания экономически перспективных методов извлечения веществ из морской воды<sup>1</sup>.

### 15.1. ИЗВЛЕЧЕНИЕ МАКРОКОМПОНЕНТОВ

Морская вода — важнейший источник сырья для производства минеральных удобрений, кислот, щелочей и других химических продуктов. Именно поэтому многие исследователи — химики разных стран — издавна занимаются изучением процессов кристаллизации солей из морской и океанской вод при ее испарении или вымораживании. Многочисленные исследования в этом направлении проведены Н. С. Курдюковым и его школой.

Когда морская вода начинает испаряться при 20—35° С, то вначале на нее выделяются наименее растворимые соли — карбонаты кальция, магния

<sup>1</sup> Практический интерес могут представлять и термальные рассолы впадин Красного моря. Концентрация большинства элементов в этих рассолах значительно выше, чем в морской воде (Крейг, 1974).



и сульфат кальция. Последним кристаллизуется хлористый магний в виде бишофита  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Последовательность кристаллизации солей в процессе испарения морской воды может быть представлена следующим рядом (Лепешков, Розен, 1972):

Кальцит	$\text{CaCO}_3$	Астраханит	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Магнезит	$\text{MgCO}_3$	Хлористый натрий	$\text{NaCl}$
Доломит	$\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$	Хлористый калий	$\text{KCl}$
Несквеголит	$\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Карналлит	$\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Гипс	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Эпсомит	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Ангидрит	$\text{CaSO}_4$	Гексагидрат и другие гидраты сульфата магния	$\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Глауберит	$\text{CaSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$	Калнит	$\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Тенардит	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	Бишофит	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Мирабилит	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$		

Порядок кристаллизации солей и их состав могут изменяться в зависимости от температуры и других условий, при которых происходят испарение и охлаждение рассолов.

В конечных, так называемых эвтонических, рассолах происходит накопление брома, мода, лития, бора, рубидия, цезия и других элементов. Некоторые из этих элементов частично соосаждаются с ранее выделившимися из раствора солями. Например, рубидий выделяется в виде рубидиевого карналлита ( $\text{RbCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) с калий-магниевым карналлитом. Из концентрированных рассолов могут выпадать бораты: бура ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ), боронатрокальцит ( $\text{CaO} \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), гидроборацит ( $\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) и др. Таким образом, в техническом отношении наиболее доступны для добычи из морской воды вещества, относящиеся к макрокомпонентам.

**Поваренная соль.** Получение поваренной соли из морской воды было начато в Китае еще в третьем тысячелетии до нашей эры. Соль добывали испарением морской воды с использованием солнечного тепла. Этим способом, с некоторыми изменениями, получали поваренную соль из морской воды на протяжении многих веков во многих странах с жарким климатом.

Сейчас из морской воды добывают приблизительно  $\frac{1}{3}$  мирового потребления поваренной соли. Наиболее эффективным является так называемый бассейновый способ, когда применяется целая система садочных бассейнов, расположенных ниже уровня моря (Лепешков, Розен, 1972; Мери, 1969). Морская вода поступает сначала в подготовительные бассейны, где она под лучами Солнца испаряется до плотности  $1,19-1,21 \text{ г/см}^3$ . На этой стадии выделяются известь, углекислые соли и большая часть гипса. Полученный рассол хранится в запасных бассейнах до следующего лета. В начале лета рассол перекачивается в садочные бассейны, где он испаряется до плотности  $1,23-1,25 \text{ г/см}^3$ , и из него уже осаждается поваренная соль. Маточный раствор, содержащий соли магния, либо сбрасывают, либо направляют на другое предприятие для получения магния и брома. К концу лета, когда слой соли достигает  $20-25 \text{ см}$ , ее выбирают при помощи механических скреперов и погрузчиков. Описанным способом на предприятиях в районе Сан-Франциско ежегодно добывается  $1,2 \text{ млн. т}$  соли.

Бассейновый способ производства требует определенных природных условий (близость моря, жаркий климат и др.), однако если они отсутствуют, возможно проведение процесса на отработанном тепле или энергии подземных источников. В странах с холодным климатом возможно также получение поваренной соли из морской воды путем вымораживания. Этим способом уже в XII в. получали соль жители прибрежных районов Севера России.

Магний из морской воды был впервые получен в Англии (Armstrong, Miall, 1946). Затем крупные заводы по получению магния из морской воды были

построены в США, Франции и в некоторых других странах. Производство магния из морской воды для ряда стран оказалось в конечном счете экономичнее его добычи из руды, и в настоящее время оно составляет около четверти всего мирового производства этого металла. Содержание магния в 1 км<sup>3</sup> морской воды составляет 1,3 млн. т, что достаточно для удовлетворения мировой потребности в магнии почти на год. Это исключает монополию отдельных приморских государств на производство магния из морской воды.

Обычно процесс извлечения магния из морской воды сводится к обработке воды известковым молоком. Образовавшийся осадок гидрооксида магния отфильтровывают и растворяют в соляной кислоте. Раствор хлорида магния выпаривают и высушивают. Из хлорида магния электролитическим способом выделяют металлический магний. Образующийся в процессе электролиза хлор направляют на получение соляной кислоты, которая затем используется в этом же производстве (Shigley, 1951). Кроме металлического магния, в Англии, США и Японии на базе морской воды налажено производство таких его соединений, как окись, гидроокись и хлорид магния.

Потребность в магнии за последние годы резко увеличилась, поэтому его добыча из морской воды приобретает все большее значение.

**Бром.** Морская вода является перспективным сырьем для получения брома. Из минералов суши бром практически не извлекается, а может быть получен либо из морской воды (концентрация 67 г Вг/м<sup>3</sup>), либо из солевых отложений высушенных морей.

Из морской воды бром был впервые выделен в 1926 г. в Калифорнии. Сейчас большая часть потребляемого в мире брома добывается из морской воды (более 100 тыс. т /год). Процесс обычно основан на восстановлении брома хлором из подкисленной серной кислотой морской воды. Образовавшийся летучий элементный бром адсорбируется в башне, заполненной железной стружкой, и превращается в бромистое железо, которое после упаривания служит исходным сырьем для производства брома и его солей.

**Калий.** Освоена добыча из морской воды такого ценного для сельского хозяйства продукта, как калий.

В настоящее время основным поставщиком калийных удобрений являются месторождения калийных солей. Перспективным источником калийных удобрений является морская вода, в 1 м<sup>3</sup> которой содержится 396 г калия, или около 700 г калийных солей. Добыча калия из морской воды была начата еще в годы первой мировой войны и с тех пор достигла значительного развития. В настоящее время калийные соли из морской воды добываются в Японии, Англии, Италии.

В Советском Союзе большое промышленное значение имеют соляные бассейны, образовавшиеся в результате испарения морской воды. Уникальными соляными бассейнами промышленного типа являются Сиваш и Кара-Богаз-Гол. Проблемы освоения этих бассейнов как самых перспективных гидрохимических объектов описаны достаточно подробно (Шнюков и др., 1974).

Зональное распределение солей в заливе Кара-Богаз-Гол приведено на рис. 15.1. В прибрежных зонах III и IV, наиболее удаленных от пролива, в летний период происходит наиболее интенсивное выделение солей. В настоящее время обнаружено около 15 солевых минералов в донных отложениях залива.

В Институте общей и неорганической химии им. П. С. Курнакова АН СССР разработана схема комплексного использования рассолов залива, предусматривающая получение сульфата натрия, брома, хлоридов и сульфатов магния, сернокислого калия, а также некоторых редких элементов (Лещенков, Розов, 1972). На комбинате «Карабогазсульфат» уже организовано производство сульфата натрия, сернокислого и хлористого магния, а также сернокислых калий-магниевых солей.

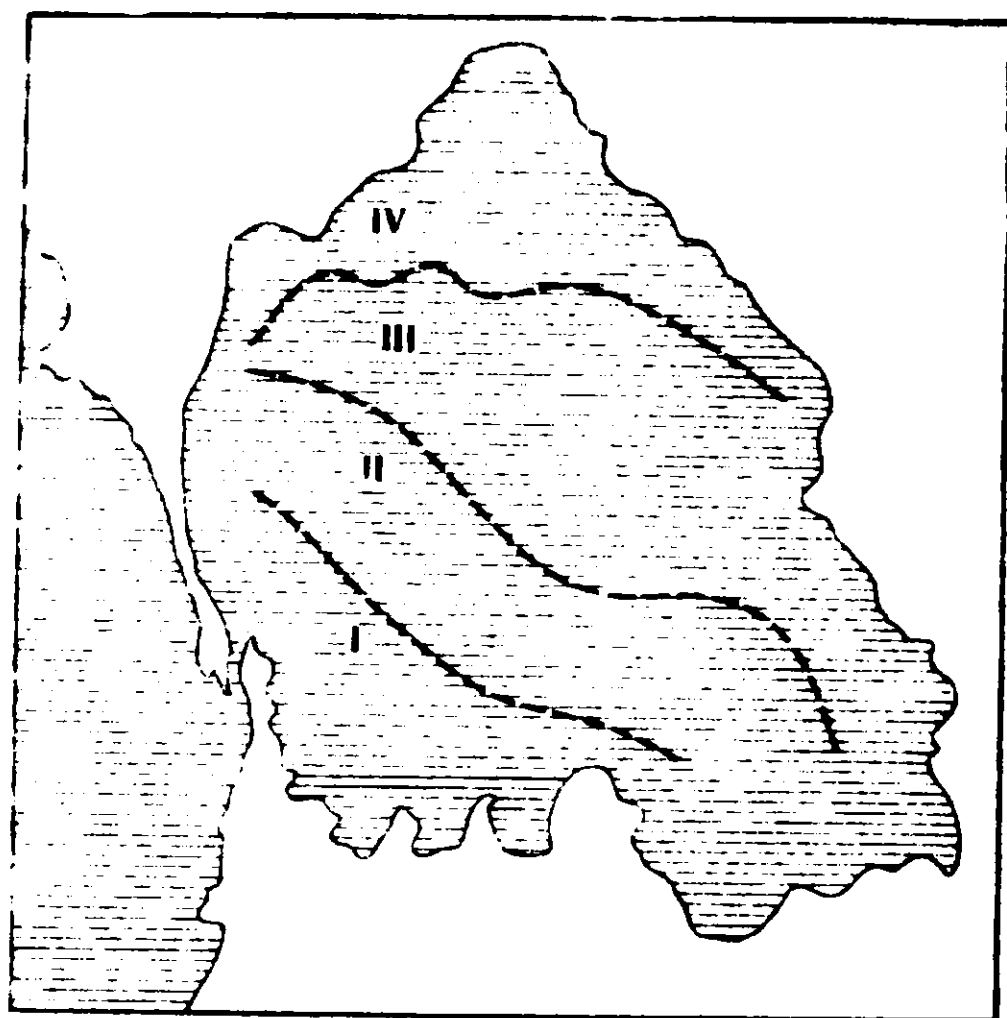


Рис. 15.1. Зональное распределение солей в заливе Кара-Богаз-Гол

- I —  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{CaCO}_3$ ;  $\text{SrSO}_4$ ;  $\text{SrCO}_3$ ;  $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
- II —  $\text{CaSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ ;  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{CaCO}_3$ ;  $\text{SrSO}_4$
- III —  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{NaCl}$ ;  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{CaSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{CaCO}_3$ ;  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- IV —  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{NaCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{CaSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ ;  $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{CaCO}_3$ ;  $\text{MgCO}_3$ ;  $\text{CaCO}_3$

Таким образом, к настоящему времени освоено в промышленных масштабах производство из морской воды большинства макрокомпонентов, представляющих интерес для промышленности и сельского хозяйства.

Из новых методов извлечения наибольшее внимание в исследованиях уделяется методу сорбции на ионообменных смолах и некоторых других сорбентах. Так, имеется значительное количество патентов по сорбционному извлечению натрия, калия, магния, брома и бора из морской воды (Thomas, 1970; Bhavnagary, Krishnaswamy, 1967; Mihara, Yamatshiki, 1971). Например, описан процесс извлечения бора гидроокисью циркония из черноморской воды и рассолов (рапы) Сиваша (Шереметьева и др., 1977). Способ дает достаточно концентрированные растворы бора (более 10 г  $\text{B}_2\text{O}_3/\text{л}$ ).

Рассмотрена возможность извлечения ряда неорганических соединений (гидроокиси магния, брома, микроэлементов) и органического вещества из морской воды при ее электролизе с одновременной флотацией продуктов электролизными газами (водородом, кислородом, хлором) (Коварский и др., 1975). Такое ведение процесса позволяет извлекать вещества из морской воды без применения каких-либо добавочных реагентов.

## 15.2. МЕТОДЫ ОПРЕСНЕНИЯ СОЛЕНЫХ ВОД. ПОЛУЧЕНИЕ ТЯЖЕЛОЙ ВОДЫ

**Получение пресной воды.** Все увеличивающиеся масштабы потребления воды подняли ее хозяйственную ценность и значение как важнейшего сырьевого продукта. Отдельные виды сырья могут взаимозаменяться (например, разные виды топлива). Вода же, в силу ее уникальных свойств, остается незаменимой. Общее потребление воды в мире в 1000 раз превосходит все остальные виды сырья, вместе взятые (Слесаренко, 1978).

В связи с ростом народонаселения и возросшими темпами развития промышленности в некоторых районах земного шара отмечается значительный дефицит пресной воды. По данным ООН, в 43 странах наблюдается недостаток в пресной воде, который в ближайшее десятилетие составит около 20 млн.  $\text{м}^3/\text{сутки}$ . К 2000 г. потребность человечества в пресной воде достигнет 3/400 млрд.  $\text{м}^3/\text{год}$  (Слесаренко, 1978).

Радикальный путь решения проблемы водоснабжения состоит в освоении практически неисчерпаемых ресурсов соленых морских и континентальных вод (около 1400 млн. км<sup>3</sup>). Разработка новых высокоэффективных методов опреснения (и очистки) воды и создание надежных и экономичных аппаратов и установок является на сегодняшний день не только актуальной хозяйственной задачей, но и сложнейшей научно-технической проблемой. В соответствии с прогнозами ряда специалистов, к 1985 г. общая производительность установок для опреснения морской воды достигнет 10 млн. м<sup>3</sup>/сутки (Koske, 1976).

Известно более 30 способов опреснения соленых вод. Очистка этих вод достигается либо с помощью процессов, изменяющих агрегатное состояние воды, либо процессов, осуществляемых без фазового превращения воды и протекающих при температуре окружающей среды (Апельцин, Клячко, 1968; English et al., 1972; Koske, 1976).

Ведущее место занимает процесс дистилляции. Этот процесс и его аппаратурное оформление подробно описаны в литературе (Клячко, Сейиткурбанов, 1974). Широкое распространение методов дистилляционного опреснения морских вод обусловлено простотой конструктивного решения, приемлемыми весовыми и габаритными показателями, а также достаточно высокой эффективностью используемых установок.

Наша страна одна из первых приступила к опреснению морской воды. Первая в стране опреснительная дистилляционная установка была создана в 1881 г. в Красноводске, затем в Баку (1898—1899 гг.) и на Среднеазиатской железной дороге (1902 г.).

В настоящее время во всем мире, не считая судовых и других мелких опреснителей, работает более 80 крупных опреснительных установок с общей выработкой воды свыше 120 000 м<sup>3</sup>/сутки. Из них 58 являются дистилляционными, 16 — электродиализными, 4 — новообменными и 2 — вымораживающими (Колодин и др., 1967; Вгисе, 1976).

Стоимость опреснения воды колеблется от 0,3 до 5,5 руб. за 1 м<sup>3</sup> в зависимости от мощности установки и стоимости используемой энергии. Наиболее низкая фактическая стоимость опреснения воды на крупных дистилляционных установках достигнута в США (31 цент за 1 м<sup>3</sup>) и в Кувейте (на бесплатном газе — 11 центов за 1 м<sup>3</sup>) (Koske, 1976).

Весьма эффективным способом опреснения морской воды считается опреснение путем вымораживания (Слесаренко, 1973). Процесс замерзания морской воды сильно отличается от замерзания пресной воды и зависит от концентрации в ней солей. В связи со сложностью разделения пресного льда и рассола этот метод продолжает находиться в стадии исследований.

В последние годы широкое применение находит электродиализ. Производительность установок опреснения морской воды способом электродиализа ограничена изменениями, возникающими в слое, примыкающем к новообменным мембранам. Для нормальной эксплуатации установок требуется регулярная промывка мембран, потребляющая до 10—15% всей получаемой воды. Электродиализ экономически эффективен пока лишь для вод, соленость которых не превышает 15‰, т. е. для вод Каспийского моря и подобных ему водоемов.

Процесс обратного осмоса выгодно отличается от других методов опреснения незначительными затратами электроэнергии и химических реагентов, простотой конструкции установок и их надежностью в эксплуатации (Исминов и др., 1973). Для того чтобы осуществить процесс разделения методом обратного осмоса, необходимо создать избыточное давление на мембрану со стороны опресняемого раствора и заставить молекулы воды проникать через мембрану в направлении, противоположном осмотическому переносу. При этом значение давления должно быть по величине больше осмотического дав-

ления раствора. Так, при разности концентрации солей в океанской воде и в дистилляте, составляющей в сумме 35 г/л, осмотическое давление равно 25 кг/см<sup>2</sup>.

Осмотическое опреснение соленых вод может быть осуществлено двумя путями: гиперфильтрацией и пароосмосом. При гиперфильтрации опреснение достигается фильтрованием воды при давлениях выше осмотического через мембраны, поры которых пропускают только воду, оставляя соли в рассоле. Если процесс протекает с фазовыми превращениями воды, когда испарившаяся на одной стороне мембраны вода в виде пара диффундирует через нее и конденсируется на другой стороне, то процесс именуется пароосмосом, или просто осмосом.

Наряду с указанными выше преимуществами процесс обратного осмоса характеризуется малой зависимостью от содержания солей в исходной воде.

Все практически используемые в настоящее время методы опреснения предусматривают получение пресной воды без сколь-нибудь значительного использования выделенных солей. При этом до 50—60% рассола после опреснения не утилизируются. В ряде стран начаты исследования, направленные на переработку рассолов опреснительных установок с целью получения солей, удобрений и с целью извлечения редких и рассеянных металлов. Так, рассматривается возможность извлечения урана из сбросных вод опреснителей (Sikabdar, 1972). Выделение урана предполагается производить сорбционным способом. Такое комплексное решение задачи опреснения воды с одновременным получением из нее ценных продуктов может сделать технологию опреснения высокоэффективной.

С развитием атомной энергетики появились возможности использования тепла атомного реактора для одновременного получения пресной воды, электрической энергии и переработки продуктов рассола, извлекаемого при опреснении.

При анализе современных методов опреснения морской воды основное внимание уделяется снижению стоимости процесса опреснения. Использование тепла ядерных энергетических установок для производства пресной воды из морской открывает перспективы значительного снижения стоимости опреснения (Колычев, 1965; Koske, 1976).

Получение тяжелой воды. Тяжелая вода ( $D_2O$ ), будучи замедлителем нейтронов, принадлежит к важнейшим материалам ядерной энергетики. Для заполнения одного крупного промышленного ядерного реактора требуется 100—200 т тяжелой воды.

Мировые потребности в тяжелой воде быстро возрастают, главным образом вследствие ввода в действие атомных энергетических реакторов, использующих тяжелую воду в качестве замедлителя. Особенно интенсивно реакторы по производству тяжелой воды строит Канада, которая является одним из основных потребителей тяжелой воды в мире. На долю Канады приходится более 77% производства тяжелой воды в капиталистических странах (Levin, Alfredson, 1972). Мировая потребность в тяжелой воде может составить 70 тыс. т в 1985 г. ( $D_2O$  from synthesis Gas looks promising, 1968). Методы получения тяжелой воды хорошо известны и достаточно подробно описаны (Villani, 1974).

Определению концентрации дейтерия в природной воде было посвящено много исследований (Шатенштейн и др., 1957). Анализ многочисленных литературных данных позволяет сделать вывод о том, что наиболее стабильный изотопный состав имеют воды Мирового океана:  $0,0154 \pm 0,0002$  ат. %  $^2H$  и  $0,1991 \pm 0,0003$  ат. %  $^{18}O$ .

Мировой океан содержит около 270 000 млрд. т  $D_2O$  (Михайлов, 1969) и является весьма перспективным сырьевым источником для производства тяжелой воды.

15.3. ИЗВЛЕЧЕНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ

**Методы.** По числу химических элементов группа микроэлементов в морской воде самая большая, но по их концентрации она характеризуется наименьшими величинами. Суммарное содержание микроэлементов составляет лишь 0,002% от общего содержания солей в морской воде, или около 700 т/км³. Однако следует учесть, что эта группа содержит ряд чрезвычайно ценных элементов (благородные металлы, редкие и рассеянные элементы), добыча которых из ископаемого сырья связана со значительными затратами. Для получения многих ценных элементов сейчас используются бедные, труднообогатимые руды, запасы которых быстро истощаются.

Огромное преимущество морских вод как нового источника добычи минеральных веществ состоит в его практической неисчерпаемости. Так, запасы золота в водах Мирового океана оцениваются в 6 млн. т, серебра — 500 млн. т, урана — 5 млрд. т (см. табл. 10.1).

Представление об экономической ценности океанской воды как источника для извлечения микроэлементов дает табл. 15.1. Общая стоимость металлов, содержащихся в 1 км³ океанской воды, около 125 млн. долл., что составляет 10—12% стоимости всех элементов, заключенных в 1 км³ океанской воды. В табл. 15.1 не приведены 12 элементов (Cu, Ni, Co, Cd, Zn, Sb, Nb, W, Hg, Sn, V, Ge), так как их вклад в общую сумму рассмотренных металлов менее 0,01%.

Следует отметить, что промышленный способ извлечения ценных микроэлементов из морской воды до настоящего времени не создан. Однако, учитывая быстрое истощение доступных ископаемых запасов многих металлов наряду со все возрастающей потребностью в них, становится понятным огромное значение исследований, проводимых в данном направлении.

Специфика будущего промышленного процесса извлечения микроэлементов состоит в необходимости перерабатывать огромные количества морской воды ввиду малых концентраций извлекаемых элементов. Это обуславливает следующие требования к методу извлечения:

- высокая селективность (необходимо, чтобы извлечение осуществлялось в присутствии значительного избытка солей, концентрация которых в 10⁶—10⁷ раз превышает содержание извлекаемого компонента);
- малая энергоемкость процесса, включая минимальные затраты энергии на перекачивание воды через аппаратуру;
- минимальный расход реагентов.

Таблица 15.1. Сравнительная стоимость металлов-микроэлементов (по ценам Мирового рынка на 1973 г.)

Элемент	Среднее содержание в 1 км³ океанской воды (S = 35‰) **, т	Оптовая цена **, долл./кг	Стоимость металла, содержащегося в 1 км³ океанской воды, тыс. долл.	Вклад в общую стоимость металлов-микроэлементов, %
Рубидий	200	(60)	120 млн.	96
Литий	150	28	4,8 »	3
Индий	20	15	300	0,24
Уран	3,4	13	111	0,08
Молибден	11	9,3	105	0,08
Селен	4,6	22	100	0,08
Серебро	240 кг	84	20	0,01
Золото	4,8 »	3160	15	0,01

\* Расчитано по данным А. П. Виноградова (1967) и Голдберга (Goldberg, 1966).  
\*\* Metals Week, 1971, № 6; № 10; № 15



Наиболее перспективным способом извлечения ценных микроэлементов из морской воды нам представляется сорбционный метод.

Процесс не требует специальных затрат энергии. Проблему перекачивания воды относительно сорбента возможно решить, используя естественные течения (в частности, приливно-отливные).

Возможность сорбционного извлечения из морской воды в последние годы интенсивно изучалась для ряда ценных металлов — урана, серебра, золота и лития, но наибольшее количество исследований посвящено урану. Прогнозные расчеты показывают, что потребность в уране со стороны бурно развивающейся атомной энергетики в самом ближайшем будущем не сможет быть удовлетворена за счет его ископаемых запасов. Необходимость принципиально нового богатого источника добычи урана обусловила интенсивные исследования в направлении разработки его извлечения из морской воды. При этом достигнуты определенные успехи, позволяющие надеяться на скорое практическое решение проблемы. Результаты этих исследований представляют интерес с точки зрения выявленных теоретических закономерностей и путей их практической реализации, поэтому мы сочли необходимым рассмотреть их подробно.

**Сорбционное извлечение урана.** Уран повсеместно распространен в гидросфере. Его концентрация в морской воде, найденная различными авторами, колеблется от 0,6 до 3,3 мкг/л. Данные последних лет свидетельствуют о том, что концентрация урана в океанской воде не подвержена значительным изменениям и по величине близка среднему значению, равному 3 мкг/л (Батурян, 1975).

По данным многих исследователей, уран в морской воде находится преимущественно в ионорастворимой форме комплексного уранилтрикарбонатного аниона  $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ .

Впервые вопрос об использовании природных вод в качестве нового богатейшего источника урана был поставлен советскими учеными на II Международной конференции по мирному использованию атомной энергии в 1958 г. (Ласкорин и др., 1959). Там же в качестве метода извлечения была предложена сорбция на ионообменных смолах отечественных марок. Вскоре после этого на советском научно-исследовательском судне «Михаил Ломоносов» в Атлантическом океане были проведены опыты по сорбционному извлечению урана из океанской воды (Даваиков и др., 1962).

Возможность извлечения урана из морской воды сорбционным методом была изучена рядом зарубежных ученых (Bauer, Fidler, 1960; Davies et al., 1964; Kennedy, 1965; Keen, 1967).

В исследованиях, проведенных в Институте океанологии АН СССР в конце 1960-х — начале 1970-х годов, основное внимание уделялось сорбции урана на ионитах. Преимущество использования ионитов (зерна, ткани, волокна) для извлечения урана из морской воды по сравнению с неорганическими сорбентами заключается в их значительно более высокой химической и механической стойкости, что имеет чрезвычайно большое значение при необходимости перерабатывать огромные объемы воды.

С целью выявления сорбционной способности ионитов различного химического строения по отношению к урану были проведены исследования в условиях модельного раствора морской воды (Шовиков, Крылов, 1973). Сопоставление сорбционной способности ионитов с их химическим строением позволяло сделать вывод о том, что сорбция урана обусловлена присутствием в ионитах комплексообразующих кислородсодержащих функциональных групп ( $-PO_3H_2$ ,  $-C_4H_4OH$  и др.). Иониты, имеющие в своей структуре подобные группы, обладают повышенным сорбционным сродством к урану и могут быть рекомендованы в качестве перспективных для его извлечения из морской воды.



Эффективность процесса извлечения урана из морской воды во многом определяется стадией десорбции. Исследования показали, что в качестве наилучших десорбирующих растворов для урана могут быть использованы 5—10%-ные растворы  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  (Новиков и др., 1975).

На основании результатов наших лабораторных исследований была создана опытная сорбционная установка небольшого масштаба для извлечения урана из морской воды. Технологическая схема извлечения, положенная в основу работы установки, приведена на рис. 15.2. Установка прошла успешные испытания на базе Кислогубской приливной электростанции. При

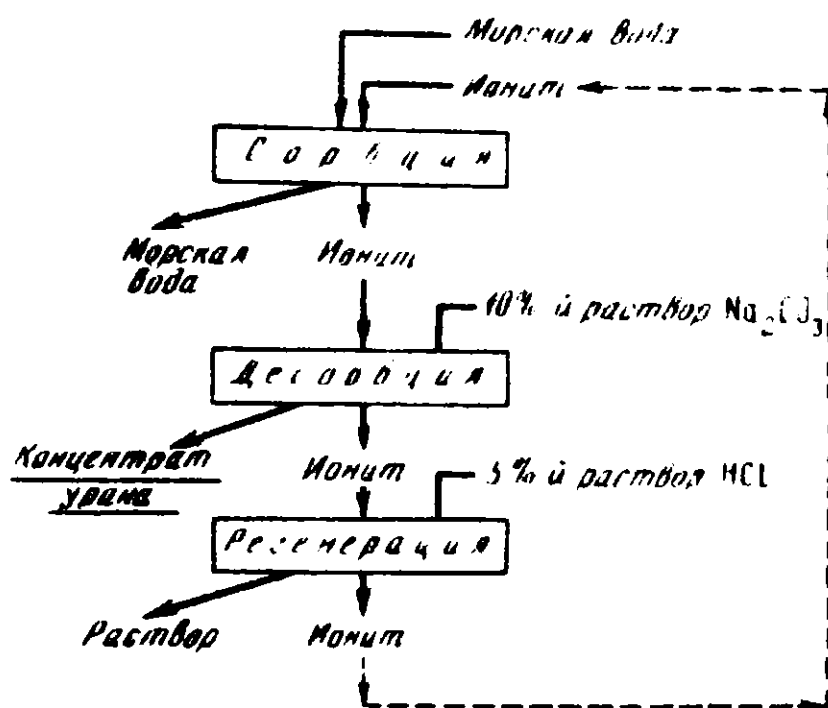


Рис. 15.2. Принципиальная схема сорбционного извлечения урана из морской воды

этом использовался поток морской воды, проходящей через водовод электростанции (Бернштейн и др., 1972). Опытная эксплуатация данной установки показала принципиальную возможность и перспективность использования ионообменных смол для извлечения урана из морской воды. Наряду со значительной сорбционной способностью ионитов по отношению к урану, их потери при длительной эксплуатации в условиях морской воды были незначительны. Также не отмечено химическое и биологическое отравление ионообменных смол.

В результате проведенных работ нами с использованием ионита АИ-2Ф в 1973 г. был получен из океанской воды препарат урана (150 мг  $\text{U}_3\text{O}_8$ ). Изотопный анализ<sup>2</sup> показал, что содержание  $^{235}\text{U}$  в морском концентрате не отличается от его содержания в природном (рудном) уране и составляет 0,71%. Одновременно с ураном на ионите наблюдалось концентрирование некоторых других микроэлементов ( $\text{Al} > \text{Sr} > \text{Pb} > \text{Fe} > \text{Ti} > \text{Mn}$ ) (Новиков и др., 1972).

Таким образом, большая часть исследований, проводимых во многих странах мира и направленных на создание рентабельных методов извлечения урана из морской воды, носит поисковый характер. Ряд сорбционных методов находится в стадии доработки и испытаний в реальных условиях с целью оценки их конкурентоспособности с методами извлечения урана из бедных руд (Новиков, Мясоедов, 1974).

**Проблема извлечения золота из морской воды.** Проблема извлечения золота из морской воды привлекает интерес ученых на протяжении последних ста лет.

В 1866 г. один из членов Французской академии наук обнаружил присутствие золота в морской воде. В 1886 г. было сообщено, что содержание золота в водах Ла-Манша составляет 65 мкг/л, что оказалось преувеличенным (цит. по: Мери, 1969).

<sup>2</sup> Изотопный анализ выполнен в Институте атомной энергии им. И. В. Курчатова.

В 1927 г. немецкое научно-исследовательское судно во главе с Ф. Хабером проводило поиск районов океана с высокими концентрациями золота. Однако было установлено, что концентрация золота редко превышает 0,001 мг/л. Самое высокое содержание золота было отмечено в Южной Атлантике, оно составило 0,944 мг/л (Haber, 1927).

Впоследствии концентрация растворенного в морской воде золота определялась многими исследователями. Полученные данные часто отличались более чем на три порядка, в связи с чем вопрос о среднем содержании золота в морской воде до последнего времени остается спорным. Вызывает также сомнение сопоставимость имеющихся в литературе данных ввиду применения различных и часто недостаточно совершенных методик количественного определения золота.

С 1912 г. начали предлагаться методы извлечения золота из морской воды (Baueg, Nagel, 1912; Baudin, 1916; Stoces, 1925; Cernik, 1926; Bardt, 1927). В основу этих методов с самого начала были положены процессы сорбции на различных материалах: алюмосиликатах, коксе, древесном угле, торфе, древесной муке, сульфитной целлюлозе, стеклянном порошке, сульфиде свинца, коллоидной сере, гуминовых соединениях и на некоторых других веществах.

Испытание природных и неорганических материалов в качестве поглотителей золота не дало желаемых результатов. Большинство испытанных сорбентов не обладало достаточной устойчивостью в морской воде. Несмотря на относительную дешевизну и доступность этих сорбентов, их емкость по золоту оказалась низкой. Например, в 1942 г. французский ученый Е. Баур предложил способ добычи золота из морской воды, основанный на использовании опилок (цит. по: Михайлов, 1969). По его расчетам, для извлечения из моря 9100 кг золота в год стоимостью 32 млн. франков потребуется 17,3 тыс. т древесных опилок. Необходимо было построить желоб площадью 1 км<sup>2</sup> и прокачивать через него 7,2 млн. км<sup>3</sup> воды в сутки. Затраты на это гигантское сооружение из кирпича и цемента составили бы не менее 20 млн. франков. При этом количество извлекаемого золота было бы незначительным: 0,5 г на 1 т поглотителя. Способ оказался неэффективным и практического применения не нашел.

С середины 1950-х годов в СССР проведен ряд исследований, направленных на выяснение возможности извлечения золота из морской воды с использованием ионообменных смол, которые имеют определенные преимущества перед неорганическими и природными сорбентами. При этом были получены обнадеживающие результаты. Так, пропуская 500 л морской воды через колонку, заполненную ионообменной смолой, удалось извлечь около 1 мг золота (Даванков, Лауфер, 1956). В настоящее время благодаря успехам в области синтеза ионообменных смол созданы высокоэффективные органические сорбенты, извлекающие золото из растворов с низкой его концентрацией. Применение подобных высокоселективных ионитов в будущем может способствовать успешному решению проблемы извлечения золота из морской воды.

В 1970 г. советскими учеными на ИИС «Михаил Ломоносов» исследовано содержание золота в тропической зоне Атлантического океана (Рябинин и др., 1974). При этом двумя методами (атомно-абсорбционным и нейтронно-активационным) были получены сопоставимые для одних и тех же проб воды значения, что указывало на их достоверность. Было найдено, что концентрация золота в 89 пробах колебалась в очень больших пределах, от 0,004 до 3,4 мг/л. В пробах, взятых на одной станции с различных глубин, содержание золота отличалось более чем на порядок. В 90% проб концентрация золота составляла 0,01—0,3 мг/л, а в 8% проб было обнаружено повышенное содержание золота (0,3—3,4 мг/л). Такой большой процент проб

с высоким содержанием золота заставляет считать эти данные неслучайными. В связи с этим напрашивается вывод, что и ранние работы, в которых отмечалась высокая концентрация золота в морской воде, видимо, нельзя считать абсолютно неверными.

Полученные в цитируемой выше работе данные свидетельствуют о крайне неравномерном распределении золота в морской воде и позволяют надеяться на то, что существуют районы Мирового океана с аномально высокими концентрациями растворенного в морской воде золота. Выяснение границ этих районов, а также причин, порождающих неравномерность распределения, может вновь остро поставить вопрос об извлечении золота из морской воды.

Действительно, если при концентрации урана в морской воде 3 мкг/л уже сейчас становится реальным его извлечение, то при сопоставимой концентрации золота и наличии эффективного сорбента процесс его добычи из морской воды должен быть еще более экономически оправданным, так как цена на золото в настоящее время почти в 100 раз превышает цену на уран. Вместе с тем быстрое сокращение запасов золота на суше будет все в большей степени стимулировать интерес к «морскому» золоту.

## ХИМИЧЕСКОЕ ЗАГРЯЗНЕНИЕ ОКЕАНА И МЕТОДЫ БОРЬБЫ С НИМ

Мировой океан играет огромную роль в существовании всего живого на Земле, регулируя жизненно важные процессы на ней. Около половины кислорода, необходимого для жизни на нашей планете, дает океан, а его тепловая энергия является важным фактором формирования климата. Все формы существования жидкой, твердой и газообразной воды на суше, в атмосфере и в живых организмах есть не что иное, как океанская вода на различных этапах глобального влагооборота. Кроме того, океан представляет собой огромную кладовую пищевых ресурсов и ценных полезных ископаемых.

Разработка природных ресурсов океана, в том числе и нефти, давала и дает немало жизненных благ людям, но попутно приносит и определенный ущерб окружающей среде: загрязняются моря и океаны, нарушается естественный круговорот веществ и энергии в природе. Загрязнение Мирового океана оказывает влияние на физические, химические и биологические процессы, протекающие в нем и на границах между океаном, атмосферой и сушей.

Под «загрязнением» океана понимается введение человеком непосредственно или косвенно веществ или энергии в морскую среду (включая эстуарии), приводящее к вредным последствиям: нанесению ущерба живым ресурсам, вреда здоровью человека, ущерба его деятельности в море, включая рыболовство, ухудшению качества морской среды и сужению возможностей морской среды как оздоровительного фактора (Симонов, 1977).

Наиболее распространенными и опасными загрязняющими веществами в настоящее время являются нефть и продукты ее переработки, некоторые тяжелые металлы, хлор- и фосфорорганические соединения. Познавание природы разнообразных загрязняющих веществ, поступающих в моря и океаны, выявление их источников, изучение распространения, их трансформации, глубинного проникновения и процесса седиментации, исследование влияния загрязнений на процессы, протекающие в океане, крайне необходимы для принятия эффективных мер и разработки научно обоснованных методов и средств борьбы с загрязнением Мирового океана.

Сущность научных аспектов проблемы охраны морских вод от загрязнения заключается в необходимости разработки обоснованных рекомендаций по регламентации (или полному запрещению) сброса отходов, согласно которым процессы естественной утилизации вредных веществ должны постоянно превалировать над загрязнением и приводить к устранению нарушений и нежелательных сдвигов в экологических системах. Это определение охватывает ряд проблем, среди которых можно выделить следующие наиболее важные: 1) систематическая оценка состояния загрязнения морских вод и его влияния на естественные физико-химические и гидробиологические условия; 2) изучение путей и параметров распространения и утилизации загрязняющих веществ; 3) разработка методов и средств предотвращения и удаления загрязнений; 4) разработка рекомендаций по оптимальному режиму сбросов в конкретных районах морей и океанов и прогноз динамики ва-

грязнений морских вод на ближайшую и отдаленную перспективу по заданным величинам сброса отходов и известным гидрометеорологическим, гидрохимическим и гидробиологическим условиям (Симонов, 1974).

В настоящее время наиболее опасные загрязняющие вещества (нефть и нефтепродукты, соединения тяжелых металлов — ртути и свинца, ядохимикаты) равновероятно встречаются как в морях средиземного типа, так и в открытых морях и даже в отдельных районах океанов. Поля загрязнений, как правило, формирующиеся у берегов, распространяются далеко за пределы прибрежных районов, охватывая многие моря, и они устойчивы во времени и пространстве. Загрязнение Мирового океана нефтью и нефтепродуктами в настоящее время приобретает почти глобальный характер.

## 16.1. ХИМИЧЕСКОЕ ЗАГРЯЗНЕНИЕ ОКЕАНА

### 16.1.1. Нефть и нефтепродукты

Количество нефти и нефтепродуктов, поступающих в Мировой океан, по данным различных исследователей, оценивается величинами от 2 до 10 млн. *т/год*. Принято считать, что ежегодно поступает в моря и океаны около 6 млн. *т* нефти (с учетом естественных выходов) и продуктов ее переработки (Симонов, 1977). Это составляет примерно 0,23% от годовой мировой добычи нефти. Насколько высоко это поступление, говорит тот факт, что в течение всей второй мировой войны в результате потопления и повреждения танкеров в океаны поступило около 4 млн. *т* нефти.

Источники и пути поступления нефтяных углеводородов в Мировой океан распределены следующим образом (в % от общего поступления):

Сбросы с судов в море, включая сбросы промывочных, балластных вод	23
с судов в портах, в припортовых акваториях, включая потери при переливе нефти в танкеры и из танкеров	17
с берега, включая промышленные отходы и сточные воды	11
Поступление с ливневыми стоками из городов	5
при катастрофах судов	5
при бурении на шельфе	1
с речными водами	23
из атмосферы	10

Загрязнение морей и океанов нефтью происходит главным образом в результате слива за борт танкерами и судами нефтесодержащих (балластных и промывочных) вод. Именно на основных трассах нефтеперевозок в океанах наблюдаются поля загрязнений (рис. 16.1). Нет оснований предполагать, что этот источник загрязнения океанских вод станет меньше, так как объем перевозок морскими нефтеналивными судами ежегодно возрастает. При перевозках нефти в морях и океанах, а также в портах теряется около 2 млн. *т/год*, что составляет 40% всего сброса нефти. Если существующий технический уровень методов и средств предотвращения загрязнения моря сохранится, то можно ожидать, что только слив нефтепродуктов с судов до конца века достигнет 6 млн. *т/год*.

Значительным источником загрязнения является вынос реками в моря и океаны промышленных и бытовых отходов, также содержащих нефтепродукты (1,6 млн. *т/год*, или 28% всего сброса нефти).

Через атмосферу в океан поступает 0,6 млн. *т* нефтяных углеводородов (около 10%) и примерно столько же — из приморских городов и промышленных предприятий.

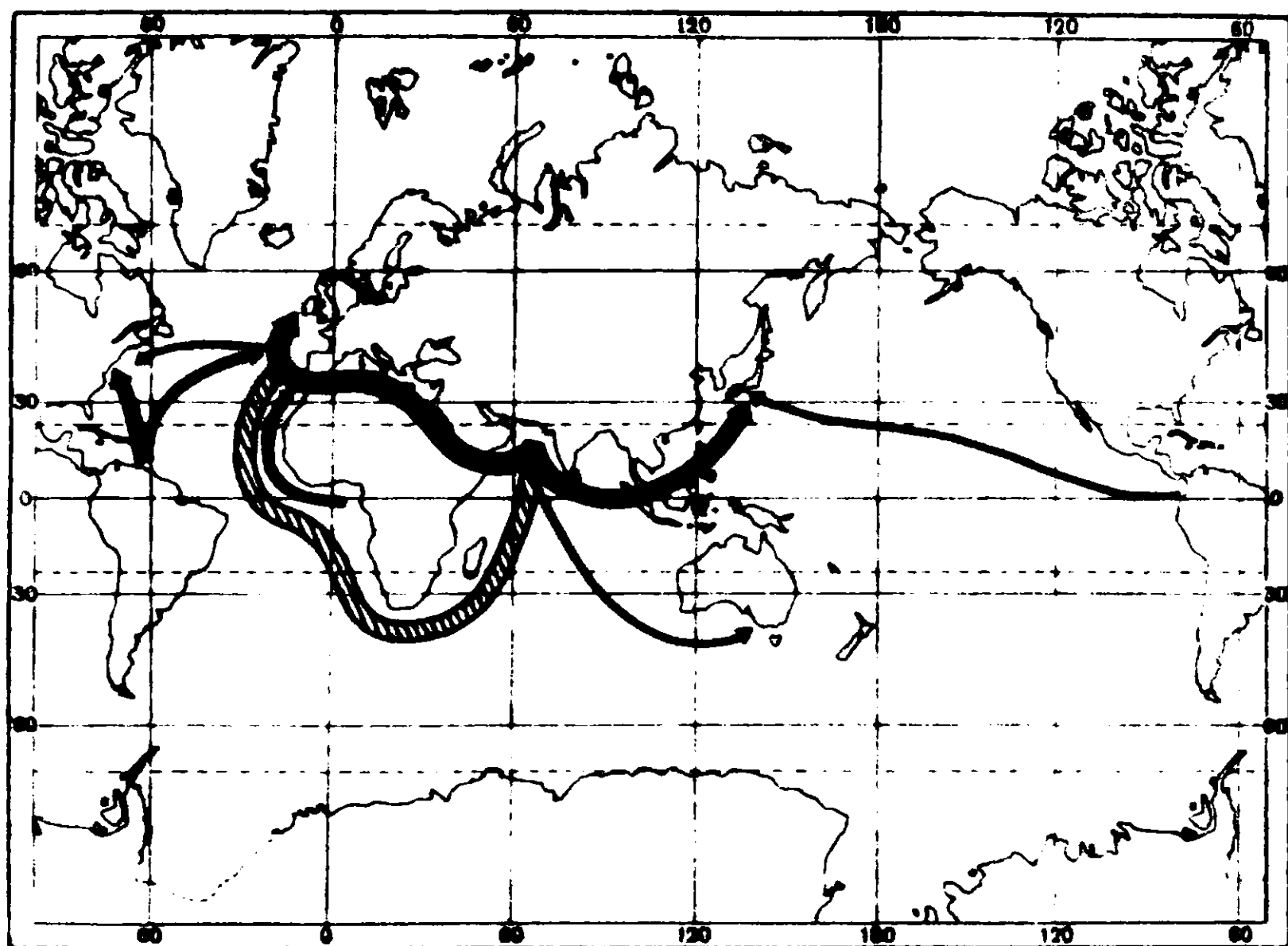


Рис. 16.1. Карта-схема основных транспортировок нефти морским путем

Ширина стрелок пропорциональна тоннажу перевозок. Штриховой даны перевозки в период с 1967 по 1976 г.

Существенно увеличилось загрязнение Мирового океана в связи со стремительным развитием добычи нефти на континентальном шельфе. Если в 1970 г. на шельфе добывалось 440 млн. *т* нефти, т. е.  $\frac{1}{6}$  от общего объема добычи нефти, то в 1980 г. предполагается добывать 1300 млн. *т*, т. е.  $\frac{1}{3}$  от объема мировой добычи (Нестерова, 1978). Потери при разработке нефти на шельфе уже в настоящее время составляют 0,1 млн. *т/год*. При освоении подводных месторождений имеют место не только утечки нефти, но и довольно большие разливы. Достаточно вспомнить аварии на промыслах в районе Санта-Барбара (1969 г.) и в Северном море (1977 г.), когда тысячи тонн нефти поступили в морскую воду. Именно аварии на морских нефтепромыслах и танкерах являются наиболее опасными, наиболее губительно влияющими на экологические системы отдельных районов Мирового океана. Определено, что 20—30% от общего числа загрязнений морской среды приходится на нефтяные разливы. Только в 1971 г. в территориальных водах США произошло 7728 разливов, при этом вылилось 19 тыс. *т* нефти. В 1972 г. количество разливов возросло до 8765 с суммарным разливом нефти 61 тыс. *т*, при этом 45% случаев приходилось на Мексиканский залив.

Сырая нефть составляет около 80% всей разлитой в океанах нефти, так как она является основным грузом, перевозимым нефтеналивными судами морским путем.

Нефть, попадая в море, претерпевает физические, химические и биохимические превращения. Летучие компоненты, составляющие от 20 до 50% состава сырых нефтей, испаряются вначале весьма интенсивно, а затем медленно в течение всего периода пребывания в воде. При этом сырые нефти могут отдавать в атмосферу до 50% своих компонентов, дизельное топливо —

до 75%, а тяжелые нефтепродукты теряют менее 10% (McAuliffe, 1973). Ускоряют этот процесс сильные ветры, волнение и повышенная температура. Требуется менее 12 час, чтобы улетучилось 25% легких фракций нефтей; при температуре выше 15° С все углеводороды до  $C_{16}$  испаряются за 10 дней (Kinney et al., 1969; Kreyder, 1971). Через несколько дней количество оставшейся нефти соответствует количеству содержащихся в ней компонентов, которые имеют температуру кипения выше 370° С. Так, легкие сырые нефти за несколько дней могут испариться на 66%, а более тяжелые — на 20—40% (Frieds et al., 1972).

Весьма эффективно за счет испарения идет удаление бензиновых и керосиновых фракций, дизельного топлива и других более низкомолекулярных соединений нефти. Однако нельзя считать вынос легких фракций нефтей за самоочищение морской среды, как это иногда представляется. Данный процесс является перераспределением загрязнителя между водной средой и воздушной, и значительная часть этих загрязнений вновь возвращается в морскую среду, выпадая вместе с атмосферными осадками или растворяясь в поверхностной пленке воды.

В морской воде растворяется заметное количество разлитой нефти — до 5% и более. Благодаря особенностям химической структуры большей растворимостью в воде обладают ароматические углеводороды (Morris, 1976).

В результате самопроизвольного растекания, действия волн и ветра нефть образует на поверхности воды пленки. При скоплении больших количеств нефти на ограниченной поверхности она, смешиваясь с водой, образует эмульсии двух типов: прямые «масло в воде» и обратные «вода в масле». Образование прямых эмульсий особенно характерно для нефтей, содержащих большое количество поверхностно-активных веществ. Тяжелые нефти чаще всего образуют обратные эмульсии из-за повышенного содержания в них высокомолекулярных соединений (смол, асфальтенов и др.), являющихся стабилизаторами эмульсий именно этого типа. Такие высоковязкие структурированные образования («шоколадный мусс», «смоляные шарики») могут длительное время сохраняться на поверхности моря, переноситься течениями, выбрасываться на берег и оседать на дно. Некоторые морские организмы используют их в качестве поплавков.

Увеличение плотности нефти за счет потери легких фракций в процессах испарения и растворения, а также сорбции фитопланктона и минеральной взвеси на нефтяных глобулах приводит к погружению их в глубинные слои океана и оседанию, особенно в прибрежных зонах.

Смоляные комочки весьма распространены. Они образуются как непосредственно в море, так и в танках нефтеналивных судов при эксплуатационно-технологических процессах — очистке и балластировке. При проведении экспериментальных очисток танков нефтеналивных судов наблюдалось скопление смоляных шариков на днище танков и в тех случаях, когда в них перевозили нефть и нефтепродукты с повышенным содержанием высокомолекулярных углеводородов, механических примесей, в том числе продуктов карбонизации — карбенов и карбондов, проводили многократные подогревы груза перед откачкой и длительное время не зачищали танки. Вместе с промывочными балластными водами такие смоляные комочки могут быть выброшены с судов в океан. Последующее их разрушение и разложение протекают в течение нескольких лет (Нестерова, 1968; Нестерова, Кочкин, 1975).

Все описанные выше явления, происходящие с нефтью при разливе в море (испарение, растворение, диспергирование, образование эмульсий и смоляных комочков), видоизменяют первоначальный нефтепродукт, перераспределяют его, но не приводят к его разложению. Химическое и микробиологическое окисление нефтяных углеводородов до конечных продуктов сокращает загрязнение моря нефтью. На окисление этих соединений влияет тем-



пература, присутствие в нефти некоторых микроэлементов (ванадий и др.), выполняющих роль катализаторов, и солнечный свет, главным образом ультрафиолетовая часть спектра. Воздействие световой энергии сказывается главным образом на пленочной нефти. Соединения, образующиеся в процессе разложения углеводородов, часто обладают большей растворимостью по сравнению с исходными веществами, а некоторые из них бывают более токсичными. Некоторые нефти при определенных условиях в процессе окисления образуют непрозрачные полимеры, что может тормозить дальнейшее разложение (Frieds et al., 1972).

По-видимому, химическое окисление под воздействием солнечного света — процесс, достаточно интенсивный, однако скорость фотохимического разложения тонких нефтяных пленок на поверхности моря значительно меньше, чем биологического разложения.

В морской воде обнаружено более 200 видов бактерий и грибов, способных утилизировать самые разнообразные углеводороды. Естественно, они действуют избирательно на определенные соединения, и этот процесс протекает с различной интенсивностью. Именно скорость микробиологического разложения является весьма важным естественным фактором ликвидации последствий нефтяного разлива. На основании работ Дзюбана (1958) было определено, что бактериальное окисление может действовать на нефть значительно быстрее, чем обычное химическое окисление. Исследованиями О. Г. Миронова (1969, 1971) показано, что процесс естественного микробиологического воздействия на нефть замедлен, пока она не подвергнется интенсивному диспергированию и рассеиванию в толще воды. Поэтому наиболее существенным фактором, определяющим удаление с морской поверхности разлитой нефти, являются процессы эмульгирования и диспергирования, а не истинное растворение. Хотя диспергирование не приводит к разложению нефти, оно создает благоприятные условия, при которых нефть более подвержена разложению.

В природных условиях на скорость микробиологического разложения углеводородов влияет множество факторов. Так, низкая температура воды может сильно ограничивать скорость разложения нефти. Кроме того, бактерий, утилизирующих углеводороды, очень много в прибрежных водах, но их численность весьма ограничена в открытом океане. Малая численность микроорганизмов в океане также может неблагоприятно сказаться на интенсивности процесса микробиологического разложения нефтей.

Достоверных данных о содержании нефти и нефтепродуктов в различных регионах океана очень мало, что объясняется главным образом аналитическими трудностями<sup>1</sup>.

Отсутствие единой методики определения нефтяных углеводородов не дает возможности сопоставлять результаты различных исследований и делать однозначные выводы об изменении загрязненности того или иного района Мирового океана.

Атлантический океан весьма загрязнен нефтью и нефтепродуктами (Симонов и др., 1974; Heyerdahl, 1971). Наибольшие концентрации углеводородов зафиксированы в местах сброса в прибрежных зонах Европы и Северной Америки и в обширном северном субтропическом антициклоническом круговороте, где аккумулируются загрязнения, приносимые Гольфстримом и Североатлантическим течением. Исследованиями Государственного океанографического Института (ГОИН) показано, что перенос нефти и нефтепродуктов

<sup>1</sup> Современные методы определения нефти и нефтепродуктов в морских водах см.: Руководство по методам анализа морских вод. Под ред. С. Г. Орадовского. Л.: Гидрометеоиздат, 1977; М. П. Несторова, А. И. Немировская. Определение нефтепродуктов в морской воде. В кн.: Методы гидрохимических исследований океана. М.: Наука, 1978. — Прил. ред.

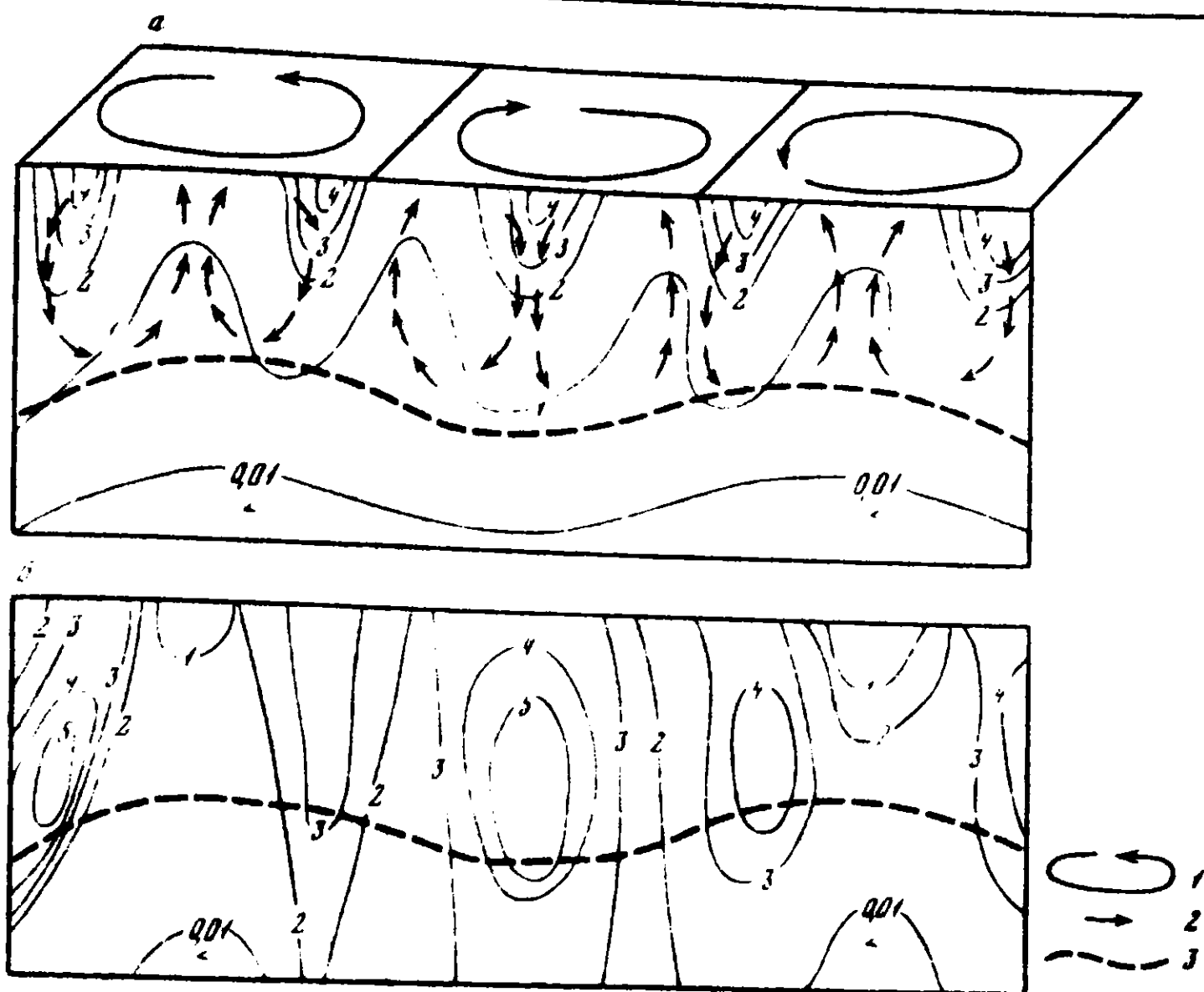


Рис. 16.2. Схема распределения нефтепродуктов (в условных единицах) в зависимости от циркуляционных условий

а — в начальный момент; б — по истечении продолжительного времени после их поступления в море

в эмульгированном состоянии происходит в периферийных зонах основных циркуляционных систем (рис. 16.2). На востоке Саргассова моря и, по-видимому, в Норвежском и Баренцевом морях происходит аккумуляция загрязнений.

Пространственное распределение нефтепродуктов и нефти в растворенном и эмульгированном состоянии в поверхностных водах Атлантического океана весьма наглядно, как это видно на табл. 16.1. Наибольшие концентрации углеводородов зафиксированы в Саргассовом, Северном и Средиземном морях, несколько ниже их содержание в Карибском и Балтийском морях и значительно ниже в открытом океане.

Вертикальное распределение нефтепродуктов также весьма разнообразно и обусловлено гидродинамическими факторами и составом загрязнений (Симонов и др., 1974).

Широко распространены в толще воды и на ее поверхности смоляные комочки: их содержали от 60 до 100% проб, отобранных в различных районах океана. Наибольшая их концентрация приурочена к основным трассам нефтеперевозок и к районам нефтедобычи. Западная часть Саргассова моря, особенно около Бермудских островов, интенсивно загрязнена. Гольфстрим переносит смоляные шарики на север к Ньюфаундленду и затем на северо-восток с Северо-Атлантическим течением.

Некоторая часть нефти достигает дна и оказывается в составе донных осадков. Имеющиеся данные касаются только отдельных шельфовых участков и районов, подвергшихся загрязнению, которые, естественно, не могут в целом характеризовать процесс накопления загрязнений в донных осадках Атлантического океана. Наблюдается концентрация этих загрязнений от следов до слоев нефти в донных осадках в местах аварийных разливов.

Таблица 16.1. Содержание растворенных и эмульгированных углеводородов в водах Атлантического океана

Район	Концентрация, мг/л	Метод анализа <sup>а</sup>	Авторы
Атлантический океан			
северо-западная часть	1—50	ИК	Brown et al., 1973
	0,1—1,4	ФС	Levi, 1971
	0—1,8	ФС	Levi, 1971
северо-восточная часть	0—160	ИК	ИОАН <sup>б</sup> , 1976
	20—170	ФС	Петров и др., 1976
	0—60	ИК	ГОИН <sup>в</sup> , 1976, 1977
северные субтропики	0—140	ИК	То же
Моря			
Саргассово	13—239	ГХ	Wade, Quinn, 1975
Карибское	12—52	ГХ	Hill, Calder, 1974
Северное	0—280	ИК	ГОИН, 1976, 1977
	2—7	ГХ	Harby et al., 1975
	60—350	ИК	ИОАН, 1976
	30—50	ФС	Петров и др., 1976
Балтийское	50—90	ИК	Carlberg, Skasstedt, 1970
	0—181	ИК	ИОАН, 1977
	113—131	ФС	Петров и др., 1976
Средиземное	0—950	ИК	ИОАН, 1976

<sup>а</sup> ИК — инфракрасная спектрофотометрия; ГХ — газохроматографический метод; ФС — флуоресцентный метод. <sup>б</sup> Фонд Института океанологии АН СССР. <sup>в</sup> Фонд Государственного океанографического института.

Как показали исследования, **поверхностный микрослой** воды является сильным концентратом углеводородов, детергентов и хлорированных углеводородов. Как правило, их содержание на один-два порядка выше, чем в подповерхностном слое (табл. 16.2).

Диапазон изменений концентраций углеводородов в поверхностном микрослое составляет от десятых долей до 16,0 мг/л при средних значениях около 1 мг/л. Сильное концентрирование этих веществ объясняется физико-химическими свойствами нефти и прежде всего несколько меньшей ее плотностью по сравнению с плотностью воды, сорбцией углеводородов на минеральных и органических частичках.

С удалением от берегов и от основных путей танкерных перевозок, где расположены основные источники загрязнения морской воды, происходит снижение концентраций нефтяных углеводородов в поверхностном микрослое. Это может быть проиллюстрировано на примере их распределения в районе шельфа северо-западной Африки. На фоне незначительных локальных изменений четко прослеживается уменьшение концентраций углеводородов вдоль оси Канарского течения от 8—10 мг/л, где расположены основные источники загрязнения (пересечение судоходных трасс и сбросы с берега), до 3 мг/л и ниже. В подповерхностном слое концентрации углеводородов значительно ниже, но их повышенные значения в отдельных районах также указывают на близость расположения источников загрязнения. Уменьшение концентраций углеводородов в поверхностной пленке с удалением от берегов и шельфа прослеживается и в северо-восточной части Северной Атлантики (рис. 16.3): район Северо-Атлантического течения, прибрежная часть Исландии и Северное море.

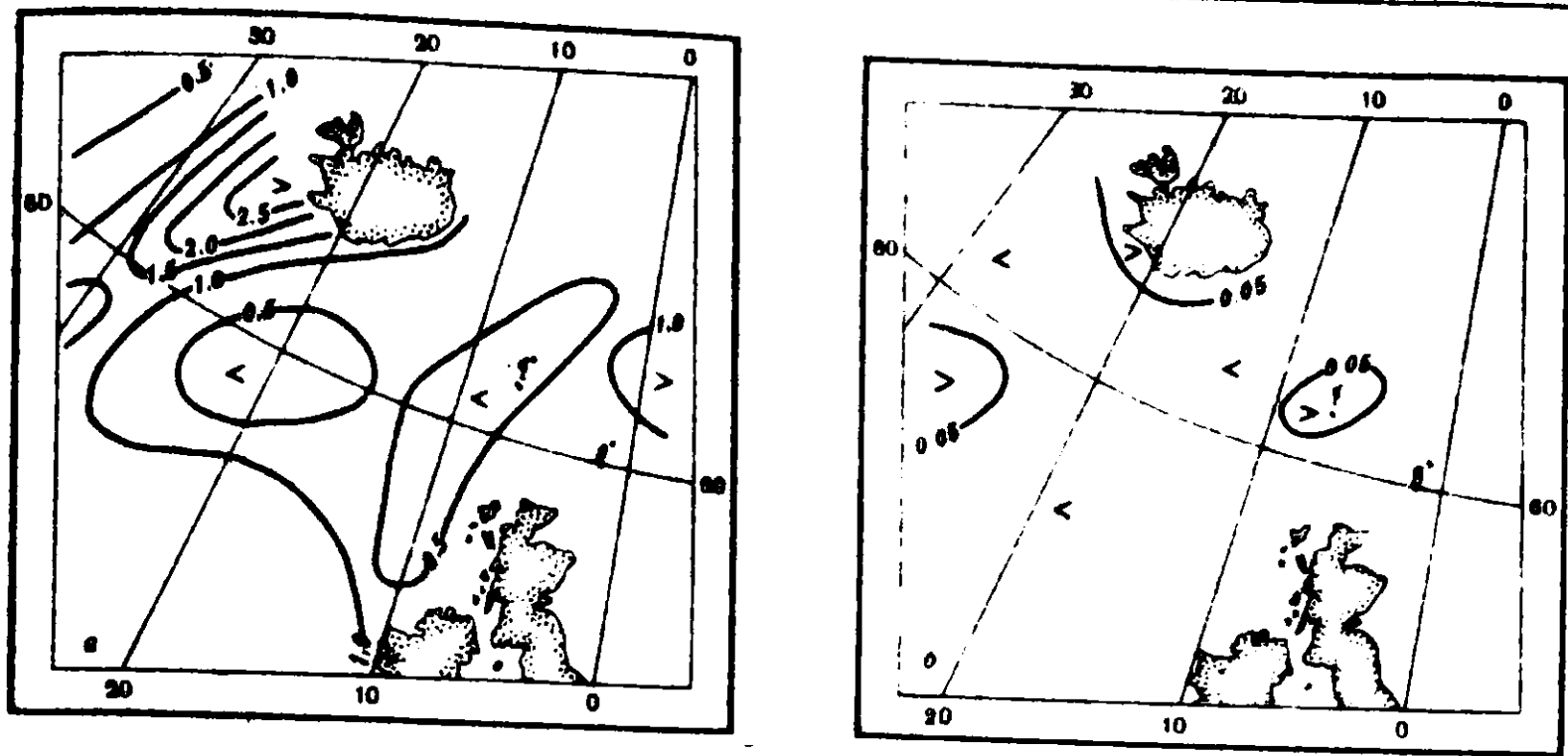


Рис. 16.3. Распределение нефтяных углеводородов (в мг/л) в северо-восточной части Атлантики в поверхностном микрослое (а) и в слое 0—1 м (б) зимой 1977 г.

В Северный Ледовитый океан нефтяные загрязнения поступают главным образом из Атлантического океана. Ориентировочно за год системой Северо-Атлантического течения переносится около 1 млн. т нефтяных углеводородов. Специфические физико-географические особенности способствуют большому накоплению нефтяных углеводородов в Северном Ледовитом океане по сравнению с другими океанами. Низкие температуры воды и воздуха тормозят естественные процессы химического, биохимического и микробиологического окисления углеводородов даже в летний период. Температурный фактор является определяющим в кинетике распада веществ: при 25° С нефть окисляется за 1—2 недели, при 5° С — за полгода, а при отрицательных температурах полярных вод этот процесс может продолжаться десятилетиями. Это может приводить при одинаковых темпах поступления углеводородов к загрязнению полярных вод, на несколько порядков большему, чем в умеренной и тропической зонах. По наблюдениям канадских ученых, в Арктике действительно имеются районы, где попавшая в результате аварийных разливов на берега нефть продолжает сохраняться там в неизменном виде десятки лет.

Нефть и нефтепродукты представляют существенную угрозу для морских арктических организмов. В арктических морях биологическая активность ограничена несколькими неделями, поэтому рост и воспроизводство животного мира длится дольше, чем в более низких широтах. Вследствие этого при

Таблица 16.2. Концентрация нефтяных углеводородов (в мг/л) в поверхностных слоях морской воды

Слой	Район		
	Португальское и Канарское течения	субтропики	северо-восточная часть Атлантики
Поверхностный микрослой	5,19 (0,6—16,0)	1,40 (0,2—2,4)	0,95 (0,1—2,9)
0—1 м	0,06 (0,0—0,28)	0,03 (0,0—0,24)	0,001 (0,0—0,06)

Примечание. Приводятся средние значения в слое, в скобках — диапазон значений в слое.

аварийных поступлений вредных веществ или хроническом загрязнении среды может произойти серьезное нарушение экологического равновесия, для восстановления которого потребуется длительное время. Следует добавить, что биологические сообщества, входящие в арктические экосистемы, не отличаются большим разнообразием, что делает их чрезвычайно неустойчивыми к внешним воздействиям. Поэтому такие экосистемы оказываются более чувствительными к загрязнениям, чем другие части биосферы, которые имеют взаимозаменяемость в разветвленных звеньях сообществ.

В высоких широтах льды обладают большой способностью адсорбировать углеводороды из воды (до 1/4 от всей массы нефти). Загрязненный лед поглощает на 30% больше солнечной радиации, чем чистый лед, что приводит к увеличению скорости таяния льда на 2 см в день. Это обстоятельство может существенно отразиться на тепловом балансе Арктики и Антарктики. Например, подсчитано, что разлив нефти объемом  $2,4 \times 10^6 \text{ м}^3$  (емкость современных супертанкеров) в море Бофорта может со временем привести к ликвидации в нем ледяного покрова.

Тихий океан также подвержен нефтяному загрязнению в результате антропогенного воздействия. Около 50% проб, отобранных на более чем 550 станциях научно-исследовательскими судами Института океанологии АН СССР в различных его районах (рис. 16.4), содержали углеводороды.

Весьма показательны данные, полученные при испытании датчика, созданного в Институте океанологии для дистанционного обнаружения нефтяной пленки на поверхности моря: при непрерывной записи в светлое и темное время суток на протяжении 3500 миль датчиком зафиксировано 315 миль, покрытых нефтяной пленкой на северо-западе Тихого океана.

Определение углеводородов в растворенном и эмульгированном состояниях в поверхностном слое тихоокеанской воды проводилось в рейсах НИС «Дмитрий Менделеев» (12—16-й рейсы) и «Витязь» (56- и 59-й рейсы). Результаты представлены в табл. 16.3.

Даже там, где в растворенном и эмульгированном состояниях углеводороды практически не были обнаружены, нефтяное загрязнение все же имеет место — буй многосуточных станций были покрыты смоляными комочками. Концентрации смоляных образований на отдельных станциях в северо-западной части Тихого океана колеблются в пределах 0,3—14, а на северо-востоке 0—2,9 мг/м<sup>2</sup>. При этом максимальные значения наблюдались в районе Куро-Сю. Естественно, нельзя на основании малого числа рассеянных точек измерений делать вывод о том, что западная часть Тихого океана загрязнена больше восточной, так как распределение смоляных шариков неоднородно, весьма изменчиво, а главное, еще мало изучено.

Индийский океан. Исследованиями Института океанологии нефтяная пленка в открытой части Индийского океана не была обнаружена. Только при выполнении программы экспериментального проекта МОК и ВМО по нефтяному мониторингу в 1976 г. на НИС «Академик Курчатов» нефтяные

Таблица 16.3. Содержание растворенных и эмульгированных углеводородов, определенных методом ИК-спектроскопии, в водах Тихого океана по данным экспедиций ИОАН (1977)

Район	Концентрация, мг/л	Район	Концентрация, мг/л
Северо-западная часть океана	0—2(х)	Тасманово море	0—2(х)
Юго-восточная часть океана	0—2(х)	Южно-Китайское море	0—95(х)
Юго-западная часть океана	0—36(х)	Японское море	0—3(х)

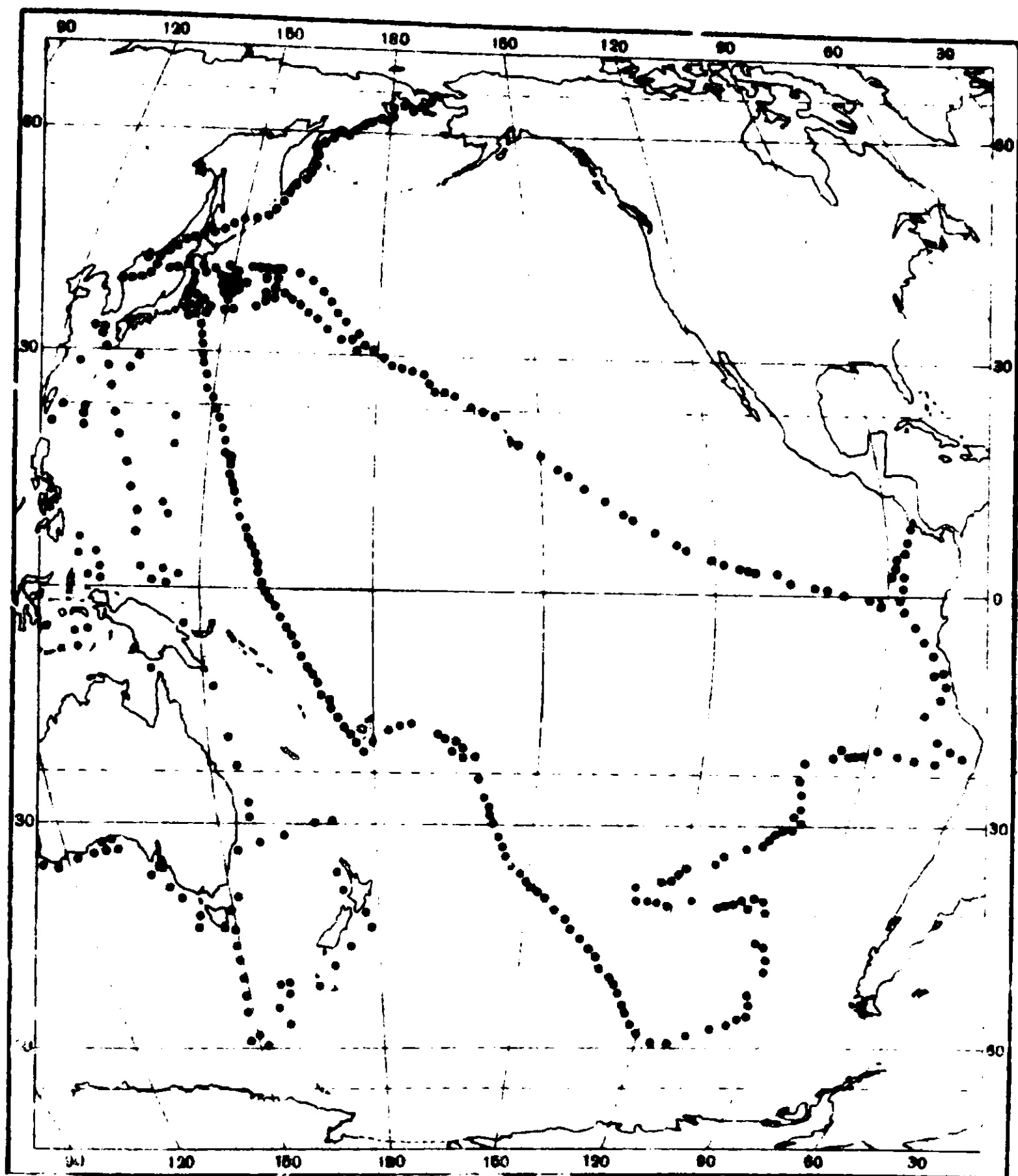


Рис. 16.4. Местоположение станций отбора проб воды на содержание углеводородов в поверхностном слое Тихого океана

пятна зафиксированы Н. А. Немировской в Красном море и в Персидском заливе. Результаты этих наблюдений даны в табл. 16.4. Наибольшее количество пятен обнаружено в Красном море. При этом в марте зафиксировано лишь одно пятно нефти, а в июне нефтяной пленкой были покрыты значительные площади. В июне по сравнению с мартом увеличилась и концентрация углеводородов в поверхностных водах (табл. 16.5). По-видимому, загрязнение вод в июне вызвано усилением интенсивности судоходства по Суэцкому каналу.

В западной части экваториальной зоны Индийского океана в поверхностных водах растворенные и эмульгированные углеводороды не обнаружены, но выловлены смоляные шарики. В 1976 г. были проведены исследования северо-западной части Индийского океана на ИИС «Академик Курчатов» (22-й рейс). Повышенное содержание углеводородов зафиксировано в районе порта

Таблица 16.4. Нефтяные пятна на поверхности Красного моря и Персидского залива

Дата наблю- дения	Время наб- людения	Широта	Долгота	Размер пя- тен, км²	Характеристика пятен
Красное море					
22.3.76	5.30	21°22'	38°08'	0,5	—
11.6.76	7.30	19°00'	39°16'	1,0	Желтоватого цвета
15.8.76	5.00	23°04'	36°53'	0,5	Отдельные пятна серого цвета
	15.00	25°14'	35°34'	0,3	Желтоватого цвета
	16.30	25°24'	35°28'	1,6	Желто-серого цвета
	17.00	25°29'	35°25'	0,2	—
	17.20	25°20'	35°22'	0,2	—
16.6.76	5.30	28°28'	33°00'	0,1	Нефтяные пятна, рас- пространяющиеся от бу- ровых вышек
	7.00	28°34'	33°03'	0,1	
	11.30	29°39'	32°33'	1,0	
Персидский залив					
31.5.76	18.00	29°02'	49°03'	0,1	Желтоватое пятно
1.6.76	15.00	25°15'	53°52'	0,3	—

Таблица 16.5. Содержание растворенных и эмульгированных углеводородов, определенных методом ИК-спектроскопии, в водах Индийского океана по данным экспедиций ИОАН (1977 г.)

Район	Концентра- ция, мкг/л	Район	Концентра- ция, мкг/л
Африканское побережье	0—450	Персидский и Оманский	0—4500
Широтный разрез 8° ю. ш.	0—430	заливы	
Меридиональный разрез 65—	0—2830	Аденский залив	360—1410
67° в. д. от 17° ю. ш.		Красное море	
до 23° с. ш.		в марте	0—350
		в июне	0—2260

Момбаса (480 мкг/л), что явно обусловлено антропогенным загрязнением. На меридиональном разрезе (по 65—67° в. д.) в целом наблюдается не совсем равномерное увеличение концентраций углеводородов к северу. В южной части разреза (район субтропической конвергенции) углеводороды в поверхностных водах не обнаружены. Отмечено нефтяное загрязнение побережья Индии в виде смоляных шариков (Dwivedi, Ragulekar, 1974). Все это, несомненно, свидетельствует о распространении нефтяного загрязнения в Индийском океане, даже в районах, удаленных от основных судоходных путей.

Значительное содержание углеводородов (около 1000 мкг/л) наблюдается в водах Оманского и Персидского заливов. Максимальная концентрация (4500 мкг/л) зафиксирована в районе порта Эль-Кувейт, причем в воде Оманского залива с глубиной количество углеводородов уменьшается незначительно.

Северная часть Аравийского моря — район интенсивного судоходства. Кроме того, это район, где сосредоточены наибольшие мировые запасы нефти и ведется их интенсивная разработка. Нефть здесь может попадать в морскую среду как в результате аварии при разработке месторождений, так и путем естественного просачивания сквозь толщу пород. Персидский залив относится



к районам, характеризующимся средней интенсивностью поступления нефти сквозь земную кору, т. е. примерно 480 л на 1000 кв. миль в день (Wilson et al., 1974). Таким образом, нефтяные месторождения в море также являются потенциальным источником загрязнения.

В водах Адениского залива было отмечено значительное количество углеводородов. Максимальные их концентрации (1420—1490 мкг/л) были зафиксированы в районах, прилегающих к Аравийскому полуострову, а в центральной части залива их содержание снижалось до 420 мкг/л. При приближении к африканскому побережью наблюдалось некоторое увеличение содержания углеводородов, при этом практически не происходило уменьшения концентрации углеводородов с глубиной.

Высокие концентрации углеводородов зафиксированы в районе порта Фриматл по пути к о. Ява и в районе порта Сингапур (1000 мкг/л) (Немировская и др., 1977).

### 16.1.2. Тяжелые металлы

К числу распространенных и весьма токсичных загрязняющих веществ относятся некоторые тяжелые металлы (ртуть, свинец, кадмий, цинк и др.). Применение их в различных производствах приводит к загрязнению сточных промышленных вод этими металлами. В морской воде всегда присутствуют тяжелые металлы в фоновых количествах, но только повышенное их содержание будет характеризовать загрязненность вод и антропогенное воздействие на них.

Распределение металлов в поверхностных водах океанов и морей варьирует в весьма широких диапазонах и обусловлено в основном терригенным стоком. Повышенное содержание тяжелых металлов обычно наблюдается в прибрежных районах, в зонах речного стока, в области городских и промышленных центров.

Как показали исследования последних лет (Симонов и др., 1974), наиболее высоко содержание тяжелых металлов в поверхностном микрослое. Существенное влияние на распределение тяжелых металлов, в какой бы форме они ни находились, оказывает динамика вод и изменение условий среды. Особенно характерна в этом отношении контактная зона смешения пресных и морских вод. Содержание тяжелых металлов в глубинных слоях обусловлено формой их существования и гидродинамическими факторами.

Из тяжелых металлов наиболее опасным загрязнителем океанских вод является ртуть. Около половины годового промышленного производства этого металла (9—10 тыс. т/год) различными путями попадает в океан. Установлено, что только через атмосферу в океан поступает около 3000 т ртути в год. Значительное количество ртути несут реки. Прибрежные воды Западной Европы, особенно Ла-Манша и Гибралтара, содержат ртуть больше фона и предельно допустимой концентрации (5 мкг/л). Особенно загрязнены ртутью поверхностные воды, что свидетельствует о постоянных источниках загрязнения. Ртуть, поступающая в морскую среду, адсорбируется на взвешях и оседает на дно. У берегов Ирландии, например, отмечено увеличение содержания ртути с глубиной и накопление ее в придонных слоях (Симонов, 1974). Характер пространственного распределения ртути целиком определяется гидродинамическими условиями.

Токсичное воздействие ртути и ее органических и неорганических соединений на морские организмы различно. Органические соединения ртути значительно токсичнее, чем неорганические (Патин, 1977). Накапливание органических соединений ртути в морских организмах, используемых в пищу человека, привело к необходимости запрета на ловлю и употребление рыбы из зон с высоким загрязнением ртутью.

Свинец также является весьма токсичным загрязнителем морских вод, куда он поступает в составе речного стока, а также через атмосферу. Установлено, что при сжигании угля и нефти в атмосферу поступает 3600 *т* свинца в год. Огромное количество его поступает в атмосферу при работе двигателей внутреннего сгорания вместе с выхлопными газами. Например, только в 1972 г. таким путем поступило в морскую среду 200 тыс. *т* свинца. Содержание свинца в поверхностных водах, и особенно в поверхностном микрослое, как правило, в 10—100 раз выше, чем в подповерхностном слое. Свинец устойчив в морской среде. Уровень токсичности его для морских животных составляет от 1 до 10  $\text{мг/кг}$  массы организма.

Токсичность свинца возрастает при совместном действии с ртутью и цинком. Токсическое воздействие вод, загрязненных тяжелыми металлами, сказывается особенно в шельфовой зоне, где наиболее широко ведется рыбный промысел.

### 16.1.3. Хлор- и фосфорорганические соединения

Пестициды из группы хлорированных углеводородов, при сравнительно небольшом по объему их использования, относятся к числу наиболее распространенных в морях и океанах загрязняющих веществ. Отличительной особенностью этих соединений является стойкость к воздействию различных факторов внешней среды (температуры, солнечного излучения и др.). Большинство из этих соединений нерастворимы в воде и легко растворимы в органических растворителях. Благодаря этим свойствам ДДТ (и его производные ДДЕ и ДДД) и полихлорбифенилы обнаружены во многих районах Мирового океана. Постоянное накопление в морях и океанах пестицидов представляет серьезную угрозу для морских организмов.

Установлено, что существует прямая связь между уровнем загрязнения воды пестицидами и их содержанием в жировых тканях морских рыб и животных (Goldberg, 1972). Концентрация пестицидов в животных тканях возрастает в последовательных звеньях биологической цепи и, таким образом, зависит от степени загрязненности морских вод.

ДДТ. Содержание его в морских организмах может превышать его концентрацию в воде на один-два порядка. К 1968 г. производство ДДТ достигло примерно 100 тыс. *т/год* (из них  $\frac{2}{3}$  в США), а в целом мировое производство за период с 1944 по 1970 г. составило около 2 млн. *т*. Годовое использование ДДТ в сельскохозяйственных целях по континентам примерно таково (тыс. *т*): Южная Америка 26,2; Центральная Америка 10,5; Азия 7,5; Африка 3,5. Ожидаемое использование представляется следующим образом (тыс. *т*): Южная и Центральная Америка 15,3; Африка 15,7; Азия 37,8.

Около 43 *т* ДДТ ежегодно используется в области здравоохранения, в основном для борьбы с малярией. Следует заметить, что ограничение на применение ДДТ в сельском хозяйстве введено только в СССР, США, Канаде, Швеции и Японии.

ДДТ, применяемый в качестве пестицида, и продукты его распада поступают в окружающую среду в основном при испарении. В почве или на поверхности ДДТ переходит в ДДЕ или в другие продукты распада под влиянием микробного или фотохимического разложения. Упругость насыщения паров ДДЕ в 8 раз выше, чем у ДДТ. Основным каналом поступления ДДТ и его производных в морскую среду в виде паров является атмосфера.

По расчетным оценкам специалистов США, в конце 60-х годов около 24 тыс. *т* ДДТ в год могло поступать в морскую среду из атмосферы с осадками (расчет проводился исходя из объема атмосферных осадков над океанами, равного  $3,0 \cdot 10^{20} \text{ см}^3/\text{год}$ , и концентрации ДДТ в осадках, равной  $8 \cdot 10^{-6} \text{ г/дм}^3$ ). Именно таким значительным поступлением ДДТ из атмосферы объясня-

ется факт его широкого распространения в морской среде: наличие ДДТ и его производных отмечается в открытых водах океана, особенно в поверхностно-северо-восточной части Северной Атлантики, суммарное содержание ДДТ, ДДЕ и ДДД в поверхностном микрослое воды достигало 0,09 мкг/л, а в подповерхностном слое — 0,005 мкг/л.

Накопление ДДТ и его производных в поверхностном микрослое воды объясняется, с одной стороны, их растворением в органических веществах, к числу которых относятся нефтяные углеводороды, в больших количествах накапливающиеся на поверхности воды, и, с другой стороны, большой их способностью сорбироваться на минеральных и органических частицах.

**Полихлорбифенилы.** Производство полихлорбифенилов (ПХБ) к 1970 г. только в США и Японии достигло 49,7 тыс. т, тогда как в 1961 г. оно составляло лишь 21,2 тыс. т. Однако уже в 1971 г. производство ПХБ резко сократилось в связи с ограничением его потребления в гидравлических смесях, в высокотемпературных системах, так как при этом происходит очень большая, а в ряде случаев — их полная потеря в окружающую среду. Основным каналом поступления ПХБ в океан, как и в случае с ДДТ, является атмосфера.

По данным американских специалистов, содержание ПХБ в поверхностных водах восточной части Саргассова моря в 1971 и 1972 гг. достигало в среднем 0,030 мкг/л. В 1973 г. в Саргассовом море были определены следующие концентрации ПХБ на различной глубине (в точке 32°25' с. ш. и 70°20' з. д.): 100 м 0,0008, 600 м 0,0005, 900 м 0,0019 и 5100 м 0,0004 мкг/л. Американские специалисты нашли, что содержание ПХБ в среднем в 20—30 раз выше содержания ДДТ. Предполагается, что если потери и пути переноса в океан ПХБ и ДДТ аналогичны, то ПХБ имеет сравнительно большую устойчивость, чем ДДТ.

Как и в воде, соотношение масс ПХБ и ДДТ в планктоне колеблется около 30, но затем, по мере продвижения по пищевым цепям, оно уменьшается в рыбах до 3. Это означает, что ДДТ и ПХБ, обладая сходным молекулярным строением, имеют различные пути биогенной миграции в морской среде.

Проблема хлорированных углеводородов, по-видимому, заключается в достоверной оценке их массы в атмосфере и в океанах, накопившейся за последние три десятилетия, в оценке времени их трансформации, в течение которого они могут активно воздействовать на живые организмы, и в определении зон наибольшего накопления их в донных отложениях.

#### 16.1.4. Детергенты

Детергентами обычно называют синтетические поверхностно-активные вещества (ПАВ), способные адсорбироваться на поверхности раздела фаз и понижать их поверхностную энергию. Молекулы этих веществ содержат полярные гидрофильные группы и гидрофобные углеводородные радикалы. Если их молекулы содержат несколько полярных групп, то они обладают значительной растворимостью в воде и относятся к группе неионогенных, т. е. не диссоциирующих в растворах, соединений. Вторая группа синтетических ПАВ — ионогенные, или диссоциирующие в водных растворах, соединения, которые по характеру образующихся ионов делятся на анионо- и катионоактивные. Благодаря их физико-химическим свойствам (эмульгирующим, смачивающим, стабилизирующим и т. д.) синтетические ПАВ широко применяются в различных областях промышленности, в сельском хозяйстве и в быту, особенно как моющие средства. Вместе со сточными водами синтетические ПАВ попадают в водотоки и водоемы, в морские и океанские воды. Содержание их повышено в поверхностном микрослое воды.

Наибольшие концентрации синтетических ПАВ отмечены в прибрежных зонах промышленно развитых стран. Значительные концентрации их были обнаружены в прибрежных водах Европы, Северной Америки и в Саргассовом море. Содержание ПАВ в зоне Гольфстрима снижается от берега в сторону открытого океана. Полосы загрязнения вытянуты перпендикулярно основному потоку, они распространяются от центра очага вместе с шельфовыми водами, а затем отклоняются к северо-востоку, влекомые водами Гольфстрима (Симонов и др., 1974).

В 1977 г. Государственным океанографическим институтом были проведены наблюдения за детергентами у северо-западной Африки, причем, как и в случае с нефтяными углеводородами и пестицидами, было отмечено значительное концентрирование детергентов в поверхностном микрослое воды.

От Гибралтарского пролива до Канарских о-вов концентрации детергентов в поверхностном микрослое были высокими и изменялись от 1000 до 1200 мкг/л, что было обусловлено сбросами с судов. В подповерхностном однометровом слое концентрации детергентов не превышали 50 мкг/л. На акватории между Канарскими о-вами и о-вами Зеленого мыса концентрации детергентов в поверхностном микрослое понижались до 1200—600 мкг/л.

Жесткие ПАВ весьма устойчивы, биологически неразлагаемы и имеют тенденцию к накоплению. Именно такие ПАВ представляют наибольшую опасность, поэтому многие страны строго ограничивают их применение. Обильное пенообразование, вызываемое ПАВ, ухудшает кислородный режим водоемов и может влиять на процессы, протекающие на границе океан—атмосфера.

## 16.2. МЕТОДЫ И СРЕДСТВА БОРЬБЫ С НЕФТЯНЫМ ЗАГРЯЗНЕНИЕМ ОКЕАНСКИХ ВОД

Стремление решить проблему предотвращения загрязнения морей и океанов нефтью и выработать единые ограничивающие правила имело место уже в начале нашего века. Однако только в 1954 г. Международная конференция в Лондоне выработала Конвенцию по предотвращению загрязнения моря нефтью, которая вступила в силу к 1958 г. после ратификации ее десятью странами. Конвенция запрещала слив нефти в пределах установленных береговых зон (50 миль). Все функции, связанные с выполнением Конвенции, было возложено на Международную морскую консультативную организацию (ИМКО), созданную по инициативе ООН в 1959 г. С тех пор к Конвенции было предложено много поправок, ужесточающих требования Конвенции, которые приобрели силу закона уже в 1967 г. в соответствии с установленным порядком принятия. Для Советского Союза Конвенция 1954 года с поправками 1962 и 1969 годов вступила в силу в 1969 г.

Запретные зоны были расширены до 100 миль около Канады, в западной части Тихого океана, в северо-западной и северо-восточной частях Атлантического океана, около Исландии и полностью включали Балтийское и Северное моря. Вдоль побережья многих приморских государств, в том числе и средиземноморских, с принятием этими государствами новых положений Конвенция также установилась 100-мильная запретная зона. Кроме того, Конвенция распространяла запрет слива нефтесодержащих вод на большее количество типов судов (Международная Конвенция, 1966; Intergovernmental..., 1962; Intergovernmental..., 1967).

Конвенция 1954 года сыграла огромную положительную роль в борьбе с загрязнением моря. Однако, как показал многолетний опыт, положения ее становятся недостаточными для защиты океана от загрязнения.

В 1973 г. на Международной конференции по предотвращению загрязнения моря, созданной ИМКО в Лондоне, было решено обеспечить к 1980 г. полное прекращение преднамеренного загрязнения моря нефтью и другими загрязняющими веществами. Конференция приняла Международную конвенцию по предотвращению загрязнения с судов. Она предусматривает ограничение сброса не только нефти и нефтепродуктов, но и всех других опасных веществ, сточных вод и мусора (International Convention..., 1973). Разработана этой Конвенции, подписание ее Советским Союзом и многими другими странами является новым этапом, весьма важным для охраны морской среды от загрязнений.

Кроме Международных соглашений по защите океана от загрязнений, в настоящее время приняты межгосударственные соглашения по отдельным морям и государственные законы во многих странах для территориальных вод.

Учитывая весьма важную роль всех этих соглашений, следует отметить, что крайне необходимо технически обеспечить их осуществление и создать реальную возможность выполнения всех принятых положений.

#### 16.2.1. Снижение эксплуатационного слива с судов нефтесодержащих вод

В настоящее время существует реальная угроза для морей и океанов загрязнения нефтью прежде всего из-за увеличения транспортировки нефти и продуктов ее переработки. Морские перевозки нефти в 1930 г. составляли 84 млн. т, в 1949 г. — 151 млн. т, в 1958 г. — 369 млн. т, в 1968 г. они возросли до 1130 млн. т и, согласно прогнозу, объем их в самое ближайшее время будет более 2,5 млрд. т.

Нефть и нефтепродукты обеспечивают 50% мировых энергетических потребностей. В последнее время каждые 10 лет потребление нефти удваивается (Jagger, 1971). Нет оснований предполагать, что этот темп изменится до конца нашего столетия, а следовательно, не сократится транспортировка нефти морем. Эксплуатация же танкерного флота требует заполнения танков водой в обратных рейсах и периодической очистки танков от нефтеостатков, особенно при смене грузов и перед ремонтом судов. Промывочные и балластные воды вместе с нефтеостатками выбрасывают чаще всего за борт. Нефтеостатков на поверхностях танков после выкачки груза остается около 0,3—0,5%. Учитывая интенсивность морских нефтеперевозок, можно считать, что в сутки в океан таким путем сбрасывается около 16 тыс. т нефти.

Отчасти спасает система погрузки «load-on-top» (погрузка поверх остатков), применяемая с 1969 г. многими судовладельческими компаниями (Клуза, 1968). Этот метод сводится к следующему: промывочная или балластная вода закачивается в один танк, выполняющий роль отстойника, где отделившаяся (чаще всего при воздействии подогревателей или дезмульгирующих средств) нефть смешивается с последующим грузом, а вода, находившаяся под слоем нефти с довольно высоким содержанием нефтепродуктов (более 100 мг/л), выбрасывается в кильватерную струю. Благодаря значительной турбулентности в кильватерной струе увеличивается дисперсность эмульсии и происходит разбавление ее до концентраций, удовлетворяющих требованиям Конвенции (по которой разрешается потеря 60 л нефти на морскую милю).

Установлена интенсивность окисления нефти, диспергированной в кильватерной струе в зависимости от концентрации, температуры и времени (вся слитая нефть разлагается за 4—5 суток при температуре морской воды 25°С и концентрации 0,13—0,47 мг/л).

Таблица 16.6. Характеристика перевозимого груза и донных остатков (по данным Аналитической лаборатории ИОАН СССР)

Танкер	Проба	Удельный вес $d_{40}^{20}$ (20° С)	Содержание, %				
			вода	сера	ас-фаль-тены	механические примеси	
						органические (карбены и карбонды)	зола
«Херсон»	Мазут	0,957	0,2	2,4	2,1	0,3	0,2
	Донные остатки	0,968	41,9	1,4	11,1	6,9	3,3
«Коканд»	Мазут	0,944	0,5	2,5	0,9	0,1	0,2
	Донные остатки	0,993	33,0	2,1	3,4	3,9	3,7
«Ленинград»	Нефть	0,878	Следы	0,9	1,9	0,01	0,3
	Донные остатки	0,926	13,2	0,7	3,5	0,2	2,8

Исследование особенностей состава и свойств нефтеостатков в связи с действием на них ряда факторов позволяет определить наиболее эффективные способы и средства для удаления как больших масс донных остатков, так и тонкого слоя нефтепродуктов с вертикальных поверхностей танков нефтеналивных судов. Некоторые физико-химические показатели перевозимого груза и нефтеостатков даны в табл. 16.6.

Основное влияние на состав нефтеостатков оказывают сорт перевозимых нефтепродуктов, многократные подогревы их и длительные сроки эксплуатации танкеров без периодических очисток. Все эти факторы резко изменяют свойства нефтепродуктов и значительно усложняют процесс очистки танков. Причина этих осложнений определяется тем, что содержащиеся в остатках коллоидные частицы карбенов и карбондов устойчиво стабилизируют образующиеся при обводнении остатков эмульсии обратного типа «вода в масле», снижают качество очистки, а при сбросе их за борт образуют высоковязкие, структурированные образования (смоляные шарики), длительно сохраняющиеся на поверхности моря.

Сказанное определяет основные технологические требования к способу очистки танков и подбору средств, которые должны обеспечить полноту очистки и исключить попадание нефтепродуктов в море в процессе очистки. Таким способом является эмульсионный метод, разработанный Институтом океанологии АН СССР совместно с Институтом физической химии АН СССР (Нестерова, 1967; Нестерова, Таубман, 1973). Сущность этого метода заключается в том, что под влиянием механического, теплового и физико-химического воздействия струи моющего раствора на нефтеостатки осуществляется их диспергирование с одновременным смыванием их с поверхности металла, в результате чего образуется легкоподвижная эмульсия, капли которой изолированы друг от друга адсорбционной оболочкой эмульгатора. Эмульсия непрерывно откачивается насосом в танк-отстойник, где происходит самопроизвольное и достаточно быстрое разрушение ее и расслаивание на нефтепродукт и моющий раствор; последний вновь поступает на моечные машинки, завершая замкнутый цикл. Таким образом, одна порция раствора используется непрерывно и многократно (более 15 раз).

Возможность осуществления замкнутого цикла обусловлена способностью препаратов «МЛ» (моющий лабораторный) образовывать эмульсии малоустойчивые и самопроизвольно разделяющиеся на нефтепродукт и моющий раствор, вследствие чего обеспечивается многократность использования растворов препарата (Нестерова, 1972; Nesterova, 1972).



В результате очистки в танке-отстойнике накапливается нефтепродукт, количество которого зависит от грузоподъемности и конструкции судна остатков. Именно это и определяет реальную возможность использования отмытых нефтепродуктов в качестве топлива без дополнительного деэмульгирования. При очистке танкеров по старой технологии эти нефтепродукты должны были быть выброшены в море.

Использование препаратов «МЛ» и эмульсионного метода очистки судов экономически выгодно (Нестерова, Катунин, 1965), повышает качество очистки, а главное — позволяет исключить загрязнение морей и океанов нефтью в процессе очистки танков.

Кроме балластных и промывочных вод источником загрязнения моря может служить сброс нефтесодержащих вод из машинного отделения судов (ляльные воды).

В Советском Союзе в основных нефтеналивных портах — Клайпеде, Новороссийске, Туапсе, Батуми, Находке, Одессе — построены береговые сооружения по приему и очистке балластных, ляльных и промывочных вод, действуют специальные станции по очистке танков в портах Баку, Одесса, Рига, Мурманск, Новороссийск, Астрахань и др. Суда, на которые распространяется требование Конвенции, оборудованы водо-нефтяными сепараторами. На всех вновь строящихся судах предусматриваются емкости, достаточные для сбора загрязненных нефтью вод и других отходов и сдачи их на плавучие или береговые очистные сооружения.

### 16.2.2. Ликвидация последствий разлива нефти в море

Наибольшую опасность для морей и океанов представляют случайные разливы нефти и нефтепродуктов. Следует напомнить, что только при одной аварии танкера «Амоко Кадис» в 1978 г. у берегов Франции в океан вылилось одновременно 200 тыс. *т* нефти. Потенциальная возможность таких аварий резко возросла в последнее время из-за увеличения грузоподъемности, скорости и уменьшения маневренности танкеров и вследствие быстро возрастающей добычи нефти на шельфе.

Одним из методов удаления нефтяного загрязнения с поверхности моря является потопление нефти и нефтепродуктов вместе со смешанными с ними специально введенными минеральными гидрофобными веществами (гидрофобизированные с помощью ПАВ песок, доломит, вермикулит и т. д.) (Патент Франция..., 1965; Патент Великобритании..., 1970). Однако такой метод нельзя считать эффективным, так как осаждающаяся на дно нефть может губительно повлиять на бентос.

Кроме того, не исключена возможность последующего всплытия глобул нефти в процессе коалесценции и образование вновь нефтяной пленки на поверхности моря. Существует мнение, что адсорбированная на инертных частицах нефть становится доступной для нефтеокисляющих бактерий и последующего разложения. Значительно лучше использовать материалы, сорбирующие нефть и плавающие на поверхности моря; при этом исключается введение в морскую среду каких бы то ни было растворимых веществ, и, следовательно, такой метод удаления является безвредным для флоры и фауны моря. Для этой цели применяют самые разнообразные естественные материалы (солому, торф, опилки, морскую растительность, перлит и т. п.) и синтетические (пенопласты, каучуковую крошку и т. п.). При соприкосновении их с нефтью происходит образование плавающих агломератов, которые собираются затем механическим способом.

Широко используется для сбора разлитой нефти разбрасывание пенополиуретана в виде измельченных кусочков. Для удобства хранения и транспор-



тировки иногда получают пенополиуретан на судне смешением соответствующих компонентов. Кусочки пенопласта, абсорбирующие нефть, собирают, отжимают (до 80% нефти) и вновь используют (Mayo, 1968).

Нами проведены исследования пенополиуретанов отечественного производства. Было установлено, что пенополиуретан, полученный на основе сложных полиэфиров, поглощает нефти в 18 раз больше собственной массы, и 90% его объема может занимать нефть. Насыщение пенопласта наступает весьма быстро (не более чем через 5 мин) при контакте с нефтью.

Испытания на море показали, что пенополиуретан, приготовленный на основе сложных полиэфиров, почти полностью поглотил разлитую нефть (толщина слоя 1 см), остаток нефти составил всего 0,01—0,05 мг/м<sup>2</sup>.

Иные показатели были получены при исследовании пенополиуретана, полученного на основе простых полиэфиров. Максимальное насыщение его нефтью наступает лишь спустя 750 час, при этом масса сорбированной нефти лишь в 2,8 раза превосходит массу пенопласта.

В настоящее время разработан новый способ удаления нефти с поверхности водоема (Ануфриева, Нестерова, 1976). При непрерывной обработке нефтяного пятна на водной поверхности с помощью специально разработанного препарата можно создать сплошное заграждение, захватывающее нефть и препятствующее ее растеканию. Таким же образом можно проводить сбор нефти и внутри образованного заграждения.

Существует несколько способов сбора нефти, в основе которых лежит процесс ее отверждения. Применяют разбрызгивание по поверхности нефтяного пятна расплавленного парафина или отработанных его остатков, расход которых составляет 15—25% от массы собираемого нефтепродукта. Используют раствор поливинилового пластика в летучем растворителе для опрыскивания нефтяного пятна, которое при этом покрывается сеткой из тонких волокон, удаляемых затем механическим способом. Эти способы весьма дороги и сложны при сборе в условиях открытого моря образовавшегося затвердевшего, так как под действием волн и ветра отдельные его части могут быть унесены.

Весьма разнообразны устройства, плавающие средства и приспособления, сконструированные в настоящее время на различных принципах при широком использовании последних достижений науки и техники для механического удаления нефтяных загрязнений (Материалы III Конгресса, 1958; Lee, 1956; Ein Ölabschöpfgerät..., 1957; Cleaning up..., 1971; System aids..., 1971).

Все это многообразие механических средств по принципу действия можно разделить на четыре группы: всасывающие, отстойно-улавливающие, адгезионные и адсорбционные.

Механические средства могут быть стационарными, переносными и плавучими. Устройства, непосредственно всасывающие нефтяную пленку, захватывают ее вместе с тонким поверхностным слоем воды в приемник, а затем водонефтяную смесь сепарируют.

Широкое распространение получили различные нефтемусоросборники для очистки акватории порта. В Советском Союзе разработан плавающий самоходный нефтемусоросборник, который применяют во многих портах (Нунупаров, 1971).

Современные исследования показывают, что в борьбе с загрязнением морей нефтепродуктами целесообразно применять различные способы. При катастрофах с большим количеством вытекающей нефти необходимо использовать комбинации различных методов борьбы с разливом. В этом случае, по-видимому, в первую очередь следует применять средства, позволяющие оградить и собрать нефть, а затем оставшуюся пленку толщиной менее 1 мм диспергировать. В результате разрушения ранее сплошной нефтяной пленки

возобновляется кислородный обмен с атмосферой и обеспечивается постепенное естественное биохимическое окисление высокодисперсных изолированных взвешенных в толще воды капелек нефти. Поэтому диспергирование как эффективное средство для удаления нефтяных пленочных загрязнений с поверхности моря находит все большее признание. Основным компонентом вследствие своих коллоидно-химических свойств являются ПАВ, способные путем простого введения их водных растворов в сплошную пленку нефти без применения механических усилий разрушать ее с превращением в устойчивую эмульсию.

Это условие самопроизвольного эмульгирования является необходимым, так как обычные способы образования эмульсий, особенно высокодисперсных, путем механического дробления на капли эмульгируемой фазы в данном случае непригодны. Способность к самопроизвольному эмульгированию присуща не всем ПАВ, а только группе неионогенных веществ, она связана с их растворимостью в водной и нефтяной (углеводородной) фазах эмульсий. В отличие от большинства ионных ПАВ, растворимых в зависимости от своего состава в той или иной фазе, неионогенные ПАВ обычно хорошо растворимы в этих фазах, вследствие чего при их контакте в эмульсионной системе происходит перераспределение ПАВ между ними путем диффузии через границу раздела. Этот процесс при высокой поверхностной активности ПАВ вызывает сильные локальные понижения межфазного натяжения и резко выраженные нарушения гидродинамической устойчивости легкоподвижной границы раздела. Происходящая при этом интенсивная турбулизация пограничных слоев приводит к возникновению высокодисперсных эмульсий обоих типов, однако сохраняется только эмульсия «масло в воде», поскольку примененный гидрофильный эмульгатор устойчиво стабилизирует эмульсию только этого типа, и возникает высокодисперсная эмульсия, весьма устойчивая против коалесценции.

На основе механизма самопроизвольного образования эмульсий представляло интерес получить доказательства возможности указанного эффекта в реальных природных условиях с обычными диспергаторами на основе неионогенных ПАВ с учетом особенности технологии операций совмещения их растворов с нефтяной пленкой на поверхности моря, наличия в воде электролитов, влияния сильного разбавления растворов и некоторых других факторов.

Натурные испытания были проведены в 1974 г. на Балтийском море (порт Таллин) и включали в себя проверку эффективности действия как отечественных препаратов-диспергаторов (марки ДН и ЭПН-5), так и препаратов зарубежных фирм (Корексит-7664, Берол-198). Испытания были организованы и совместно проведены Институтом океанологии АН СССР и Эстонским рыбопромышленным объединением «Океан» Министерства рыбного хозяйства СССР.

До начала испытаний в пределах определенной площади ( $600 \text{ м}^2$ ), огражденной бонами, путем отбора проб в нескольких точках с поверхности и с глубины 1 и 3 м определялась фоновая загрязненность нефтью и ПАВ, после чего на этой же площади разливался мазут (марки Ф-5) и снова в тех же точках оценивалась искусственно созданная загрязненность. После этого по всей огражденной площади проводилось разбрызгивание водного раствора препаратов и трижды (сразу после разбрызгивания, через 1 час и через 24 часа) вновь определялось содержание нефти и ПАВ.

Химический анализ проб показал, что препарат Берол-198 снизил загрязненность в поверхностных водах с 1,97 до 0,33 мг/л, однако фоновое содержание углеводородов (0,27 мг/л) достигнуто не было. Препарат ЭПН-5 снизил загрязненность до 0,06 мг/л; препарат Корексит-7664 — до 1,22 мг/л и ДН — до 0,23 мг/л. Осмотр береговой полосы суши через сутки показал отсутствие каких-либо загрязнений.

Приведенные результаты натурных испытаний убедительно показывают, что механизмы образования устойчивых эмульсий неионогенными поверхностно-активными веществами позволяют успешно использовать их в реальных условиях для удаления с поверхности моря пленочных нефтяных загрязнений.

В заключение следует отметить, что у каждого из методов удаления с водной поверхности нефти и нефтепродуктов — механического или химического — есть свои положительные и отрицательные стороны. Если механические способы чаще всего обеспечивают регенерацию собранной нефти, то степень очистки водной поверхности ими весьма недостаточна. Химические способы дают более качественную очистку, они менее трудоемки, технология их применения несложна, но она редко обеспечивает регенерацию нефти, а главное — необходимо вводить химические средства в водную толщу, что не всегда может быть безвредно для морских организмов.

# ЛИТЕРАТУРА

- Авилов В. И. 1976. Герметичный пробоотборник-дегазатор. — Океанология, 16, вып. 1.
- Айзатуллин Т. А., Лебедев Ю. М. 1977. Моделирование трансформации органических загрязнений в экосистемах и самоочищения водотоков и водоемов. — В кн.: Итоги науки и техники. Общая экология. Биоценология. Гидробиология. М., ВИНТИ. Т. 4.
- Айзатуллин Т. А., Леонов А. В. 1975. Кинетика и механизм окислительной трансформации неорганических соединений серы в морской воде. — Океанология, 15, вып. 6.
- Айзатуллин Т. А., Скопинцев Б. А. 1974. Изучение скорости окисления сероводорода в воде Черного моря. — Океанология, 14, вып. 3.
- Алекин О. А. 1948. Гидрохимия рек СССР. — Труды Гос. гидрол. ин-та, вып. 10.
- Алекин О. А. 1960. Гидрохимия рек СССР. — Труды Гос. гидрол. ин-та вып. 15.
- Алекин О. А. 1966. Химия океана. Л., Гидрометеоиздат.
- Алекин О. А. 1967. О значении ионного стока рек для океана. — Океанология, 7, вып. 4.
- Алекин О. А. 1970. Основы гидрохимии. Л., Гидрометеоиздат.
- Алекин О. А. 1974. Сток растворенных веществ. — В кн.: Мировой водный баланс и водные ресурсы Земли. Л., Гидрометеоиздат.
- Алекин О. А., Бражникова Л. В. 1960. К изучению стока растворенных веществ с земной поверхности. — Докл. АН СССР, 131, № 4.
- Алекин О. А., Бражникова Л. В. 1964. Сток растворенных веществ с территории СССР. М., «Наука».
- Алекин О. А., Катунин Н. М. 1974. О насыщенности карбонатом кальция поверхностных вод Мирового океана. — Океанология, 14, вып. 1.
- Алекин О. А., Лялин Ю. И. 1972. О способах выражения состояния насыщенности морской воды карбонатом кальция. — Океанология, 12, вып. 4.
- Алекин О. А., Лялин Ю. И. 1973. О насыщенности карбонатом кальция воды центральной части Атлантического океана. Труды Ин-та океанологии АН СССР, 63.
- Алекин О. А., Моричева Н. П. 1957. К вопросу о стабильности карбонатной системы в природных водах. — Докл. АН СССР, 117, № 6.
- Алекин О. А., Моричева Н. П. 1961. О выделении карбоната кальция организмами из морской воды. — Докл. АН СССР, 136, № 6.
- Алекин О. А., Моричева Н. П. 1966. К вопросу о насыщенности воды Черного моря карбонатом кальция. — Докл. АН СССР, 167, № 2.
- Алексеев Л. М. 1967. Распределение сероводорода на разрезе м. Херсонес — Босфор в Черном море. — В кн.: Сборник работ бассейновой гидрометеорологической обсерватории Черного и Азовского морей, вып. 5.
- Алмазов А. М. 1964. Гидрохимия притурьевых областей рек. Киев, Изд-во АН УССР.
- Андреева Н. М., Брусиловский С. А. 1977. К вопросу о роли подземного стока в распределении биогенных элементов в придонных водах Южного Каспия. — В кн.: Комплексные исследования Каспийского моря, вып. 6. М., Изд-во МГУ.
- Андряшев А. П. 1967. О микрофлоре и фауне, связанной с антарктическим припайным льдом. — Зоол. ж., 46, вып. 10.
- Андрусов Н. И. 1890. Предварительный отчет об участии в Черноморской глубоководной экспедиции 1890 г. — Изв. Рус. геогр. об-ва, 26, № 5.
- Ануфриева Н. М., Нестерова М. П. 1976. Исследования неполиуретана как средства удаления нефти с поверхности водоемов. — Водные ресурсы, № 4.
- Апельцин И. Э., Клячко В. А. 1968. Опреснение воды. М., Стройиздат.
- Артемьев В. Е. 1973. Углеводы во взвеси Тихого океана. — Океанология, 13, вып. 5.
- Артемьев В. Е. 1976. Углеводы в водах и донных осадках океана. — В кн.: Биогеохимия донных осадков океана. М., «Наука».
- Артемьев В. Е., Мельников Н. А. 1974. Органическое вещество в субтропических и антарктических водах Южной Атлантики. — В кн.: Биологические исследования в атлантическом секторе Антарктики. М., «Наука».
- Атлас Антарктики. 1966. М., изд. ГУГК.
- Атлас океанов, ч. 1. 1974. Тихий океан — Л., Гидрографический институт и океанографический институт МО СССР.

- Атлас океанов, ч. II. 1977. Атлантический и Индийский океаны. — Л., Гл. упр. навигации и океанографии МО СССР.
- Балашиха Ю. А., Лисицын А. П. 1968. Миграция РЗЭ в океане. — В кн.: Океанологические исследования, № 18. М., «Наука».
- Балашиха Ю. А., Хитров Л. М. 1961. Распределение РЗЭ в водах Индийского океана. — Геохимия, № 9.
- Баранов В. И. 1964. Доклад № 384 (СССР), представленный на третью Международную конференцию по мирному использованию атомной энергии. Женева.
- Барашков Г. К. 1963. Химия водорослей. М., Изд-во АН СССР.
- Барашков Г. К. 1972. Сравнительная биохимия водорослей. М., «Пищевая промышленность», с. 336.
- Барышевская Г. И. 1968. Скорость вертикальных движений воды в Черном море. — В кн.: Сборник работ бассейновой гидрометеорологической обсерватории Черного и Азовского морей, вып. № 6.
- Батурин Г. Н. 1974. О геологических последствиях массовых заморов ихтиофауны в океане. — Океанология, 14, вып. 1.
- Батурин Г. Н. 1975. Уран в современном морском осадкообразовании. М., Атомиздат.
- Батурина М. В., Люцарев С. В., Романкевич Е. А. 1975. Фракционирование органического вещества морской воды методом ультрафильтрации. — В кн.: Экосистемы пелагиали Тихого океана. М., «Наука».
- Беляев В. И. 1974. О связи распределения сероводорода в Черном море с вертикальным переносом его вод. — Океанология, 14, вып. 3.
- Безруков Н. Л., Емельянов Е. М., Лисицын А. П., Романкевич Е. А. 1977. Органический углерод в верхнем слое осадков Мирового океана. — Океанология, 17, вып. 5.
- Беляев Л. И. 1966. О распространении и содержании микроэлементов группы тяжелых металлов в черноморской воде (1959–1964 гг.). — Труды Морского гидрофиз. ин-та АН УССР, 37.
- Беляев Ю. И., Гордеев В. В. 1972. Определение марганца, свинца, серебра и кадмия в морской взвеси методом атомной абсорбции с дуговым атомизатором. — Океанология, 12, вып. 5.
- Беляев Ю. И., Орешкин В. И. 1974. Определение Cd, Ag и Tl во взвешенном веществе морских и речных вод атомно-абсорбционным и атомно-флуоресцентным методами с непламенным электроконтактным атомизатором твердых проб. — Океанология, 14, вып. 5.
- Беласова А. Н. 1974. Метод определения микроколичеств липидов и их состава во взвеси в морской воде. — Океанология, 14, вып. 5.
- Беласова А. Н., Романкевич Е. А. 1976. Химические превращения липидов в океане. — В кн.: Новые данные об органическом веществе современных и ископаемых осадков. М., «Наука».
- Бернал Дж., Фаулер Р. 1934. Структура воды и ионных растворов. — Успехи физ. наук, 14.
- Берновская Р. Н., Богданов Ю. А., Громов В. В., Лисицын А. П., Спичин В. И., Тихомиров В. И. 1971. Влияние железа на физико-химическое состояние радиоэлементов в морской воде. — Радиохимия, 13.
- Бернштейн Л. Б., Гаврилов В. Г., Гельфер С. Л. 1972. Кислолугбская приливная электростанция. Под ред. Л. Б. Бернштейна. М., «Энергия».
- Бикбулатов Э. С., Скопинцев Б. А. 1972. О возможности применения видоизмененного метода Мензеля — Ваккаро к определению органического углерода в пресных водах. — Информ. бюл. Ин-та биологии внутренних вод АН СССР, № 14.
- Бикбулатова Е. М., Скопинцев Б. А., Бикбулатов Э. С. 1977. Распад органического вещества синезеленых водорослей в аэробных и анаэробных условиях при комнатной температуре (20° С). — Водные ресурсы, № 6.
- Биология океана, т. 1. Биологическая структура океана. 1977. М., «Наука».
- Биохимия морских организмов. 1967. Под ред. З. А. Винogradова. Киев, «Наукова думка».
- Блинов Л. К. [ред.]. 1959. Руководство по морским гидрохимическим исследованиям. М., Гидрометеоиздат.
- Блинов Л. К. 1965. Солевой состав морской воды и льда. — Труды Гос. океаногр. ин-та, вып. 83.
- Блинова Е. И., Возжинская В. Б. 1971. Морские макрофиты и растительные ресурсы океана. — В кн.: Основы биологической продуктивности и ее использование. М., «Наука».
- Блох А. М. 1969. Структура воды и геологические процессы. М., «Недра».
- Богданов Ю. А. 1974. Вязкость в морской воде. — В кн.: Гидрофизические и гидрооптические исследования в Атлантическом и Тихом океанах. М., «Наука».
- Богданов Ю. А., Копелевич О. В. 1974. Гранулометрические исследования тонкодисперсного вещества океанской взвеси. — В кн.: Формы элементов и радионуклидов в морской воде. М., «Наука».
- Богданов Ю. А., Лисицын А. П. 1968. Распределение и состав взвешенного органического вещества в водах Тихого океана. — В кн.: Океанологические исследования, № 18. М., «Наука».
- Богданов Ю. А., Лисицын А. П., Романкевич Е. А. 1971. Органическое вещество во взвеси и в донных осадках Мирового океана. — В кн.: Органическое вещество современных и ископаемых осадков. М., «Наука».
- Богданов Ю. А., Шапошникова М. Г. 1970. Органическое вещество в водной

- завеси района Курило-Камчатской впадины.— В кн.: Фауна Курило-Камчатского желоба и условия ее существования. М., «Наука».
- Богданова А. К. 1959. К вопросу о вертикальном распределении кислорода в Черном море.— Труды Севастопольской биол. станции АН СССР, 11.
- Богоров В. Г. 1960. Географические изменения жирности планктона в океане.— Докл. АН СССР, 134, № 6.
- Богоров В. Г. 1966. Продуктивность океана. Первичная продукция и ее использование в пищевых цепях.— Второй Международный океанографический конгресс. Тезисы докладов. М., «Наука».
- Богоров В. Г. 1967. Биологическая трансформация и обмен энергии и веществ в океане.— Океанология, 7, вып. 5.
- Богоров В. Г. 1968. Продуктивность океана, первичная продукция и ее использование в пищевых цепях.— В кн.: Основные проблемы океанологии. М., «Наука».
- Богоров В. Г. 1969. Роль планктона в обмене веществ в океане.— Океанология, 9, вып. 1.
- Богоров В. Г. 1970. Продуктивность океана.— В кн.: Проблемы Мирового океана. М., Изд-во МГУ.
- Богоров В. Г. 1971. О количестве веществ в живых организмах Мирового океана.— В кн.: Органическое вещество современных ископаемых осадков. М., «Наука».
- Богоров В. Г. 1974. Планктон Мирового океана. М., «Наука».
- Богоров В. Г., Бордовский О. К., Виноградов М. Е. 1966. Биогеохимия океанического планктона. Распределение некоторых химических компонентов планктона в Индийском океане.— Океанология, 6, вып. 2.
- Боговалянский А. Н. 1962. К вопросу о распределении гетеротрофных микроорганизмов в Индийском океане и в антарктических водах.— Океанология, 2, вып. 2.
- Боговалянский А. Н. 1963. Распределение кислорода в водах Южного океана.— Океанология, 3, вып. 2.
- Боговалянский А. Н. 1964а. Воспроизводимость и ошибки результатов гидрохимических определений в океанах. Сообщение I. Результаты 2-й серии международных сравнений методов химических определений в море.— Труды Ин-та океанологии АН СССР, 79.
- Боговалянский А. Н. 1964б. Воспроизводимость и ошибки результатов гидрохимических определений в океанах. Сообщение II. Влияние батометров на химические характеристики проб.— Труды Ин-та океанологии АН СССР, 79.
- Боговалянский А. Н. 1964в. Воспроизводимость и ошибки результатов гидрохимических определений в океанах. Сообщение III. Определение кремниевой кислоты.— Труды Ин-та океанологии АН СССР, 79.
- Боговалянский А. Н. 1966. Распределение и миграция растворенной кремниевой кислоты в океанах.— В кн.: Геохимия кремнезема. М., «Наука».
- Боговалянский А. Н. 1969. Химия вод.— В кн.: Атлас Антарктики, т. II. Л. Гидрометеоиздат.
- Боговалянский А. Н. 1973. Воспроизводимость результатов и ошибки гидрохимических определений в океанах. Сообщение V. Определение pH и расчеты углекислотной системы.— Труды Ин-та океанологии АН СССР, 63.
- Боговалянский А. Н., Боровикова В. П. 1973. Воспроизводимость и ошибки результатов гидрохимических определений в океанах. Сообщение IV. Определение фосфатов.— Труды Ин-та океанологии АН СССР, 63.
- Боговалянский А. Н., Иваненков В. П. 1962. Таблицы для вычисления растворимости кислорода в морской воде.— В кн.: Таблицы для вычисления растворимости кислорода и величин pH в морской воде. Л., Гидрометеоиздат.
- Боговалянский А. Н., Смичкова Г. И. 1973. Методика определения аморфной кремниевой кислоты и общего кремния в пробах океанской завеси.— Океанология, 13, вып. 4.
- Боговалянский А. Н., Шишкина О. В. 1971. Основные черты гидрохимии Перуано-Чилийского района (по материалам 4-го рейса НИС «Академик Курчатов»).— Труды Ин-та океанологии АН СССР, 89.
- Бордовский О. К. 1971. Органическое вещество современных морских и океанских осадков. Автореф. докт. дис. М. Ин-т геологии и разработки горючих ископаемых.
- Бордовский О. К. 1974. Органическое вещество морских и океанских осадков в стадию раннего диagenеза. М., «Наука».
- Бордовский О. К. 1976. Отчет о гидрохимических работах.— Отчет 22-го рейса НИС «Академик Курчатов». М., Фонды Ин-та океанологии АН СССР.
- Бордовский О. К. 1978. Отчет гидрохимического отряда.— Отчет 20-го рейса НИС «Дмитрий Менделеев». М., Фонды Ин-та океанологии АН СССР.
- Бордовский О. К., Миркина С. Д., Коржикова Л. И. 1979. Органический углерод в водах северо-западной части Индийского океана.— Океанология, 19, вып. 1.
- Бордовский О. К., Соколова М. Н., Смирнов Б. А., Азметьева Е. А., Зезина О. Н. 1974. К оценке роли донного населения в преобразовании органического вещества осадков (на примере глубоководных донных детритоедов Курило-Камчатского желоба).— Океанология, 14, вып. 1.
- Бордовский О. К., Ширинский В. Г., Азметьев Е. А. 1976. Изотопный состав углерода липидов зоопланктона Кури-



- ло-Камчатского района Тихого океана. — Океанология, 16, вып. 6.
- Брезовский Л. М., Иванов-Францесвич Г. Н., Кошляков М. Н., Федоров К. Н., Фомин Л. М., Ямпольский А. Д. 1971а. Некоторые результаты гидрофизического эксперимента на полигоне в тропической Атлантике. — Изв. АН СССР. Физика атмосферы и океана, 7, № 5.
- Брезовский Л. М., Кошляков М. Н., Федоров К. Н., Фомин Л. М., Ямпольский А. Д. 1971б. Полигонный гидрофизический эксперимент в тропической зоне Атлантики. — Докл. АН СССР, 198, № 6.
- Бродский А. И. 1957. Химия изотопов. М., Изд-во АН СССР.
- Бруевич С. В. 1933. Методика химической океанографии. М., Гидрометеослужба СССР.
- Бруевич С. В. 1937. Гидрохимия Среднего и Южного Каспия. М., Изд-во АН СССР.
- Бруевич С. В. 1938. Инструкция для гидрохимических определений в море. М.—Л., Всесоюз. н.-и. ин-т рыбного хозяйства и океанографии.
- Бруевич С. В. 1941. О балансе биогенных элементов в Каспийском море. — В кн.: Элементы химического баланса Каспийского моря. Труды по комплексному изучению Каспийского моря, вып. 4. М., Изд-во АН СССР.
- Бруевич С. В. 1945а. Средний химический состав океанской воды и «нормальная» морская вода по современным данным. — Проблемы Арктики, № 4.
- Бруевич С. В. 1945б. Некоторые задачи химической океанографии Арктики. — Доклад на Юбилейной сессии 1920—1945 гг. Аркт. н.-и. ин-та. Л., Главсевморпуть.
- Бруевич С. В. 1948а. О стандартизации солевых поправок при определении рН в морских водах. — Гидрохим. материалы, 15.
- Бруевич С. В. 1948б. О стандартизации температурных поправок при определении рН в морской воде. — Гидрохим. материалы, 14.
- Бруевич С. В. 1948в. Элементарный состав воды Мирового океана. — Труды Ин-та океанологии АН СССР, 2.
- Бруевич С. В. 1953. Химия и биологическая продуктивность Черного моря. — Труды Ин-та океанологии АН СССР, 7.
- Бруевич С. В. 1954. Нитриты и нитрификация в море. — Труды Ин-та океанологии АН СССР, 8.
- Бруевич С. В. 1956. Химические исследования Ин-та океанологии АН СССР на дальневосточных морях и в прилегающей части Тихого океана. — Труды Ин-та океанологии АН СССР, 17.
- Бруевич С. В. 1961а. О современных основах электрометрического и колориметрического определения рН в морских водах. — Труды Ин-та океанологии АН СССР, 47.
- Бруевич С. В. 1961б. Об основном солевом составе океанской воды и вычислении солености по Кнудсену. — Труды Ин-та океанологии АН СССР, 47.
- Бруевич С. В. 1963. О темпах минерализации взвешенного органического вещества в низких широтах Тихого океана в его предсидиментационной стадии. — Геохимия, № 3.
- Бруевич С. В. 1964. Методика определения хлорности (солености) морской воды. — В кн.: Химия вод и осадков морей и океанов. Труды Ин-та океанологии АН СССР, 67.
- Бруевич С. В. 1965. О солевом составе вод Мирового океана и его изменении во времени. — Океанология, 5, вып. 2.
- Бруевич С. В. 1966а. Основной солевой состав вод Тихого океана. — В кн.: Тихий океан, т. 3. Химия Тихого океана. М., «Наука».
- Бруевич С. В. 1966б. Современные направления в химии моря. — В кн.: Химические процессы в морях и океанах. М., «Наука».
- Бруевич С. В. 1968а. Проблемы химии океана (В ст.: Научные основы десятилетней программы исследования Мирового океана. Раздел III). — Океанология, 8, вып. 5.
- Бруевич С. В. 1968б. Об устойчивости химического состава океанской воды в постпротерозойское время. — Океанология, 8, вып. 6.
- Бруевич С. В. 1973. Щелочной резерв вод и грунтовых растворов морей и океанов. — Труды Ин-та океанологии АН СССР, 63.
- Бруевич С. В. 1978. Проблемы химии моря. М., «Наука».
- Бруевич С. В., Богомоленский А. И., Мокиевская В. В. 1960. Гидрохимическая характеристика Охотского моря. — Труды Ин-та океанологии АН СССР, 42.
- Бруевич С. В., Гудков М. И. 1954. Атмосферная пыль над Каспийским морем. — Изв. АН СССР. Серия геогр., № 4.
- Бруевич С. В., Деменченко С. К. 1944. Инструкция по производству химических исследований морской воды. М., Главсевморпуть.
- Бруевич С. В., Зайцева Е. Д. 1964. Биогенные элементы в грунтовых растворах Тихого океана. — Труды Ин-та океанологии АН СССР, 67.
- Бруевич С. В., Зайцева Е. Д. 1966. Биогенные элементы. — В кн.: Тихий океан, т. 3. Химия Тихого океана. М., «Наука».
- Бруевич С. В., Иваненков В. Н. 1971. Проблемы химического баланса Мирового океана. — Океанология, 11, вып. 5.
- Бруевич С. В., Кулик Е. З. 1967. Химическое взаимодействие между океаном и атмосферой. — Океанология, 7, вып. 3.
- Бруевич С. В., Скопинцев Б. А. 1933. Температурные и солевые поправки при определении рН морской воды. — Бюл. Гос. океаногр. ин-та, № 14.
- Бруевич С. В., Соловьева Н. Ф. 1957. Баланс биогенных элементов Аральского моря и его изменение во времени в связи



- с гидростроительством. — Гидрохим. материалы, 27.
- Брусевич С. В., Шишкина О. В. 1959. О палеогидрологии Черного моря в позднечетвертичное время. — Докл. АН СССР, 127, № 3.
- Брунс Б. П. 1937. Наблюдения над процессами образования и таяния льда. — Труды Аркт. ин-та, 83.
- Бубнов В. А. 1966. Закономерности распределения минимальных концентраций кислорода в Атлантическом океане. — Океанология, 6, вып. 2.
- Бубнов В. А. 1967. Некоторые закономерности формирования слоя кислородного минимума в северной части Атлантического океана. — Океанология, 7, вып. 6.
- Бубнов В. А. 1970. О формировании кислородного минимума в океане. — Труды АтлантиПРО, вып. 27.
- Бубнов В. А., Кривелевич Л. М. 1971. Нулевая динамическая поверхность и кислородный минимум в океане. — Океанология, 11, вып. 3.
- Будыко М. И., Соколов А. А. 1974. Водный баланс земного шара. — В кн.: Мировой водный баланс и водные ресурсы Земли. Л., Гидрометеоиздат.
- Буйницкий В. Х. 1968. Влияние микроскопических водорослей на строение и прочность морских антарктических льдов. — Океанология, 8, вып. 6.
- Буйницкий В. Х. 1973. Морские льды и айсберги Антарктики. Л., Изд-во ЛГУ.
- Бунин П. Г. 1974. Экономика освоения ресурсов Мирового океана. — Вопросы экономики, № 11.
- Бурков В. А. 1972. Общая циркуляция вод Тихого океана. — В кн.: Тихий океан, т. 10. Гидрология Тихого океана. М., «Наука».
- Буслаева М. И., Самойлов О. Я. 1961. Координационные числа некоторых ионов в водных растворах и их температурная зависимость. — Ж. структ. химии, 2, № 5.
- Бык С. Ш., Фомина В. И. 1968. Газовые гидраты. — Успехи химии, 37, № 6.
- Валяшко М. Г. 1963. О постоянстве состава воды Мирового океана. — Вестн. МГУ. Серия 4. Геология, № 1.
- Вернадский В. И. 1921. О задачах геохимического исследования Азовского моря и его бассейна. — Избр. соч., т. 5. М., Изд-во АН СССР, 1960.
- Вернадский В. И. 1933. Океанография и биохимия. — Избр. соч., т. 5. М., Изд-во АН СССР, 1960.
- Вернадский В. И. 1936. История природных вод. — История минералов земной коры, т. 2. Избр. соч., т. 4. М., Изд-во АН СССР, 1960.
- Вилевский В. Д. 1965. Радиоактивные изотопы в атмосфере и их использование в метеорологии. М., Атомиздат.
- Винберг Г. Г. 1960. Первичная продукция водоемов. Минск, Изд-во АН БССР.
- Виноградов А. П. 1939. Химический состав планктона. — Труды Биохимической лаборатории АН СССР, т. 5. Л. — М., Изд-во АН СССР.
- Виноградов А. П. 1959. Химическая эволюция Земли. М., Изд-во АН СССР.
- Виноградов А. П. 1967а. Введение в геохимию океана. М., «Наука».
- Виноградов А. П. 1967б. Образование океана. — Изв. АН СССР. Серия геол., № 4.
- Виноградова В. И., Иваненков В. Н. 1977. Растворенный кислород. — Атлас океанов, т. 2. Атлантический и Индийский океаны, л. 232, 233, 234, 240, 241. Л., Гл. упр. навигации и океанографии МО СССР.
- Виноградов М. Е. 1965. Вертикальное распределение океанического зоопланктона. Докт. дис. М., Ин-т океанологии АН СССР.
- Виноградов М. Е. 1968. Вертикальное распределение океанического зоопланктона. М., «Наука».
- Виноградов М. Е. 1971. Естественная биологическая продуктивность океана. — В кн.: Функционирование пелагических сообществ тропических районов океана. М., «Наука».
- Виноградов М. Е. 1975. Эль-Ниньо разрушает экосистему прибрежных вод. — Природа, № 7.
- Виноградов М. Е. 1978. 20-й рейс НИС «Дмитрий Менделеев» — изучение экосистем пелагиали Перуанского района и пассатной зоны Тихого океана. — Океанология, 18, вып. 6.
- Виноградов М. Е., Бордовский О. К., Ахметьева Е. А. 1970. Биохимия океанского планктона. Химический состав планктона с различных глубин северо-западной части Тихого океана. — Океанология, 10, вып. 5.
- Виноградов М. Е., Воронина Н. М. 1961. Влияние дефицита кислорода на распределение планктона в Аравийском море. — Океанология, 1, вып. 4.
- Виноградов М. Е., Гительзон И. И., Сорокин Ю. И. 1971. О пространственной структуре сообществ авфотической зоны тропических вод океана. — В кн.: Функционирование пелагических сообществ тропических районов океана. М., «Наука».
- Виноградов М. Е., Крайнев В. Ф., Флейшман Б. С., Шушкина Э. А. 1975. Использование математической модели для анализа поведения экосистемы океанской пелагиали. — Океанология, 15, вып. 2.
- Виноградова З. А. 1967а. Некоторые аспекты биохимии зоопланктона. — В кн.: Биология северо-западной части Черного моря. Киев., «Наукова думка».
- Виноградова З. А. 1967б. К биохимии планктона экваториальной Атлантики. — В кн.: Биохимия морских организмов. Киев., «Наукова думка».
- Виноградова З. А. 1967в. Биохимический состав антарктического планктона. — В кн.: Биохимия морских организмов. Киев., «Наукова думка».
- Витюк Д. М. 1970. Жирнокислотная фракция растворенного органического веще-

- ства Красного моря.— В кн.: Химические ресурсы морей и океанов. М., «Наука».
- Витюк Д. М., Добржанская М. А., Супрунов А. Т. 1967. Некоторые данные о растворенном органическом веществе в Черном море.— В кн.: Вопросы биоокеанографии. Киев, «Наукова думка».
- Вихренко Н. М., Николаева В. К. 1962. Вывешенные вещества в северной части Атлантического океана по данным второго и четвертого рейсов э/с «Михаил Ломоносов».— Труды Ин-та океанологии АН СССР, 56.
- Водяницкий В. А. 1948. Основной водообмен и история формирования солености Черного моря.— Труды Севастопольской биол. станции АН СССР, 6.
- Водяницкий В. А. 1958. Допустим ли сброс отходов атомных производств в Черное море? — Природа, № 2.
- Возбуцкая А. Е. 1964. Химия почвы. М., «Высшая школа».
- Войт С. С., Аксенов Д. А., Богородский М. М., Силуков В. В., Владимирцев Ю. А. 1961. Некоторые особенности циркуляции вод Черного моря и режима прибосфорского района.— Океанология, 1, вып. 1.
- Войткевич Г. В., Мирошников А. Е., Поваренных А. С., Прохоров В. Г. 1977. Краткий справочник по геохимии. М., «Недра».
- Волостный Б. В. 1973. Основные закономерности распределения фосфатов в водах Атлантического океана.— В кн.: Химия морей и океанов. М., «Наука».
- Волостный Б. В. 1977. Фосфаты.— Атлас океанов, ч. 2. Атлантический и Индийский океаны, л. 236, 237, 238А, Б, 240, 241. Л., Гл. упр. навигации и океанографии МО СССР.
- Вульфсон В. И. 1969. Проблема ресурсов свободного кислорода.— Мир. науки, № 5.
- Галимов Э. М., Ширинский В. Г. 1975. Упорядоченное распределение изотопов углерода в индивидуальных соединениях и компонентах липидной фракции организмов.— Геохимия, № 4.
- Галимов Э. М., Ширинский В. Г., Бордовский О. К., Заикин В. Г. 1975. Изотопный состав углерода липидов планктона Индийского океана.— Геохимия, № 6.
- Гедесон Л. И., Жилина М. И., Гритченко З. Г. 1968. К вопросу о формах нахождения радиоизотопов в атмосферных осадках.— В кн.: Исследование процессов самоочищения атмосферы от радиоактивных изотопов. Вильнюс.
- Геобекан А. А., Береснев А. Ф., Удинцев Г. Б., Троцюк В. Я. 1974. Геолого-геофизические и геохимические исследования в Охотском море.— Советская геология, № 1.
- Геобекан А. А., Троцюк В. Я., Черткова Н. В., Верховайская З. И., Тихомолов Т. В. 1973. Новые данные о составе газовой фазы современного донного отложения Каспийского моря.— Нефтегазовая геология и геофизика, № 3.
- Гершанович Д. Е., Горшкова Г. И., Канюхов А. И. 1974. Органическое вещество современных осадков подводных окраин материков.— В кн.: Органическое вещество современных и ископаемых осадков и методы его изучения. М., «Наука».
- Гидрометеорологические наблюдения гидрографических экспедиций. 1924—1933. Глубоководные гидрологические наблюдения, вып. 3—9. Л., Гл. гидрогр. упр. ВМФ СССР.
- Гиттерман К. Э. 1937. Тормический анализ морской воды.— Труды Соляной лаборатории АН СССР, вып. 15, часть 1.
- Глебович Г. А. 1946. Бор в море.— Труды Биогеохимической лаборатории АН СССР, 8.
- Гололобов Я. К. 1953. О мощности кислородно-сероводородного слоя в Черном море.— Гидрохим. материалы, 21.
- Гололобов Я. К. 1955. О биогенных элементах в воде Черного моря и причинах изменения некоторых средних гидрохимических величин в трофическом слое водной толщи моря.— Труды Азово-Черноморского н.-и. ин-та морского рыбного хоз-ва и океанографии, № 16.
- Гололобов Я. К. 1964. Оценки состояния химической базы биологической продуктивности Черного моря и некоторые особенности ее формирования. Труды Азово-Черноморского н.-и. ин-та морского рыбного хоз-ва и океанографии, № 23.
- Гольдберг Э. Д. 1965. Химия океанов.— В кн.: Океанография. М., «Прогресс».
- Гончаров В. П., Емельянов Л. П., Михайлов О. В., Цыплев Ю. И. 1965. Площади и объемы Средиземного и Черного морей.— Океанология, 5, вып. 6.
- Гордеев В. В. 1974. Микроэлементы во взвеси и воде центральной и юго-восточной части Тихого океана.— Канд. дис. М., Ин-т океанологии АН СССР.
- Гордеев В. В. 1975. О содержании свинца во взвеси вод Тихого океана.— В кн.: Комплексные исследования в Мировом океане. М., Ин-т океанологии АН СССР.
- Гордеев В. В., Лисицын А. П. 1978. Средний химический состав взвесей рек мира и питание океанов речным осадочным материалом.— Докл. АН СССР, 238, № 1.
- Гордеев В. В., Петраш А. И. 1973. Возможные ошибки при определении микроэлементов во взвеси, собранной на мембранные ультрафильтры. Океанология, 13, вып. 4.
- Гордеев В. В., Хандрос Г. С. 1976. Содержание микроэлементов в морской воде и во взвеси Тихого океана.— В кн.: Геолого-геофизические исследования в юго-восточной части Тихого океана.— Океанические исследования, № 29. М., «Наука».
- Гордеев В. В. 1963. Количественное распределение взвеси в поверхностном слое

- воды в восточной части Атлантического океана. — Докл. АН СССР, 149, № 1.
- Гордеев Е. Н. 1964. Количественное распределение взвеси в поверхностных водах северной части Индийского океана. — Труды Ин-та океанологии АН СССР, 64.
- Гордеев Е. Н. 1968. Гранулометрический состав взвеси на поверхностных вод северной и центральной частой Индийского океана. — Океанологические исследования, № 18, М., «Наука».
- Гордеев Е. Н. 1970. Количественное распределение взвеси в толще вод северной и центральной частей Индийского океана. — Океанология, 10, вып. 1.
- Горская А. И., Глебовская Е. А. 1966. К химической характеристике органического вещества океанических взвесей. — В кн.: Химические процессы в морях и океанах. М., «Наука».
- Горшкова Т. И. 1973. Условия накопления органического вещества в современных осадках морей СССР. — В кн.: Природа органического вещества в современных и ископаемых осадках. М., «Наука».
- Горюнова С. В. 1954. Прижизненные выделения диатомовой водоросли *Synedra* sp. — Труды Ин-та микробиологии АН СССР, вып. 3.
- Горюнова С. В., Ржанова Г. Н., Орлеанский В. К. 1969. Синезеленые водоросли (биохимия, физиология, роль в практике). М., «Наука».
- Гребенщикова В. Н., Прокудина А. Ф. 1965. Изучение механизма захвата лантана, европия, скандия гидроокисью железа. — В кн.: Соосаждение и адсорбция радиоактивных элементов. М. — Л., Атомиздат.
- Громов В. В., Спицын В. И. 1974. Влияние фитопланктона на физико-химическое состояние  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{136}\text{Ru}$ ,  $^{99}\text{Tc}$  и  $^{60}\text{Co}$  в океанской воде. — Докл. АН СССР, 215, № 2.
- Громов В. В., Спицын В. И. 1975. Искусственные радионуклиды в морской среде. М., Атомиздат.
- Гулбрандсен Р. А., Робертсон Ч. Е. 1977. Неорганический фосфор в морской воде. — В кн.: Фосфор в окружающей среде. М., «Мир».
- Гурвич Е. Г. 1977. Микроэлементы в донных осадках юго-восточной части Тихого океана. — Канд. дис. М., Ин-т океанологии АН СССР.
- Гусарова А. Н. 1966. Кремний. — 3 кн.: Тихий океан, т. 3. Химия Тихого океана. М., «Наука».
- Гусарова А. Н. 1973. Сравнение различных модификации методов определения кремния в морской воде. — В кн.: Химия морей и океанов. М., «Наука».
- Гусарова А. Н. 1974. Растворенный кремний. — Атлас океанов, ч. 1. Тихий океан, л. 238 В, Г, 239, 240, 241, 242. Л., Гл. упр. навигации и океанографии МО СССР.
- Гусарова А. Н. 1977. Кремний в водах Тихого океана. — Автореф. канд. дис. М., Ин-т океанологии АН СССР.
- Гусарова А. Н., Иваненков В. Н., Коннов В. А., Сапожников В. В., Черняков А. М. 1966. Основные закономерности распределения химических элементов в водах Тихого океана. — В кн.: Тихий океан, т. 3. Химия Тихого океана. М., «Наука».
- Гусарова А. Н., Коннов В. А., Сапожников В. В. 1966. Основные закономерности распределения биогенных элементов в Тихом океане. — В кн.: Химические процессы в морях и океанах. М., «Наука».
- Даванков А. Б., Лауфер В. М. 1956. Ионный обмен и проблема извлечения золота из морской воды. — Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, вып. 23.
- Даванков А. Б., Лауфер В. М., Ажажа Э. Г., Горюцкий А. В., Кирюшов В. Н. 1962. Опыт извлечения урана и других элементов из вод Атлантического океана. — Изв. вузов. Цветная металлургия, № 2.
- Давашев Ф. Г., Гусейнов Р. А., Зыков Ю. С., Мурадов Ч. С. 1977. Углеводородные газы в водах Каспийского моря. — Тезисы докладов VIII Международного конгресса по органической геохимии, т. 2. М., ИГиРГИ.
- Данильченко П. Т., 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.
- Данильченко П. Т., Чигирин Н. И. 1927. К методике определения кислорода в присутствии сульфидов. — Труды Крымского п.-н. ин-та, 1, № 2.
- Дацко В. Г. 1954. Некоторые химические показатели продуктивности Черного моря. — Труды Всесоюз. п.-н. ин-та морского рыбного хоз-ва и океанографии, 23.
- Дацко В. Г. 1955. К вопросу о колебаниях фосфатов в поверхностных горизонтах Черного моря. — Гидрохим. материалы, 23.
- Дацко В. Г. 1959. Органическое вещество в водах южных морей СССР. М., Изд-во АН СССР.
- Дацко В. Г., Дацко В. Е. 1950а. Микрометод для определения органического углерода в морской и пресной водах. — Труды Азово-Черноморского п.-н. ин-та морского рыбного хоз-ва и океанографии, вып. 14.
- Дацко В. Г., Дацко В. Е. 1950б. Методы для определения органического углерода в природных водах. — Докл. АН СССР, 73, № 2.
- Делягин К. 1972. Круговорот азота. — В кн.: Биосфера. М., «Мир».
- Демитриев В. С., Сырлятинников Н. Г. 1965. О форме нахождения изотопов тория в грунтовых водах. — Геохимия, № 2.
- Демича Л. Л., Гордеев В. В. 1977. Формы железа и меди в водах юго-восточной части Тихого океана. — 1 съезд советских

- океанологов. Тезисы докладов, вып. 2. М., «Наука».
- Джинганшин Г. Ф., Хамайченко Л. П., Хлыстов Н. З. 1976. О вертикальных движениях вод Черного моря. — В кн.: Морские гидрофизические исследования, № 1 (72). Севастополь, МГИ АН СССР.
- Джигоев Т. З., Саркисян А. С. 1976. Прогностические расчеты течений в Черном море. — Изв. АН СССР. Физика атмосферы и океана, 12, № 2.
- Дзюбан Н. И. 1958. К вопросу о способности к самоочищению воды водных водохранилищ от нефтяных загрязнений. — Бюл. Ин-та биологии водохранилищ, № 1.
- Диви Э. 1972. Круговорот минеральных веществ. Биосфера. М., «Мир».
- Добржанская М. А. 1930. Щелочность воды Черного моря. — Изв. АН СССР. Отд. физ.-мат. наук, № 4.
- Добржанская М. А. 1949. К вопросу о распределении бора в морях. — Труды Севастопольской биол. станции АН СССР, 7.
- Добржанская М. А. 1953. «Мутная вода» на глубинах Черного моря. — Природа, № 12.
- Добржанская М. А. 1956. Сезонные и суточные колебания в содержании растворенного органического вещества в Черном море. — Докл. АН СССР, 111, № 2.
- Добржанская М. А. 1963. Содержание и распределение органического вещества в Черном море (по данным окисляемости). — Труды Севастопольской биол. станции АН СССР, 16.
- Добржанская М. А. 1967а. Закономерности пространственного распределения кислорода на различных глубинах Черного моря. — В кн.: Океанографические исследования Черного моря. Киев, «Наукова думка».
- Добржанская М. А. 1967б. Распределение сероводорода в верхних горизонтах сероводородной зоны Черного моря. — В кн.: Гидрофизические и гидрохимические исследования в Черном море. М., «Наука».
- Добржанская М. А. 1967в. Распределение фосфатов на различных глубинах моря. — В кн.: Динамика вод и вопросы гидрохимии Черного моря. Киев, «Наукова думка».
- Добровольский А. Д. 1947. Водные массы северной части Тихого океана. Докт. дис. М., МГУ.
- Добровольский А. Д. 1961. Об определении водных масс. — Океанология, 1, вып. 1.
- Доклад Научного комитета ООН по действию атомной радиации. Документ ООН A/АС, 82/Н, 184/Add2, 1964.
- Доманов М. М., Нелено Б. А. 1975. Исследование структуры распределения цезия-137 в экваториальной части Индийского океана. — Морские гидрофиз. исследования, № 1 (68).
- Доманов М. М., Нелено Б. А., Степанов В. Н. 1975. Роль циркуляции и стратификации вод в распространении загрязнений Карибского бассейна. — Морские гидрофиз. исследования, № 2 (69).
- Евсеев А. М. 1972. Метод молекулярной динамики в теории жидкости и физической кинетике. — В кн.: Современные проблемы физической химии, т. 6, М., Изд-во МГУ.
- Евсеева Л. С., Перельман А. И., Иванов К. Е. 1974. Геохимия урана в зоне гипергенеза. М., Атомиздат.
- Емельянов Е. М. 1974. Распределение элементов (Fe, Al, Ti, Mn, Cu, Ni, Co) во взвеси Балтийского моря. — В кн.: Вопросы четвертичной геологии Прибалтики. Рига, «Зинатис».
- Емельянов Е. М. 1977. Формирование химического состава взвеси бассейна Атлантического океана (по данным изучения Fe, Al, Ti и Mn). — Геохимия, № 4.
- Емельянов Е. М., Блажис И. К., Юрвичус Р. Ю., Паеда Р. И., Валюкявичус Ч. А., Янкаускас И. И. 1971. Определение микроколичеств элементов в морской воде и взвеси. Определение железа, кобальта и титана во взвеси. — Океанология, 11, вып. 6.
- Емельянов Е. М., Власенко Н. Б. 1972. Концентрации растворенных форм Fe, Mn и Cu в морских, пбровых водах бассейна Атлантического океана. — Геохимия, № 10.
- Емельянов Е. М., Лисицын А. П., Кошелев Б. А. 1971. Распределение и состав карбонатов в верхнем слое донных осадков Атлантического океана. — Докл. АН СССР, 196, № 1.
- Емельянов Е. М., Лазин Ю. И. 1973. О факторах, оказывающих влияние на карбонатность донных осадков шельфа Юго-Западной Африки. — Труды Ин-та океанологии АН СССР, 95.
- Еременко В. Я. 1969. Спентрографическое определение микровеществ (тяжелых металлов) в природных водах. Л., Гидрометеонадат.
- Ермаченко И. А. 1965. Условия новообразования и распада органического вещества в зоне льдов Гренландского и Баренцева морей. — Труды Всесоюз. н.-и. ин-та морского рыбного хоз-ва и океанографии, 57.
- Ерохин В. Е. 1972. Растворенные углеводы некоторых биотопов прибрежной зоны моря. — Океанология, 12, вып. 2.
- Заводная С. С. 1962. Колориметрическое определение малых количеств сероводорода в минеральных водах. — В кн.: Современные методы анализа природных вод. М., Изд-во АН СССР.
- Заводная С. С. 1965. Карбонатное и сульфидное равновесие в минеральных водах. Л., Гидрометеонадат.
- Зацепина Г. Н. 1974. Свойства и структура воды. М., Изд-во МГУ.
- Зацкер И. С., Калинин Г. П. 1974. Подземный сток в Мировой океан. В кн.: Мировой водный баланс и водные ресурсы Земли. Л., Гидрометеонадат.

- Зо Бела Н. Е. 1972. Микробная биогеохимия кислорода. — Изв. АН СССР. Серия биол., № 1.
- Зубов Н. Н. 1945. Льды Арктики. М., Главсевморпуть.
- Иваненков В. Н. 1961. Первичная продукция Берингова моря. — Труды Ин-та океанологии АН СССР, 51.
- Иваненков В. Н. 1964а. Гидрохимия Берингова моря. М., «Наука».
- Иваненков В. Н. 1964б. Влияние внутренней поверхности батометров БМ-48 на время пребывания пробы в них на изменение величин рН, Alk,  $O_2$  и Р. — Труды Ин-та океанологии АН СССР, 64.
- Иваненков В. Н. 1964в. Распределение элементов карбонатной системы ( $CO_2$ ,  $PCO_2$ , рН, Alk) в северной части Индийского океана. — Труды Ин-та океанологии АН СССР, 64.
- Иваненков В. Н. 1965. Закономерности распределения химических элементов в Беринговом море в связи с физическими и биологическими условиями. Автореф. канд. дис. М., Ин-т океанологии АН СССР.
- Иваненков В. Н. 1966. Карбонатная система. — В кн.: Тихий океан, т. 3. Химия Тихого океана. М., «Наука».
- Иваненков В. Н. 1967. О качестве гидрохимических наблюдений. — В кн.: Материалы Конференции по результатам океанологических исследований Атлантического океана. Калининград, АтлантНИРО.
- Иваненков В. Н. 1970а. Химические черты глубинных вод Курило-Камчатского желоба. — Труды Ин-та океанологии АН СССР, 86.
- Иваненков В. Н. 1970б. Отчет гидрохимического отряда. — Отчет 4-го рейса НИС «Дмитрий Менделеев». М., Фонды Ин-та океанологии им. П. П. Ширшова АН СССР.
- Иваненков В. Н. 1973. Основные научные результаты гидрохимических работ на полигоне в Атлантическом океане в марте—сентябре 1970 г. — В кн.: Химия морей и океанов. М., «Наука».
- Иваненков В. Н. 1974а. Исследование некоторых составляющих химического баланса вод океанов. — Океанология, 14, вып. 3.
- Иваненков В. Н. 1974б. Щелочно-хлорный коэффициент (Alk/Cl), рН. — Атлас океанов, ч. 1. Тихий океан, л. 234 В, Г. 235. Л., Гл. упр. навигации и океанографии МО СССР.
- Иваненков В. Н. 1975. Классификация, районирование и изменчивость химических характеристик вод Атлантического и Индийского океанов. — В кн.: Химико-океанографические исследования морей и океанов. М., «Наука».
- Иваненков В. Н. 1976. Меняется ли направление Сомалийского течения? — Природа, № 11.
- Иваненков В. Н. 1977а. Химическая структура вод. — Атлас океанов, ч. 2. Атлантический и Индийский океаны, л. 242 Л., Гл. упр. навигации и океанографии МО СССР.
- Иваненков В. Н. 1977б. Химия вод Атлантического океана. — В кн.: Атлантический океан, гл. III. М., «Мысль».
- Иваненков В. Н. 1977в. Химические черты вод, заполняющих глубоководные желоба Мирового океана. — В кн.: Химико-океанологические исследования. М., «Наука».
- Иваненков В. Н. 1977г. Кислород и фотосинтез в океане. — Природа, № 2.
- Иваненков В. Н. 1977д. Фотосинтез и биохимическое потребление кислорода. — I Съезд советских океанологов. Тезисы докладов, вып. 2. Биология и химия океана. М., «Наука».
- Иваненков В. Н. 1977е. Скорость окисления органического вещества в водах Мирового океана. — VIII Международный конгресс по органической геохимии. Тезисы докладов, т. 2. М., ИГиРГИ.
- Иваненков В. Н. 1977ж. Процессы, управляющие распределением кислорода в океане. — В кн.: Химико-океанологические исследования. М., «Наука».
- Иваненков В. Н. 1978. Источники ошибок при химическом анализе вод и оценка качества гидрохимических наблюдений. — В кн.: Методы гидрохимических исследований океана. М., «Наука».
- Иваненков В. Н. 1979а. Внешний и внутренний круговорот суммы новов в океане — Докл. АН СССР (в печати).
- Иваненков В. Н. 1979б. Способ оценки среднего содержания органического углерода в слое по  $CO_2$ , щелочности и соотношению C : P в воде. — XIV Тихоокеанский научный конгресс. Тезисы докладов. М., «Наука».
- Иваненков В. Н., Виноградов В. Н., Волостных Б. В., Истомина М. Э., Климентьева Г. В., Осипова А. Н., Федорова О. Н. 1977. Гидрохимические разрезы. — Атлас океанов, ч. 2. Атлантический и Индийский океаны, л. 240, 241. Л., Гл. упр. навигации и океанографии МО СССР.
- Иваненков В. Н., Винтовкин В. Р., Шацкая К. З. 1964. Распределение кислорода в северной половине Индийского океана. — Труды Ин-та океанологии АН СССР, 64.
- Иваненков В. Н., Губин Ф. А. 1960. Водные массы в гидрохимии западной и южной частей Индийского океана. — Труды Морского гидрофиз. ин-та, 22.
- Иваненков В. Н., Гусарова А. Н. 1973. Годовой обмен растворенным кислородом, кремлевой кислотой и неорганическим растворенным фосфором между океанами — В кн.: Химия морей и океанов. М., «Наука».
- Иваненков В. Н., Гусарова А. Н., Савожников В. В., Чернышова А. М. 1974. Химическая структура вод. — Атлас океанов, ч. 1. Тихий океан, л. 242 Л., Гл. упр. навигации и океанографии МО СССР.



- Иваненков В. И., Кизюра В. Е. 1969. Отчет об испытаниях кислородного фонда конструкции СКБ АН СССР в морских экспедиционных условиях. — Отчет 46-го рейса НИС «Витязь». М., Фонды Ин-та океанологии им. П. П. Ширшова АН СССР.
- Иваненков В. И., Розанов А. Г. 1961. Сероводородное заражение промежуточных слоев Аравийского моря и Бенгальского залива. — Океанология, 1, вып. 3.
- Иваненков В. И., Саложников В. В., Чернякова А. М., Гусарова А. Н. 1972. Скорость химических процессов в слое фотосинтеза тропической Атлантики. — Океанология, 12, вып. 2.
- Измайлов И. А. 1966. Электрохимия растворов. М., «Химия».
- Исачва А. Б. 1958. К методике определения кремния в морской воде. — Труды Ин-та океанологии АН СССР, 26.
- Исачва А. Б., Боголюбский А. И. 1968. Определение нитратов в морской воде восстановлением их до нитритов при помощи амальгамированного кадмия. — Океанология, 8, вып. 3.
- Кабанова Ю. Г. 1961. Первичная продукция и содержание биогенных элементов в водах Индийского океана. — Океанологические исследования, № 4.
- Кабанова Ю. Г. 1964. Первичная продукция и содержание биогенных элементов в воде Индийского океана в октябре 1960 — апреле 1961. — Труды Ин-та океанологии АН СССР, 64.
- Кабанова Ю. Г. 1968. Первичная продукция северной части Индийского океана. — Океанология, 8, вып. 2.
- Касаточкин В. И. 1959. Некоторые общие вопросы физико-химии углеобразовательного процесса. — Генезис твердых горючих ископаемых. II Всесоюз. совещание. М., Изд-во АН СССР.
- Касаточкин В. И., Бородавский О. К., Ларина Н. К., Черкинская К. Т. 1968. О химической природе гуминовых кислот донных осадков Индийского океана. — Докл. АН СССР, 179, № 3.
- Катаркин Н. В. 1978. Нейтронно-активационный анализ океанической взвеси и аэрозолей с автоматизированной обработкой информации. Канд. дис. М., Ин-т океанологии АН СССР.
- Кацин Л. 1955. Ядерные свойства изотопов урана, протактиния и тория. — В кн.: Актиниды. М., ИЛ.
- Кизельтигер И. В. 1973. Биохимия сырья водного происхождения. М., «Пищевая промышленность».
- Кленов М. В. 1959. Вывешенные вещества в северной части Атлантического океана (между Шотландией и Исландией). — Докл. АН СССР, 127, № 2.
- Кленов М. В., Лазарев В. М., Николаев В. К. 1962. Распределение взвеси в Атлантическом океане в связи с рельефом дна. — Докл. АН СССР, 144, № 3.
- Клячко В. И., Сейитмурбанов С. 1974. Отечественная литература по опреснению соленых вод и перевод статей на иностранных журналов (1933—1971). — Библиографический указатель. М., ВНИИВ ОДГЕО.
- Книпович Н. М. 1930. Вертикальная циркуляция и распределение кислорода в морях Черном и Каспийском. — Изв. Гос. гидрол. ин-та, № 31.
- Книпович Н. М. 1932. Гидрологические исследования в Черном море. — Труды Азово-Черноморской научно-промышленной экспедиции, вып. 10.
- Кобленц-Мишке О. И. 1967. Первичная продукция. — В кн.: Тихий океан, т. VII. Биология Тихого океана, кн. 1. Планктон. М., «Наука».
- Кобленц-Мишке О. И. 1977. Первичная продукция. — В кн.: Биология океана, т. 1. Биологическая структура океана. М., «Наука».
- Кобленц-Мишке О. И., Ведерников В. И. 1973. Ориентировочное сопоставление первичной продукции и количества фитопланктона на поверхности океана. — Океанология, 13, вып. 1.
- Кобленц-Мишке О. И., Ведерников В. И. 1977. Первичная продукция. — В кн.: Биология океана, т. 2. Биологическая продуктивность океана. М., «Наука».
- Кобленц-Мишке О. И., Волковинский В. В., Кabanova Ю. Г. 1968. Новые данные о величине первичной продукции Мирового океана. — Докл. АН СССР, 183, № 4.
- Кобленц-Мишке О. И., Волковинский В. В., Кabanova Ю. Г. 1970. Первичная продукция планктона Мирового океана. — В кн.: Программа и методика изучения биогеоценозов водной среды. М., «Наука».
- Коварский Н. Я., Голованов Н. И., Пряховская И. С. 1975. Электролитическая флоатация в морской воде. — В кн.: Химико-океанологические исследования. М., «Наука».
- Колодин Н. В., Дызно А. Ю., Рутгайер Е. М. 1967. Современные методы опреснения воды. Под ред. В. А. Клячко. Ашхабад, «Илим».
- Колотов С. 1892. О составе соляной массы Черного моря. — Ж. Рус. физ.-хим. общества, 24, отдел 1.
- Колмачев Б. С. 1965. Атом утоляет жажду. М., Атомиздат.
- Колпадин Л. Б., Николаев Д. С., Гращенков С. М., Кузнецов Ю. В., Лазарев К. Ф. 1960. Формы нахождения урана в водах Черного моря. — Докл. АН СССР, 132, № 4.
- Конков В. А. 1966. Азот в его формы. — В кн.: Тихий океан, т. 3. Химия Тихого океана. М., «Наука».
- Конюхалов Г. С., Иванова А. А., Колесникова Т. Х. 1966. Родные и рассеянные элементы в воде и во взвешенных веществах рек Азиатской территории СССР. — Гидрохим. материалы, 42.
- Кономина М. М. 1963. Органическое вещество почвы. М., Изд-во АН СССР.
- Корт В. Г. 1962. Водобмен между океанами. — Океанология, 2, вып. 4.

- Корт В. Г. 1963. Водобмен Южного океана. — Океанологические исследования, № 8. М., Изд-во АН СССР.
- Кочнев И. Н. 1973. О механизме стабилизации воды неэлектролитами. — Ж. структ. химии, 14, № 2.
- Кошляков М. Н. 1978. Синоптические вихри в океане. — В кн.: Физика океана, т. 1. Гидрофизика океана. М., «Наука».
- Кошляков М. Н., Грачев Ю. В. 1974. Среднемасштабные течения на гидрофизическом полигоне в тропической Атлантике. — В кн.: Атлантический гидрофизический полигон-70. М., «Наука».
- Краускопф К. Б. 1963. Факторы, контролирующие концентрации тринадцати редких металлов в морской воде. — В кн.: Геохимия литогенеза. М., ИЛ.
- Крейг Х. 1974. Геохимия и происхождение термальных рассолов Красного моря. — В кн.: Современное гидротермальное рудоотложение. М., «Мир».
- Кренделев Ф. П., Погребняк Ю. Ф., Мельникова Р. Д. 1977. Содержание золота в океанических водах, водной взвеси и иловых водах донных осадков Тихого океана. — Геохимия, № 3.
- Крестов Г. А. 1973. Термодинамика ионных процессов в растворах. Л., «Химия».
- Крисс А. Е., Рукина Е. А. 1949. О происхождении сероводорода в Черном море. — Микробиология, 18, № 4.
- Крисс А. Е., Рукина Е. А., Бирюзова В. И. 1951. Судьба мертвого органического вещества в Черном море. — Микробиология, 20, № 2.
- Крылов А. Я., Шац М. М. 1958. Некоторые закономерности миграции урана в водах северо-западных районов СССР. — Труды Радиового ин-та, 8.
- Крылов Л. П. 1957. Определение углерода органического вещества природных вод методом сухого сжигания. — Гидрохим. материалы, 26.
- Крюков П. А., Заведова С. С., Горемыкин В. Э. 1962. Сульфидно-карбонатное равновесие и окислительно-восстановительное состояние серы в минеральных водах района Кавказских Минеральных вод. — Докл. АН СССР, 142, № 1.
- Кузнецов С. Н. 1970. Микрофлора озер и ее геохимическая деятельность. Л., «Наука».
- Кузнецов Ю. В. 1969. О формах нахождения иония ( $^{230}\text{Th}$ ) и тория ( $^{232}\text{Th}$ ) в океане. — Геохимия, № 2.
- Кузнецов Ю. В. 1971. Радиохимические основы неравновесных методов датирования океанических осадков. — Автореф. докт. дис. Л., Химико-техпол. ин-т им. Ленсовета.
- Кузнецов Ю. В. 1976. Радиохронология океана. М., Атомиздат.
- Кузнецов Ю. В., Елизарова А. Н., Лисицын А. П. 1972. О роли ионного обмена в удалении  $^{232}\text{Th}$  из океанической воды в осадки. — Радиохимия, 14, № 3.
- Кузнецов Ю. В., Елизарова А. Н., Френклиз М. С. 1966. Исследование механизма осаждения протактиния и иония из океанических взвесей. — Радиохимия, 8, вып. 4.
- Кузнецов Ю. В., Лисицын А. П., Елизарова А. Н., Френклиз М. С. 1966. Исследование механизма осаждения протактиния и иония из океанических взвесей. — Радиохимия, 8, вып. 4.
- Кузнецов Ю. В., Симонок З. В., Елизарова А. Н., Лисицын А. П. 1966. Содержание протактиния и изотопов тория в океанических водах. — Радиохимия, 8, вып. 4.
- Кузнецов Ю. В., Симонок З. В., Лисицын А. П., Френклиз М. С. 1968а. Изотопы тория ( $^{230}\text{Th}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ), в поверхностном слое донных осадков из Индийского океана. — Геохимия, № 2.
- Кузнецов Ю. В., Симонок З. В., Лисицын А. П., Френклиз М. С. 1968б. Уран и радий в поверхностном слое осадков. — Геохимия, № 3.
- Кузнецов Ю. В., Щebetковский В. Н., Трисон А. Г. 1974. Основы очистки воды от радиоактивных загрязнений. М., Атомиздат.
- Куницын В. М. 1969. Уран, торий и продукты их распада в вулканических процессах. Автореф. канд. дис. Л., Радпечный ин-т.
- Ламбет М. С., Николаев Д. С. 1962. Формы нахождения урана в водах Азовского моря, некоторых лиманах и реках Азово-Черноморского бассейна. — Докл. АН СССР, 142, № 3.
- Ласкорин Б. Н., Метельников С. С., Терентьев А. С. 1959. Извлечение урана из природных вод. — Труды II Международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Доклады советских ученых. М., Госатомиздат.
- Лебединцев А. А. 1892. Предварительный отчет о химическом исследовании Черного и Азовского морей летом 1891 г. — Зап. Новороссийского об-ва естествоиспытателей, 16, № 2.
- Лебединцев А. А. 1894. Отчет о научной поездке по Черному морю на транспорте «Ингул» в 1892 г. — Записки Новороссийского об-ва естествоиспытателей, 18, № 1.
- Левин Б. Ю., Коаловская С. В., Старикова А. Г. 1958. Средний химический состав метеоритов. — Метеоритика, вып. 14.



- Лещенко В. М. 1950. Об окислительно-восстановительном потенциале серы. — Гидрохим. материалы, 17.
- Ленинджер А. 1974. Биохимия. М., «Мир».
- Ленц Э. Х. 1950. Избр. труды. М., Изд-во АН СССР.
- Леонов А. В., Айзатуллин Т. А. 1977. Киветки и механизм трансформации соединений биофильных элементов (С, О, N, P, S) в водных экологических системах — В кн.: Итоги науки и техники. Общая экология. Биоценология. Гидробиология. Т. 4. М., ВИНТИ АН СССР.
- Лепешков Н. Н., Розен Б. Я. 1972. Минеральные дары моря. М., «Наука».
- Лисицын А. П. 1955. Некоторые данные о распределении взвеси в водах Курило-Камчатской впадины. — Труды Ин-та океанологии АН СССР, 12.
- Лисицын А. П. 1960. Распределение и состав взвеси из вод Индийского океана. Сообщение 1. Количественное распределение — Океанологические исследования, № 2. М., Изд-во АН СССР.
- Лисицын А. П. 1961. Распределение и состав взвеси из вод Индийского океана. Сообщение 2. Гранулометрический состав взвеси. — Океанологические исследования, № 3. М., Изд-во АН СССР.
- Лисицын А. П. 1962. Распределение и состав взвеси из вод Индийского океана. Сообщение 3. Сопоставление гранулометрического состава взвеси и донных осадков. — Океанологические исследования, № 5. М., Изд-во АН СССР.
- Лисицын А. П. 1964. Распределение и химический состав взвеси в водах Индийского океана. — В кн.: Океанологические исследования, № 10. М., «Наука».
- Лисицын А. П. 1966а. Процессы современного осадкообразования в Беринговом море. М., «Наука».
- Лисицын А. П. 1966б. Процессы современного осадкообразования в океанах. Автореф. докт. дис. М., Ин-т океанологии АН СССР.
- Лисицын А. П. 1974. Осадкообразование в океанах. М., «Наука».
- Лисицын А. П. 1978. Процессы океанской седиментации (литология и геохимия). М., «Наука».
- Лисицын А. П., Белая Ю. Н., Богданов Ю. А., Богдановский А. Н. 1966. Закономерности распределения и формы кремния, взвешенного в водах Мирового океана. — В кн.: Геохимия кремнезема. М., «Наука».
- Лисицын А. П., Богданов Ю. А. 1970. Взвесь в водах Тихого океана. — Тихий океан, т. 6, кн. 1. М., «Наука».
- Лисицын А. П., Богданов Ю. А. 1975. Гранулометрический, минералогический и химический состав взвеси — Геолого-геофизический атлас Индийского океана. М., АН СССР, ГУГК при СМ СССР.
- Лисицын А. П., Богданов Ю. А., Емельянов Р. М., Мансийко А. Н., Пустельников О. С., Серова В. В. 1975. Взвешенные вещества в водах Атлантического океана. — В кн.: Осадконакопление в Атлантическом океане. Калининград, Изд-во «Калининградская правда».
- Лисицын А. П., Богданов Ю. А., Мурдмаа И. О., Серова В. В., Зверинская И. Б., Лебедев А. И., Лукашин В. Н., Гордеев В. В. 1976. Металлоносные осадки и их генезис. — В кн.: Геолого-геофизические исследования в восточной части Тихого океана. М., «Наука».
- Лисицын А. П., Гордеев В. В. 1974. О химическом составе взвеси и воды морей и океанов. — Литология и полезные ископаемые, вып. 3.
- Лисицын А. П., Емельянов Е. М., Ельцина Г. Н. 1977. Геохимия осадков Атлантического океана. Карбонаты и кремнезем. М., «Наука».
- Лубченко Н. Ю., Белова И. В. 1973. Миграция элементов в речных водах. — Литология и полезные ископаемые, № 2.
- Лукашев Ю. Ф. 1973а. Соединения азота в воде северо-тропической зоны Атлантического океана. — В кн.: Исследования по химии моря. М., «Наука».
- Лукашев Ю. Ф. 1973б. Неорганические формы азота в водах юго-восточной части тропической Атлантики. — В кн.: Исследования по химии моря. М., «Наука».
- Лукашев Ю. Ф. 1977. Соединения азота в водах тропической зоны Атлантического океана. Канд. дис. М., Ин-т океанологии АН СССР.
- Лукашев Ю. Ф., Бекасова О. Д. 1974. Широтное изменение содержания органических и минеральных соединений азота и растительных пигментов в воде северо-тропической зоны Атлантики. — Океанология, 14, вып. 5.
- Лукашев Ю. Ф., Чернякова А. М. 1979. Изменчивость поля нитратов в связи с прохождением вихревых образований. — Океанология, 19, вып. 4.
- Лукашин В. Н. 1974. Распределение микроэлементов в Индийском океане. Канд. дис. М., Ин-т океанологии АН СССР.
- Люцарев С. В. 1968. Метод и прибор для определения органического углерода в морской воде. — В кн.: Методы рыбохозяйственных химико-океанографических исследований, т. 1 и 2. М., ОИТИ ВНИРО.
- Люцарев С. В. 1973. Инжекционный метод определения органического углерода в морской воде. — В кн.: Современные методы рыбохозяйственных морских гидрохимических исследований. М., «Пищевая промышленность».
- Люцарев С. В., Миркина С. Д., Романович Е. А., Сметанкин А. В. 1975. Растворенный органический углерод и фосфор в водах восточной части экваториального района Тихого океана. — В кн.: Экосистемы полагалии Тихого океана. М., «Наука».
- Люцарев С. В., Романович Е. А. 1975. Органический углерод, фосфор и азот

- в водах Японского моря. — Океанология, 15, вып. 2.
- Люцарен С. В., Романкевич Е. А., Семенов А. Д., Финенко Э. З. 1972. Предварительные результаты исследования органического вещества морской воды (50-й рейс НИС «Витязь»). — Экспресс-информация ЦНИИТЭИРХ, серия 9, вып. 3. М., М-во рыбного хоз-ва СССР.
- Люцарен С. В., Сапожников В. В., Селифонова Е. П. 1973. Использование ультрафиолетового облучателя для определения валового фосфора в экспедиционных условиях. — Океанология, 14, вып. 5.
- Ляпин Ю. И. 1968а. Насыщенность карбонатом кальция вод Тихого океана. — Океанология, 8, вып. 1.
- Ляпин Ю. И. 1968б. Графический метод определения насыщенности карбонатом кальция вод океана. — Океанология, 8, вып. 2.
- Ляпин Ю. И. 1968в. О влиянии больших давлений на произведение растворимости карбоната кальция в морской воде. — Труды Ленинградского гидромет. ин-та, 30.
- Ляпин Ю. И. 1970. Насыщенность карбонатом кальция воды Охотского моря. — Океанология, 10, вып. 6.
- Ляпин Ю. И. 1971а. Обмен  $\text{CO}_2$  между океаном и атмосферой в юго-восточной Атлантике. — Океанология, 11, вып. 1.
- Ляпин Ю. И. 1971б. Кальций и магний в водах западной части тропической Атлантики. — Океанология, 11, вып. 4.
- Ляпин Ю. И. 1972. Насыщенность вод Атлантического океана карбонатом кальция. — Океанология, 12, вып. 6.
- Ляпин Ю. И. 1975. О скорости обмена  $\text{CO}_2$  между океаном и атмосферой в Центральной Атлантике. — В кн.: Взаимодействие океана и атмосферы. Л., Ленинградский Гидромет. ин-т.
- Ляпин Ю. И. 1978а. Расчет элементов карбонатной системы. — Методы гидрохимических исследований океана М., «Наука».
- Ляпин Ю. И. 1978б. О скорости обмена кислородом между океаном и атмосферой. — Океанология, 18, вып. 6.
- Ляпин Ю. И., Иваненков В. Н. 1975. Элементы карбонатной системы в водах Атлантического океана. — В кн.: Химико-океанографические исследования морей и океанов. М., «Наука».
- Ляпин Ю. И., Иваненков В. Н. 1977. Щелочно-хлорный коэффициент (ALK Cl), pH. Атлас океанов, ч. 2, Атлантический и Индийский океаны, л. 234 В, Г. 235 А, Гл. упр. навигации и океанографии МО СССР.
- Ляпин Ю. И., Кондратьева В. В. 1968. Состав карбонатного осадка, выделенного из океанской воды. — Цитология и микробиология, вып. 2.
- Лященко А. К. 1968. Размещение ионов гидратных комплексов в структуре водного раствора. — Ж. структ. химии, 9, № 5.
- Лященко А. К. 1976. Состояние и роль воды в растворах электролитов широкой области концентраций растворенного вещества. — В кн.: Термодинамика и строение растворов. Иваново, Ивановский хим.-технол. ин-т.
- Лященко А. К. 1977. Состояние воды в водно-солевых системах и температурная зависимость растворимости солей. — В кн.: Основные параметры природных процессов эндогенного рудообразования. Тезисы докладов Всесоюз. совещания, т. III. Новосибирск, Ин-т геологии и геофизики СО АН СССР.
- Макогон Ю. Ф., Требин Ф. А., Трофимук А. А., Царев В. Р., Черский Н. В. 1971. Обнаружение месторождений природного газа в твердом (газовый гидрат) состоянии. — Докл. АН СССР, 196, № 1.
- Максимова М. П., Чернякова А. М. 1968. К вопросу о растворимости кислорода в морской воде. — Океанология, 8, вып. 5.
- Материалы III конгресса портовиков. 1958. Амстердам. Раздел IV, р. 404—410.
- Матмуратов С. А. 1975. Цезий-137 в экосистемах водоемов Балхаш-Алакольского бассейна. Автореф. канд. дис. Алма-Ата, Ин-т зоологии АН КазССР.
- Международная конвенция по предотвращению загрязнения моря нефтью 1954 г. и материалы Международной конференции по предотвращению загрязнения моря 1962 г. 1966. М., «Транспорт».
- Международные океанологические таблицы для определения растворимости кислорода 1974. ЮНЕСКО.
- Мейсон Б. 1965. Метеориты. М., «Мир».
- Мельников И. А. 1975. Микропланктон и органический детрит в водах юго-восточной части Тихого океана. — Океанология, 15, вып. 1.
- Мельников И. А., Павлов Г. Л. 1978. Особенности распределения органического углерода в водах и льдах Арктического бассейна. — Океанология, 18, вып. 2.
- Менделеев Д. И. 1947. Основы химии. Т. 1. М. — Л., Госхимиздат.
- Меро Д. 1969. Минеральные богатства океана М., Прогресс.
- Методы гидрохимических исследований океана. 1978. М., «Наука».
- Методы научения осадочных пород. 1957. М., Гостеолиздат.
- Микулин Г. И. 1968. Пути построения количественной теории концентрированных водных растворов сильных электролитов. — В кн.: Вопросы физико-химии растворов электролитов. Л., «Химия».
- Мировой водный баланс и водные ресурсы Земли. 1974. Л., Гидрометеоиздат.
- Миронов О. Г. 1969. К вопросу самоочищения морской воды от нефтепродуктов. — Гидробиол. ж., 4.
- Миронов О. Г. 1971. Нефтеокисляющие микроорганизмы в море. Киев, «Наукова думка».
- Мигунов В. А. 1967а. О положении молекул воды в пустотах льдоподобной струк-

- туры жидкой воды и степени заполнения пустот. — Ж. структ. химии, 8, № 4.
- Михайлов В. А. 19676. Ледоподобная модель Самойлова и термодинамические свойства воды. Рассмотрение методом Фраппа—Квиста. — Ж. структ. химии, 8, № 2.
- Михайлов В. А. 1968. Строеие и термодинамические свойства водных растворов неэлектролитов. II. Формулы для термодинамических функций и сравнение с опытом. — Ж. структ. химии, 9, № 3.
- Михайлов В. А., Пономарева Л. И. 1968. Строеие и термодинамические свойства водных растворов неэлектролитов. I. Описание модели. — Ж. структ. химии, 9, № 1.
- Михайлов С. В. 1969. Мировой океан и человечество. М., «Экономика».
- Мияке Я. 1969. Основы геохимии. Л., «Недра».
- Мокиевская В. В. 1960. К вопросу о существовании железа в морских и иловых водах Черного моря. — Труды Океанограф. комиссии АН СССР, 10, № 2.
- Мокиевская В. В. 1961. Марганец в воде Черного моря. — Докл. АН СССР, 137, № 6.
- Монин А. С. 1977. История Земли. Л., «Наука».
- Монин А. С., Каменкович В. М., Корт В. Г. 1974. Изменчивость Мирового океана. Л., Гидрометеонадат.
- Мордасова Н. В. 1970. Содержание хлорофилла в воде и льдах Антарктиды. — Труды молодых ученых Всесоюз. н.-и. ин-та морского рыбного хозяйства и океанографии, вып. 3.
- Морозова Н. В., Федосов М. В. 1972. О содержании хлорофилла и феофетина в воде и льдах Баренцева моря. — Труды Всесоюз. н.-и. ин-та морского рыбного хозяйства и океанографии, 75.
- Морозов Н. П. 1968. Геохимия лития и рубидия в море. Канд. дис. М., Ин-т океанологии АН СССР.
- Морозов Н. П. 1968. К геохимии редких щелочных элементов в океанах и морях. — Океанология, 8, вып. 2.
- Морозов Н. П., Демина Л. Л. (в печати). Тяжелые и переходные металлы в воде и взвеси Атлантического океана. — В кн.: Проблемы морской геологии. М., «Наука».
- Морозов Н. П., Патин С. А., Демина Л. Л. 1975. Переходные и тяжелые металлы в водах Северной Атлантики. — Труды Гос. океанограф. ин-та, 127.
- Муромцев А. М. 1958. Основные черты гидрологии Тихого океана. Л., Гидрометеонадат.
- Муромцев А. М. 1959. Основные черты гидрологии Индийского океана. Л., Гидрометеонадат.
- Муромцев А. М. 1963. Основные черты гидрологии Атлантического океана. Л., Гидрометеонадат.
- Набавитов Ю. Р., Сапожников В. В., Чернякова А. М. 1975. Расчет биохимического потребления кислорода на меридиональном разрезе в Индийском океане. — В кн.: Химико-океанологические исследования морей и океанов. М., «Наука».
- Намиот А. Ю., Бондарева М. М. 1963. Растворимость газов в воде под давлением. М., Гостопиздат.
- Намиот А. Ю., Городецкая Л. Е. 1970. Растворимость газов во льду. — Докл. АН СССР, 190, № 3.
- Нейрат Г., Бейли К. 1956. Белки. М., ИЛ.
- Нелено Б. А. 1970. Ядерная гидрофизика. М., Атомиздат.
- Немировская И. А., Нестерова М. П., Ануфриева Н. М., Нейман В. Г. 1977. Неполярные углеводороды в морских водах. — В кн.: Химико-океанологические исследования в океане. М., «Наука».
- Нестерова М. П. 1967. Химико-механизированная зачистка танков нефтеналивных судов. М., «Транспорт».
- Нестерова М. П. 1968. Эмульсионный метод очистки нефтеналивных судов от нефтеостатков. Автореф. канд. дис. М., Ин-т нефтехим. и газовой промышленности. Губкина.
- Нестерова М. П. 1972. О предотвращении загрязнения моря нефтью в процессе очистки нефтеналивных судов. — В кн.: Исследования по теоретической и прикладной химии моря. М., «Наука».
- Нестерова М. П. 1978. Борьба с нефтяным загрязнением океана. — Природа, № 11.
- Нестерова М. П., Катунин М. А. 1965. Химико-механизированная мойка танков под пищевые сыпучие грузы препаратом МЛ-6. — Техничко-экон. информ., № 6. М., М-во морского флота СССР.
- Нестерова М. П., Кочкин П. И. 1975. Очистка емкостей от остатков нефтепродуктов. М., ЦНИИТЭнефтехим.
- Нестерова М. П., Таубман А. В. 1973. Эмульгирование в растворах смесей поверхностно-активных веществ. — В кн.: Успехи коллоидной химии. М., «Наука».
- Никитин В. П. 1928. Вертикальное распределение планктона в Черном море. — Труды Особой зоол. лаборатории и Севастопольской биол. станции АН СССР, серия 2, № 9.
- Никитин В. Н. 1930. Распределение зоопланктона Черного моря в связи с гидрологическими условиями. — Труды 2-го Всесоюз. гидрол. съезда. Л., Гидрометеонадат.
- Никитин В. Н. 1940. Основные закономерности распределения жизни в Черном море. — Труды Ин-та океанологии АН СССР, 3.
- Никитин М. В. 1928. Руководство для главнейших гидрохимических определений в море. Л., Гл. гидрограф. упр. ВМФ СССР.
- Никитин В. М. 1931. Определение солености по хлору в воде Черного моря. — Зап. по гидрографии, 66.

- Николаев Д. С., Дрозжин В. М., Лазарев К. Ф., Корн О. П. 1969. Геохимический баланс радиоактивных элементов в бассейне Черного и Азовского морей. Баланс изотопов тория. — Радиохимия, 11, вып. 6.
- Новиков П. Д., Крылов О. Т. 1973. Химическое строение ионов и селективная сорбция урана. — В кн.: Теория и практика сорбционных процессов, вып. 8. Воронеж, Изд-во ВГУ.
- Новиков П. Д., Крылов О. Т., Сычкова Г. И., Чепенко Б. А. 1975. Сорбционное концентрирование меди, никеля, кобальта и урана для определения содержания этих элементов в морской воде. — В кн.: Химико-океанологические исследования. М., «Наука».
- Новиков П. Д., Миропольский М. Х., Талалаев Б. М. 1972. О сорбции микроэлементов морской воды ионообменными смолами. — Океанология, 18, № 1.
- Новиков П. Д., Маслов Б. Ф. 1974. Состояние и тенденция развития методов навлечения урана из морской воды. — Тезисы докладов 1-й Всесоюз. конференции по химии урана. М., ЦИИЯтоминформ.
- Новицкий В. П. 1964. Вертикальное строение водной толщи и общие черты циркуляции вод Черного моря. — Труды Азово-Черноморского и.и. ин-та морского рыбного хоз-ва и океанографии, № 23.
- Новоселов А. А. 1962. Изучение биохимического потребления кислорода в воде северной части Атлантического океана. — Океанология, 2, вып. 1.
- Новоселов А. А., Романов А. С. 1973. О степени неконсервативности кислорода и фосфатов в водах экваториальной Атлантики. — В кн.: Тропическая зона Мирового океана. М., «Наука».
- Нунуперов С. М. 1971. Предотвращение загрязнения моря нефтью. М., «Транспорт».
- Овсяный Е. И. 1972. Ванадий и молибден в воде Черного моря. — В кн.: Вопросы физики моря. Севастополь, Морской гидрофиз. ин-т АН УССР.
- Одум Е. 1968. Экология. М., «Просвещение».
- Океанографические таблицы 1934 М., Наркомвзм СССР. Гидрометеорологический комитет СССР.
- Океанологические таблицы. 1957. Л., Гидрометеоиздат.
- Океанографические таблицы. 1975. (4-е изд.) Л., Гидрометеоиздат.
- Океанологические исследования, № 4. 1964. М., Изд-во АН СССР.
- Орадовский С. Г. 1972. Научение биогенного химического состава льдов Баренцева моря. — Труды Всесоюз. и.и. ин-та морского рыбного хоз-ва и океанографии, 75.
- Орадовский С. Г. 1973. Некоторые особенности химического состава припайного антарктического льда. — Труды Сов. антаркт. экспедиции, 59.
- Орадовский С. Г. 1974. Исследования химического состава морских антарктических льдов. — Океанология, 14, вып. 1.
- Орадовский С. Г., Симонов А. И., Ющак А. А. 1975. Исследование характера распределения химических загрязнений в зоне Гольфстрима и их влияния на первичную продуктивность океанических вод. — Метеорология и гидрология, № 2.
- Орадовский С. Г., Филонов А. Е. 1972. Некоторые данные по химии льдов и прилегающих вод Северного Каспия. — Труды Всесоюз. и.и. ин-та морского рыбного хоз-ва и океанографии, 75.
- Орешкин В. Н. 1977. Изучение распределения и миграции кадмия в Тихом океане с помощью методов атомно-абсорбционного и атомно-флуоресцентного анализа с непламенной атомизацией твердых проб. Канд. дис. М., Ин-т океанологии АН СССР.
- Осницкая Л. К. 1949. Активность культур десульфуризирующих микроорганизмов, выделенных с разных глубин Черного моря. — Микробиология, 18, № 6.
- Парик Н. В. 1975. Биология Индийского океана. — В кн.: Индийский океан. М., «Мысль».
- Патент Великобритании № 192063. 1970.
- Патент Франции № 1460102. 1965.
- Патин С. А. 1977. Влияние загрязнения на биологические ресурсы и продуктивность Мирового океана. М., Пищепромиздат.
- Патин С. А., Ткаченко В. Н. 1971. Биогеохимическое поведение тория-234 в морской среде. — Труды АтлантНИРО, вып. 44.
- Павлова М. В. 1969. Биохимия сине-зеленых водорослей. — В кн.: Биология сине-зеленых водорослей, вып. 2. М., Изд-во МГУ.
- Петров Ю. М., Старикова О. Б., Курякова З. И. 1976. Тяжелые металлы и нефтепродукты в водах Северного, Норвежского и Балтийского морей. — Океанология, 16, вып. 5.
- Пилипчук М. Ф., Волков Н. И. 1967. Молибден в воде Черного и Азовского морей. — Геохимия, № 8.
- Полдверарт А. 1957. Химия земной коры. Земная кора. М., ИЛ.
- Поликарпов Г. Г. 1964. Радиоэкология морских организмов. М., Атомиздат.
- Поликарпов Г. Г. 1970. Морская радиоэкология. Киев, «Наукова думка».
- Помизовский А. М. 1953. К вопросу геохимии брома Азово-Черноморского бассейна. — Труды Крымского филиала АН СССР, 4, № 1.
- Понимарев А. И. 1951. Методы химического анализа минералов и горных пород. М., Изд-во АН СССР.
- Попов Н. И. 1974. Обзор исследований по органическому комплексованию элементов в морской воде. — В кн.: Формы элемен-

- тов и радионуклидов в морской воде. М., «Наука».
- Попов Н. Н., Орлов В. М., Патин С. А., Ушаков Н. П. 1964. Стронций-90 в поверхностных водах Индийского океана в 1960—1961 гг. — Океанология, 4, вып. 3.
- Попов Н. Н., Орлов В. М., Патин С. А. 1966. Стронций-90 в глубинных водах Индийского океана. — Труды Ин-та океанологии АН СССР, 82.
- Птицын О. Б. 1967. Природа сил, определяющих нативные пространственные структуры глобулярных белков. — Успехи соврем. биологии, 63, № 1.
- Рожанская Л. И. 1963. Содержание кобальта в воде Черного и Азовского морей. — Труды Севастопольской биол. станции АН СССР, 16.
- Романкевич Е. А. 1971. Связь органического вещества взвеси, донных осадков и бентоса с биологической продуктивностью. — Докл. АН СССР, 198, № 5.
- Романкевич Е. А. 1977. Геохимия органического вещества в океане. М., «Наука».
- Ронов А. Б. 1964. Общие тенденции в эволюции состава земной коры, океана и атмосферы. — Геохимия, № 8.
- Роуз Э. 1971. Химическая микробиология. М., «Мир».
- Руби В. В. 1957. Эволюция гидросферы и атмосферы в связи со специальным рассмотрением вероятного состава древней атмосферы. — В кн.: Земная кора. М., ИЛ.
- Рудаков Е. С. 1968. Термодинамика межмолекулярного взаимодействия. Новосибирск, «Наука».
- Рябинин А. И., Романов А. С. 1973. Мышьяк и сурьма в тропической зоне Атлантического океана. — Геохимия, № 2.
- Рябинин А. И., Романов А. С., Хатамов Ш., Хамидова Р. 1974. К вопросу о золоте в водах Мирового океана. — Геохимия, № 1.
- Савельев Б. А. 1963. Строение, состав и свойства ледяного покрова морских и пресных водоемов. Изд-во МГУ.
- Самарина Б. С. 1977. Гидрогеохимия. Изд-во ЛГУ.
- Самойлова О. Я. 1946. Координационное число в структуре некоторых жидкостей — Ж. физ. химии, 20, № 12.
- Самойлова О. Я. 1957. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М., Изд-во АН СССР.
- Самойлов О. Я., Мосова Т. А. 1965. Структурные особенности воды — Ж. структ. химии, 6, № 6.
- Самойлов О. Я., Соколов Д. С. 1957. О возможных причинах вертикальной гидрохимической зональности артезианских вод. — Изв. АН СССР ОХН, № 3.
- Сапожников В. В. 1974. Фосфаты. — Атлас океанов, ч. 1. Тихий океан, л. 236, 237, 238 А, Б, 240, 241, 242. Л. Гл. упр. авиации и океанграфии МО СССР.
- Сапожников В. В. 1975. Трансформация соединений азота в экваториальной Пацифике. — Труды Ин-та океанологии АН СССР, 102.
- Сапожников В. В. 1978. Определение аммонийного азота в морской воде. — В кн.: Методы гидрохимических исследований океана. М., «Наука».
- Сапожников В. В., Винтовкин В. Р. 1974. Валовый азот и фосфор в зоне экваториальной дивергенции. — Экспресс-информация, серия 9. Промысловая океанология, вып. 9д. М., ЦНИИТЭИРХ, М-во рыбного хоз-ва СССР.
- Сапожников В. В., Винтовкин В. Р. 1974. Основные закономерности вертикального распределения аммонийных солей в восточноэкваториальном районе Тихого океана и в зоне Перуанского апвеллинга (по материалам 17-го рейса НИС «Академик Курчатов»). — Экспресс-информация, серия 9. Промысловая океанология, вып. 10. М., ЦНИИТЭИРХ, М-во рыбного хоз-ва СССР.
- Сапожников В. В., Гусарова А. И., Лукашев Ю. Ф. 1973. Определение нитратов в морской воде. — В кн.: Химия морей и океанов. М., «Наука».
- Сапожников В. В., Медведева Т. Н., Сычкова Г. И. 1975. Определение аммиака в морской воде. — В кн.: Химико-океанографические исследования морей и океанов. М., «Наука».
- Сапожников В. В., Мокиевская В. В. 1966. Неорганический и органический фосфор. — В кн.: Тихий океан, т. 3. Химия Тихого океана. М., «Наука».
- Сапожников В. В., Соколова И. В. 1978. Определение валового азота. — В кн.: Методы гидрохимических исследований океана. М., «Наука».
- Сапожников В. В., Чернякова А. М. 1967. Распределение и некоторые вопросы выявления экстремальных концентраций кислорода и фосфатов в Тихом океане. — Труды Ин-та океанологии АН СССР, 83.
- Селиванов Л. С. 1946. Геохимия и биогеохимия рассеянного брома. — Труды Биогеохимической лаборатории АН СССР, 8.
- Семенов А. Д., Брызгалов В. А., Косменко Л. С. 1975. Фотохимическое окисление азотсодержащих органических соединений природных вод. — Гидрохим. материалы, т. 62.
- Семина Г. И. 1974. Фитопланктон Тихого океана. М., «Наука».
- Симонов А. И. 1977. Предисловие к русскому изданию книги А. Нельсон-Смит «Нефть и экология моря» М., «Прогресс».
- Симонов А. И., Голтарев Н. П. 1972. Современный и перспективный водный и солевой баланс южных морей. — Труды Гос. океаногр. ин-та ГУГМС, вып. 108.
- Симонов А. И., Орадовский С. Г., Юшак А. А. 1974. Современное состояние химического загрязнения вод Северной Атлантики. — Метеорология и гидрология, № 3.



- Синюков В. В. 1976. Структура одноатомных жидкостей, воды и водных растворов электролитов. Историко-химический анализ. М., «Наука».
- Скопинцев Б. А. 1947. О кислородном эквиваленте органического вещества природных вод. — Докл. АН СССР, 58, № 9.
- Скопинцев Б. А. 1948. Результаты применения некоторых методов определения органического вещества в морской воде. — Труды Гос. океаногр. ин-та ГУГМС, № 4 (16).
- Скопинцев Б. А. 1950. Органическое вещество в природных водах (водный гумус). — Труды Гос. океаногр. ин-та ГУГМС, вып. 17 (29).
- Скопинцев Б. А. 1953. О распределении сероводорода в Черном море. — Метеорология и гидрология, № 7.
- Скопинцев Б. А. 1957. Изучение окислительно-восстановительного потенциала в водах Черного моря. — Гидрохим. материалы, 27.
- Скопинцев Б. А. 1960. Органическое вещество в водах морей. — Труды Морского гидрофиз. ин-та АН СССР, 19.
- Скопинцев Б. А. 1961. Некоторые результаты изучения органического вещества в морских водах применительно к познанию процессов осадкообразования — В кн.: Современные осадки морей и океанов. М., Изд-во АН СССР.
- Скопинцев Б. А. 1962. О биохимическом потреблении кислорода в водах северной части Атлантики. — Океанология, 2, вып. 6.
- Скопинцев Б. А. 1964а. Расчет образования и окисления органического вещества в морских водах. — Океанологические исследования, № 13. М., «Наука».
- Скопинцев Б. А. 1964б. Исследование слоя кислородного минимума в северной части Атлантического океана осенью 1959 г. — Океанологические исследования, № 13. М., «Наука».
- Скопинцев Б. А. 1966. Некоторые соображения о распределении и состоянии органического вещества в водах океана. — Океанология, 6, вып. 3.
- Скопинцев Б. А. 1968. Исследование некоторых восстановительных и окислительных процессов в Черном море. — Океанология, 8, вып. 3.
- Скопинцев Б. А. 1971. Современные достижения в изучении органического вещества вод океана. — Океанология, 11, вып. 6.
- Скопинцев Б. А. 1972а. Степень насыщенности воды Черного моря карбонатом кальция. — Океанология, 12, вып. 4.
- Скопинцев Б. А. 1972б. О насыщенности глубинных черноморских вод фосфатом кальция. — Океанология, 12, вып. 5.
- Скопинцев Б. А. 1973а. Коэффициенты активности некоторых ионов, находящихся в воде Черного моря. — Труды Ин-та океанологии АН СССР, 63.
- Скопинцев Б. А. 1973б. Среднее время пребывания некоторых элементов в воде Черного моря. — Океанология, 13, вып. 6.
- Скопинцев Б. А. 1975а. Потребление кислорода в глубинных водах океанов. — Океанология, 15, вып. 5.
- Скопинцев Б. А. 1975б. Формирование современного химического состава вод Черного моря. Л., Гидрометеонадат.
- Скопинцев Б. А. 1976. Закономерности разложения органического вещества отмершего планктона. — Водные ресурсы, № 2.
- Скопинцев Б. А. 1979. Достижения в изучении органического вещества океанских вод. — В кн.: Успехи советской океанологии. М., «Наука».
- Скопинцев Б. А., Бакулина А. Г., Бикбулатова Е. М., Курявцева Н. А., Мельникова Н. И. 1972. Органическое вещество в воде Волги и ее водохранилищ в июне 1966 г. и июле 1969 г. — Труды Ин-та биологии внутренних вод АН СССР, № 23 (26).
- Скопинцев Б. А., Бикбулатов Э. С., Мельникова Н. И. 1976. Об определении органического углерода персульфатным методом в водах, богатых хлоридами. — Океанология, 16, вып. 6.
- Скопинцев Б. А., Воробьева Р. В., Штукоевская Л. А. 1957. Определение кальция и магния в морской воде при помощи комплексометрического метода. — Гидрохим. материалы, 27.
- Скопинцев Б. А., Губин Ф. А. 1955. Некоторые результаты гидрохимических исследований в Черном море в 1952—1953 гг. — Труды Морского гидрофиз. ин-та АН СССР, 3.
- Скопинцев Б. А., Губин Ф. А., Воробьева Р. В., Вершинина О. А. 1958. Содержание главных компонентов солевого состава в воде Черного моря. — Труды Гидрофиз. ин-та АН СССР, 12.
- Скопинцев Б. А., Жаворонкина В. К. 1962. Результаты определения растворенного кислорода в водах субтропической и тропической областей северной части Атлантического океана в августе — октябре 1959 г. — Труды Гидрофиз. ин-та АН СССР, 25.
- Скопинцев Б. А., Кабанов В. В. 1958. Комплексометрический метод определения кальция и магния в морских водах. — Труды Морского гидрофиз. ин-та АН СССР, 13.
- Скопинцев Б. А., Карпов А. В. 1966. Органический фосфор в водах Атлантического океана, Средиземного и Черного морей. — В кн.: Химические процессы в морях и океанах. М., «Наука».
- Скопинцев Б. А., Крылова Л. П. 1955. Вынос органического вещества крупнейшими реками Советского Союза. — Докл. АН СССР, 106, № 4.
- Скопинцев Б. А., Ледовской М. С. 1963. Растворенный кислород в воде Черного моря в 1959—1960 гг. — Океанология, 3, № 6.
- Скопинцев Б. А., Любимова Е. М., Тимофеев С. Н. 1964. Изучение минерализа-

- ции органического вещества отмершего планктона в анаэробных условиях. — В кн.: Технология воды, 8, № 1. Прага, Химико-технол. ин-т.
- Скопинцев Б. А., Максимова М. П. 1970. Расчет содержания свободной углекислоты и отдельных форм сернистых соединений в воде Черного моря. — В кн.: Химические ресурсы морей и океанов. М., «Наука».
- Скопинцев Б. А., Попова Т. П. 1963. О накоплении марганца в водах сероводородных бассейнов на примере Черного моря. — Труды Геол. ин-та АН СССР, 97.
- Скопинцев Б. А., Роменская Н. Н., Смирнов Э. В. 1966. Новые определения окислительно-восстановительного потенциала в воде Черного моря. — Океанология, 6, вып. 5.
- Скопинцев Б. А., Смирнов Э. В. 1962. О распределении сероводорода в Черном море осенью 1960 г. — Океанология, 2, вып. 3.
- Скопинцев Б. А., Смирнов Э. В. 1965. Сероводород в глубинных водах открытой части Черного моря. — Океанология, 5, вып. 6.
- Скопинцев Б. А., Тимофеева С. Н. 1960а. Органический углерод в водах северной части Черного моря. — Докл. АН СССР, 134, № 3.
- Скопинцев Б. А., Тимофеева С. П. 1960б. Содержание органического углерода в воде северо-восточной части Атлантического океана. — Докл. АН СССР, 133, № 3.
- Скопинцев Б. А., Тимофеева С. Н. 1961. Применение метода сухого сжигания, предложенного Л. П. Крыловой, к определению органического углерода в морских водах. — Гидрохим. материалы, 32.
- Скопинцев Б. А., Тимофеева С. Н. 1962. Содержание органического углерода в водах Балтийского и Северного морей, субтропической и тропической областей северной части Атлантического океана. — Труды Морского гидрофиз. ин-та АН СССР, 25.
- Скопинцев Б. А., Тимофеева С. Н., Вершинина О. А. 1966. Органический углерод в водах приэкваториальной и южной части Атлантического океана и Средиземного моря. — Океанология, 6, вып. 2.
- Скопинцев Б. А., Тимофеева С. Н., Даниленко А. Ф., Соколова М. В. 1967. Органический углерод, азот и фосфор и их минеральные производные в воде Черного моря. — Океанология, 7, вып. 3.
- Скопинцев Б. А., Тимофеева С. Н., Даниленко А. Ф., Соколова М. В. 1971. Органическое вещество в воде Черного моря и его минеральные производные. — В кн.: Органические вещества современных ископаемых осадков. М., «Наука».
- Слесаренко В. Н. 1973. Современные методы опреснения морских и соленых вод. М., «Энергия».
- Сметанин Д. А. 1959. О причинах возникновения слоя кислородного минимума и закономерностях его расположения в океане. — Труды Ин-та океанологии АН СССР, 33.
- Сметанин Д. А. 1962. Некоторые черты меридионального распределения химических характеристик в Тихом океане. — Труды Ин-та океанологии АН СССР, 54.
- Смирнов Б. А. 1969а. Сравнительное изучение состава сложных смесей органических веществ комбинированным спектральным микрометодом анализа. — В кн.: Методы анализа органических соединений нефти, их смесей и производных, т. 2. М., «Наука».
- Смирнов Б. А. 1969б. К проблеме биохимического происхождения нафтопарафиновых углеводородов и других классов соединений в нефти. — Изв. АН СССР. Серия биол., № 4.
- Смирнов Б. А., Бродский Е. С., Заикин В. Г. 1977. О механизме образования циклических углеводородов в процессе седиментации ОВ в водах морей и океанов. — ВИНТИ, деп. № 1259-77.
- Смирнов Б. А., Ушакова И. Б. 1974. Некоторые закономерности состава и строения изопарафиновых углеводородов, в том числе изопреноидных, в нефтях. — ВИНТИ, деп. № 1901-74.
- Смирнов П. М., Торосов М. Н. 1969. Гидрохимические карты окисляемости воды рек Европейской территории СССР. — Гидрохим. материалы, 54.
- Смирнов П. М., Торосов М. Н. 1970. Гидрохимическая карта окисляемости воды рек Азиатской территории СССР. — Гидрохим. материалы, 55.
- Смирнова Э. В., Роменская Н. Н. 1967. Окислительно-восстановительный потенциал, кислород и сероводород в водах промежуточной зоны Черного моря. — Труды Морского гидрофиз. ин-та АН УССР, 38.
- Соколов В. А. 1971. Геохимия природных газов. М., «Недра».
- Соколов Н. Д. 1972. Водородная связь. — Ж. ВХО им. Д. И. Менделеева, № 2.
- Соколова И. В. 1978. Опыт применения УФ-сжигания для определения валового азота в морской воде. — Отчет 20-го рейса НИС «Дмитрий Менделеев». М., Фонды Ин-та океанологии АН СССР.
- Соколова И. В. 1979. Основные закономерности распределения, трансформации и круговорота соединений азота в Тихом океане. — Канд. дис. М., Ин-т океанологии АН СССР.
- Соколова И. В., Сапожников В. В. 1978. Нитратный азот в водах Тихого океана. — Океанология, 18, вып. 3.
- Соланкин Е. В. 1963. О водном балансе Черного моря. — Океанология, 3, вып. 6.
- Сорокин Ю. И. 1962а. Продукция фитопланктона в Черном море. — Докл. АН СССР, 144, № 4.
- Сорокин Ю. И. 1962б. Микробиологические исследования в Черном море. — Микробиология, 31, № 4.
- Сорокин Ю. И. 1962в. Микрофлора водной



- толщи центральной части Тихого океана. — Океанология, 2, вып. 5.
- Сорокин Ю. И. 1962 г. Микрофлора грунтов Черного моря. — Микробиология, 31, № 5.
- Сорокин Ю. И. 1962 д. Экспериментальное исследование бактериальной редукции сульфатов в Черном море при помощи  $^{35}\text{S}$ . — Микробиология, 31, № 3.
- Сорокин Ю. И. 1963. Количественный учет микрофлоры грунтов центральной части Тихого океана. — Океанология, 3, вып. 3.
- Сорокин Ю. И. 1964. Продукция фотосинтеза в Черном море. — Изв. АН СССР. Серия биол., № 5.
- Сорокин Ю. И. 1965. О бактериальном хемосинтезе в Черном море. — Изв. АН СССР. Серия биол. № 3.
- Сорокин Ю. И. 1966. Взаимосвязь процессов круговорота серы и углерода в мезомиктическом оз. Беловодь. — Труды Ин-та биологии внутренних вод АН СССР, № 12 (15).
- Сорокин Ю. И. 1970. Исследования численности продукции и функциональной активности бактерий в Черном море. — В кн.: Биология моря, вып. 19. Киев, «Наукова думка».
- Сорокин Ю. И. 1971. Численность и продукция бактерий в толще воды центральной части Тихого океана. — Океанология, 11, вып. 1.
- Сорокин Ю. И. 1973. Биогеохимическая деятельность и трофическая роль бактерий в морских водоемах. — Ж. общей биол., 34, № 3.
- Сорокин Ю. И. 1978. Отчет отряда микропланктона. — Отчет 20-го рейса НИС «Дмитрий Менделеев». М., Фонды Ин-та океанологии АН СССР.
- Сорохтин О. Г. 1974. Глобальная эволюция Земли. М., «Наука».
- Спицын В. И., Берновская Р. Н., Громов В. В., Бовданов Ю. А. 1972. Захват церия-144 и иттрия-91 океанскими донными осадками. — Океанология, 12, № 4.
- Старик И. Е. 1957. Состояние микроколичеств радиоэлементов в жидкой и твердой фазах. — Успехи химии, 26.
- Старик И. Е. 1959. Основы радиохимии. М. — Л., Изд-во АН СССР.
- Старик И. Е. 1969. Основы радиохимии. Л., «Наука».
- Старик И. Е., Колядин Л. Б. 1957. Об условиях существования урана в морской воде. — Геохимия, № 3.
- Старикова Н. Д. 1968. Растворенное органическое вещество. — В кн.: Тихий океан, т. 3. Химия Тихого океана. М., «Наука».
- Старикова Н. Д. 1970. Закономерности вертикального распределения растворенного органического углерода в морских водах и грунтовых растворах морских осадков. — Океанология, 10, вып. 6.
- Старикова Н. Д., Коржикова Л. И. 1969. Аминокислоты в Черном море. — Океанология, 9, вып. 4.
- Старикова Н. Д., Коржикова Л. И. 1972. Содержание и состав аминокислот в воде, взвеси, осадках и грунтовых растворах Черного моря. — Геохимия, № 2.
- Старикова Н. Д., Коржикова Л. И. 1973. Аминокислотный состав органического вещества в северо-западной части Тихого океана. — В кн.: Химия морей и океанов. М., «Наука».
- Старикова Н. Д., Яблокова О. Г. 1965. Методика определения аминокислот в морской воде. — Труды Ин-та океанологии АН СССР, 79.
- Старикова Н. Д., Яблокова О. Г. 1973. Органическое вещество в водах северо-западной части Тихого океана (по разрезу Сангарский пролив — атолл Уэйк). — Океанология, 13, № 6.
- Степанов В. И. 1962. Главнейшие специфические черты структуры вод океанов. — Океанология, 2, вып. 1.
- Степанов В. И. 1965. Основные типы структуры воды Мирового океана. — Океанология, 5, вып. 5.
- Степанов В. И. 1967. Структурные зоны Мирового океана. — Океанология, 7, вып. 3.
- Степанов В. И. 1969. Общая классификация водных масс Мирового океана. — Океанология, 9, вып. 5.
- Степанов В. И. 1974. Мировой океан. М., «Знание».
- Страхов Н. М. 1976. Проблемы геохимии современного океанского литогенеза. М., «Наука».
- Стунжас П. А. 1977. Структура воды и ее значение для гидрохимических процессов. — I съезд советских океанологов. Тезисы докладов, вып. 2. Биология и химия океана. М., «Наука».
- Сузавара К. 1964. Миграция элементов в гидросфере и атмосфере. Химия земной коры, ч. 2. М., «Наука».
- Тамонтьев В. П., Бруснич С. В. 1964. Строиций в водах Тихого, Индийского океанов и Черного моря. — Труды Ин-та океанологии АН СССР, 67.
- Трешников А. Ф. 1979. Результаты исследований по программам ПОЛЭКС-Север и ПОЛЭКС-Юг. — В кн.: Успехи советской океанологии. М., «Наука».
- Трешников А. Ф., Баранов Г. И. 1972. Структура циркуляции вод Арктического бассейна. Л., Гидрометеоиздат.
- Трешников А. Ф., Максимов И. В., Гиндыш В. В. 1966. Великий восточный дрейф Южного океана. — Проблемы Арктики и Антарктики, вып. 22. Л., Гидрометеоиздат.
- Трофимов А. В. 1936. Фотометрическое изучение дифениламиновой реакции для определения малых количеств нитратов в воде. — Журн. прикл. химии, 9, № 4.
- Ушакова Н. Б., Заикин В. Г., Генет Н. С., Смирнов Б. А., Санин П. П. 1975. Тримерпаны бакнической нефти. — Нефтехимия, 15, № 5.
- Федоров К. И. 1972. Внутренние волны и вертикальная термохалинная микроструктура океана. — В кн.: Внутренние волны в океане. Новосибирск, «Наука».

- Федоров К. Н. 1976. Тонкая термохалинная структура вод океана. — Л., Гидрометеонавт.
- Федоров К. Н. 1978. Отчет начальника 26-го рейса НИС «Академик Курчатов». — Отчет 26-го рейса НИС «Академик Курчатов» М., Фонды Ин-та океанологии АН СССР.
- Федотов В. И. 1970. Некоторые черты ледового режима и физические свойства морского льда в заливе Алашеева. — Труды Советской антаркт. эксп., 53
- Филиппов Д. М. 1968. Циркуляция и структура вод Черного моря. М., «Наука».
- Финенко З. З. 1965. Содержание органического вещества в сестоке Черного и Азовского морей. — В кн.: Исследования планктона Черного и Азовского морей. Киев, «Наукова думка».
- Финенко З. З., Остапеня А. П. 1971. Вертикальное распределение органического вещества в тропических водах южного полушария Тихого океана. — В кн.: Функционирование биологических сообществ тропических районов океана. М., «Наука».
- Флоровская В. П. 1972. Некоторые соображения о влиянии эндогенных факторов на биогеохимию моря. — В кн.: Исследования по теоретической и прикладной химии моря. М., «Наука».
- Фомин Л. М. 1974. Вертикальная структура течений по данным измерений на полигоне в тропической Атлантике. — В кн.: Атлантический гидрофизический полигон-70. М., «Наука».
- Фомин Л. М., Титов В. Б. 1971. Новое о вертикальной структуре течений в океане. — XV Генеральная ассамблея МГГС. М., «Наука».
- Фомин Л. М., Ямпольский А. Д. 1978. Строевые и кинематика поля синоптических вихрей в открытом океане по данным эксперимента ПОЛИГОН-70. — Океанология, 18, вып. 4
- Франк Е. У. 1971. Надкритическая вода. — В кн.: Значение структурных особенностей воды и водных растворов для геологических интерпретаций, вып. 2 М., «Недра».
- Хайлов К. М. 1968. Органические макромолекулы, растворенные в морской воде. — Геохимия, № 5.
- Хайлов К. М. 1971. Экологический метаболизм в море. Киев, «Наукова думка».
- Хайлов К. М., Финенко З. З., Бурлакова З. П., Смирнов В. А. 1973. О связи стационарных концентраций основных форм органического вещества в морской воде и удельной скорости их трофического использования организмами прибрежных сообществ. — Докл. АН СССР, 209, № 5
- Харасй Х. В. 1948. Современные успехи химии в биологии моря. М., ИЛ.
- Химия Тихого океана. 1966. Тихий океан, т. 3. М., «Наука».
- Хитров Л. М., Холина Ю. Б. 1972. Формы нахождения марганца в океанической воде. — В кн.: Очерки современной геохимии и аналитической химии. М., «Наука».
- Хитров Л. М., Холина Ю. Б. 1974. Физико-химическое состояние радиомарганца в океанской воде и накопление его гидробионтами. — В кн.: Формы элементов и радионуклидов в морской воде. М., «Наука».
- Хорн Р. 1972. Морская химия М., «Мир».
- Цуриков В. Л. 1965. О формировании нового состава и солености морского льда. — Океанология, 5, вып. 3.
- Цуриков В. Л. 1970. Формирование и изменение солености морского льда. — В кн.: Химические ресурсы морей и океанов. М., «Наука».
- Цуриков В. Л. 1974. Статистические характеристики солевого состава морского льда. — Океанология, 14, вып. 3.
- Цуриков В. Л. 1975. О формировании пористости морского льда. — Океанология, 15, вып. 5.
- Цуриков В. Л. 1976. Жидкая фаза в морских льдах. М., «Наука».
- Цуриков В. Л., Цурикова А. П. 1972. О содержании рассола в морском льду (состояние вопроса). — Океанология, 12, вып. 5.
- Цурикова А. П., Цуриков В. Л. 1970. Ионный состав подледных вод. — Океанология, 10, вып. 4.
- Цыбань А. В., Мокиевская В. В., Бородавский О. К., Иваненков В. И., Стунжас П. А., Михайлов П. А., Орадовский С. Г. 1977. Микробиология и химия поверхностной пленки и тонкого поверхностного слоя морей и океанов. — I съезд советских океанологов. Тезисы докладов, вып. 2. Биология и химия океана. М., «Наука».
- Черкинский С. Н., Купер А. И., Рахманова С. И., Ворошилова А. А. 1949. Санитарные условия спуска сернистых сточных вод в водоем. — В кн.: Санитарная охрана водоемов от загрязнения промышленными сточными водами, вып. 1.
- Чернякова А. М. 1966. Растворенный кислород. — Тихий океан, т. 3. Химия Тихого океана, гл. IV. М., «Наука».
- Чернякова А. М. 1973. Расчет биохимического потребления кислорода для некоторых районов Тихого океана. — Труды Ин-та океанологии АН СССР, 63
- Чернякова А. М. 1974. Растворенный кислород — Атлас океанов, ч. 1 Тихий океан, л. 232, 233, 234А, Б, 240, 241, 242. Л., Гл. упр. навигации и океанографии МО СССР
- Чернякова А. М. 1978. Особенности пространственно-временной изменчивости кислорода в районе ПОЛИМОДЕ в связи с динамичной океанских вихрей. — Океанология, 18, вып. 5.
- Чернякова А. М., Леонов А. В., Сапожников В. В. 1973. Распределение биохимического потребления кислорода на

- меридиональном и широтном разрезах в Тихом океане. — Труды Ин-та океанологии АН СССР, 63.
- Чернякова А. М., Романов А. С. 1979. Неоднородность полей химических характеристик района ПОЛИМОДЕ, обусловленных вихровой структурой вод. — Океанология, 19, вып. 4.
- Черткова Л. В. 1973. Геохимические исследования газов донных отложений Черного и Каспийского морей. Автореф. канд. дис. М., ВНИИЯГГ.
- Чигирин Н. И. 1930а. Распределение кислорода в Черном море. — Труды 2-го Всесоюз. гидрол. съезда, ч. III. Л., Изд-во АН СССР.
- Чигирин Н. И. 1930б. Концентрация водородных ионов, щелочности и свободной углекислоты в Черном море. — Труды 2-го Всесоюз. гидрол. съезда, ч. III. Л., Изд-во АН СССР.
- Чигирин Н. И. 1931. Солевые поправки крезолового красного для морской воды. — Зап. Гос. гидрол. ин-та, 4.
- Чигирин Н. И., Данильченко П. Т. 1930. Азот и его соединения в Черном море. — Труды Севастопольской биол. станции АН СССР, 2.
- Шанин С. С., Романкевич Е. А. 1972. Определение белков и пептидов в морской воде. — Отчет 8-го рейса НИС «Дмитрий Менделеев». М., Фонды Ин-та океанологии АН СССР.
- Шатенштейн А. И., Яковлева Е. А., Зягинцева Е. Н., Варшавский Я. М., Израилевич Е. А., Дышко Н. М. 1957. Изотопный анализ воды. М., Изд-во АН СССР.
- Шахвердов Д. В. 1973. Кремний в морском льду Антарктики. — Информ. бюл. Советский антаркт. эксп., № 86.
- Шведов В. П., Патин С. А. 1968. Радиоактивность океанов и морей. М., Атомиздат.
- Шейдина Л. Д., Ильменкова Л. И. 1961. Изучение состояния протактиния в водных растворах методом экстракции. — Радиохимия, 3, № 1.
- Шереметьева А. И., Данилов В. П., Баранник В. П. 1977. Исследование процесса поглощения бора на морской воды и рассолов морского типа гидроокисью циркония. — В кн.: Химико-океанологические исследования. М., «Наука».
- Шишкина О. В. 1954. Методика определения сульфат-иона в морской воде. — Труды Ин-та океанологии АН СССР, 8.
- Шишкина О. В. 1972. Геохимия морских и океанических иловых вод. М., «Наука».
- Шмидт О. Ю. 1946. Новая теория происхождения Земли. — Природа, № 7.
- Шнякина Е. Ф., Белодед Р. М., Цемко В. П. 1974. Полезные ископаемые Мирового океана. Киев., «Наукова думка».
- Шокальский Ю. М. 1959. Океанография. Л., Гидрометеоиздат.
- Эйзенберг Д., Кауцман В. 1975. Структура и свойства воды. — Л., Гидрометеоиздат.
- Эд-Векил С. К., Райли Д. П. 1965. Химические и минералогические исследования глубоководных осадков. — В кн.: Вопросы геохимии и геохронологии океана. М., «Мир».
- Эльсон Р. 1962. Химия протактиния. — В кн.: Актиниды. М., ИЛ.
- Эрдеи-Груз Т. 1976. Явления переноса в водных растворах. М., «Мир».
- Ясминов А. А., Добровольский А. А., Майзлик Д. Л. 1973. Деминерализация и очистка воды методом обратного осмоса. — В кн.: Современные проблемы химии и химической технологии. М., «Химия».
- Яцимирский К. Б., Васильев В. П. 1959. Константы нестойкости комплексных соединений. М., Изд-во АН СССР.
- Abdullah M. I., Royle L. G., Morris A. W. 1972. Heavy metal concentration in coastal waters. — Nature, 235, N 2.
- Alberts I. I., Leyden D. E., Patterson T. A. 1976. Distribution of total Al, Cd, Co, Cu, Ni and Zn in the Tongue of the ocean and the N-W Atlantic ocean. — Marine Chem., 4, N 1.
- Apollonio S. 1961. Chlorophyll content in Arctic sea ice. — Arctic, 14, N 3.
- Apollonio S. 1965. Chlorophyll in Arctic sea ice. — Arctic, 18, N 2.
- Armstrong F. A. 1951. The determination of silica in the sea water. — J. Marine Biol. Ass. U. K., 30, N 1.
- Armstrong F. A. 1965a. Silicon. — In: Chemical oceanography. London—New York, Academic Press.
- Armstrong F. A. 1965b. Phosphorus. — In: Chemical oceanography. London—New York, Academic Press.
- Armstrong E. F., Miall L. M. 1946. Raw materials from the sea. Brooklin, Chemical Publishing Co.
- Atkins W. R. G. 1923. The silica content of some natural waters and culture Media. — J. Marine Biol. Ass. U. K., 13, N 1.
- Atkinson L. P., Richards F. A. 1967. The occurrence and distribution of methane in the marine environment. — Deep-Sea Res., 14, N 6.
- Babenerd B., Boje R., Krey J., Montecino V. 1973. Microbiomass and detritus in the upper 50 m of the Arabian sea along the coast of Africa and India during the NE monsoon 1964/65. — Ecol. Stud., 3, N 2.
- Barber R. T. 1968. Dissolved organic carbon from deep water resists microbiol. oxidation. — Nature, 220, N 5164.
- Bardt H. 1927. Precious metals from sea water. — Brit. Pat. 294655.
- Baudin E. M. L. 1916. Separating gold and silver products from sea water. — French Pat. 481491.
- Bauer E., Fidler H. 1960. Struktur und Spezifität organischer Komplexbilder. — Angew. Chem., 72, N 7.
- Bauer E., Nagel O. 1912. Process for recovering precious metals from very dilute solutions, especially seawater. — Germ. Pat. 272654.

- Beers J. R. 1966. Studies on the chemical composition of the major zooplankton groups in the Sargasso sea off Bermuda. — *Limnol. and Oceanogr.*, 11, N 4.
- Bendschneider A., Robinson R. I. 1952. A new spectrophotometric method for the determination of nitrite in sea water. — *J. Marine Res.*, 11, N 1.
- Ben-Jaakob S., Kaplan J. R. 1969. Determination of carbonate saturation of sea-water with a carbonate saturometer. — *Limnol. and Oceanogr.*, 14, N 6.
- Ben-Naim A. 1972. Thermodynamics of dilute aqueous solutions of nonpolar solutes. — *Int. Water and aqueous solutions*. Ed. R. A. Horne. New York, Wiley-Interscience.
- Berger W. H. 1967. Foraminiferal ooze: solution at depths. — *Science*, 156, N 3773.
- Bernhard M., Zottera A. 1975. Radiotracer experiments with phytoplankton. — In: *Design of radiotracer experiments in marine biological systems*. Vienna, Intern. Atomic Energy Agency.
- Berman T., Eppley R. W. 1974. The measurement of phytoplankton parameters in nature. — *Sci. Progr.*, 61, N 242.
- Berner R. A. 1965. Activity coefficients of bicarbonate, carbonate and calcium ions in sea water. — *Geochim. et cosmochim. acta*, 29, N 8.
- Berzagh-Colontas M. M., Pavoni M. 1966. Radiative du plankton du las Lucerne fixation de  $^{90}\text{Sr}$ — $^{90}\text{Y}$  et de  $^{90}\text{Sr}$  par le plankton. Disposal of radioactive wastes into seas, oceans and surface waters. Vienna, Intern. Atomic Energy Agency.
- Bhargava N. M., Krishnaswamy N. 1967. Separation of calcium and magnesium in sea water from sodium and potassium with a phenolsulphonic cation exchanger. — *Indian J. Technol.*, 5, N 5.
- Bhat S., Krishnaswami S., Lal D., Moore W. 1969.  $^{234}\text{Th}/^{234}\text{U}$  ratios in the ocean. — *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 5, N 7.
- Bolin B. 1960. On the exchange of carbon dioxide between atmosphere and sea. — *Tellus*, 12, N 3.
- Bostrom K., Joensuu O., Brohm J. 1974. Plankton, its chemical composition and its significance as a source of pelagic sediments. — *Chem. Geol.*, 14, N 4.
- Bottino N. R. 1972. Fatty acid exchange among trophic levels of the Ross sea; phytoplankton, copepods and euphausiids. — *Antarctic J. US*, 7, N 5.
- Bown H. I. M. 1966. Trace elements in biochemistry. London—New York, Academic Press.
- Breuer P. G., Spencer D. W., Robertson D. E. 1972. Trace element profiles from the Geosec-II test station in the Sargasso sea. — *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 16, N 1.
- Breuer P. G., Murray J. W. 1973. Carbon, nitrogen and phosphorus in the Black Sea. — *Deep-Sea Res.*, 20, N 7.
- Briant C. L., Burton J. J. 1976. Molecular dynamics study of the effects of ions on water microclusters. — *J. Chem. Phys.*, 64, N 7.
- Broecker W., Thurber D. 1965. Uranium series dating of corals and colites from Bahaman and Floride Key Limestones. — *Science*, 149, N 3679.
- Broecker W., Kaufman A., Trier R. 1973. The residence time of thorium in surface sea water and its implication regarding the rate of reactive pollutants. — *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 20, N 1.
- Brooks L. M., Sackett W. M. 1973. Sources, sinks and concentration of light hydrocarbons in the Gulf of Mexico. — *J. Geophys. Res.*, 78, N 24.
- Brown D. 1961. Observations on the properties of protactinium(V) in sulphuric acid solution. — *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, 23, N 1.
- Brown R. A., Searl T. D., Elliott J. J., Phillips B. C., Brandon D. E., Monaghan P. H. 1973. Distribution of heavy hydrocarbons in some Atlantic Ocean waters. — In: *Proc. Joint Conf. on Prevention and Control of Oil Spills*.
- Bruce M. 1976. World's biggest desalter. — *Sci. and Technol.*, 14, N 1.
- Buch K. 1929. On the determination of pH in sea water at different temperature. — *J. Cons. intern. explor. mer.*, 4.
- Buch K. 1937. Die kolorimetrische Bestimmungen der Wasserstoffionen-Konzentration im Seewasser. — *J. Cons. intern. Explor. mer.*, 53.
- Buch K. 1938. New determination of the second dissociation constant of carbonic acid in sea water. — *Acta Acad. aboensis math. et phys.*, 11, N 5.
- Buch K. 1951. Das Kohlensäuregleichgewichtssystem in Meerwasser. — *Harsforsk. Inst. Helsingf.*, N 151.
- Buch K., Grippenbergs S. 1932. Über den Einfluss des Wasserdrehes auf pH und das Kohlensäuregleichgewicht in grösseren Meerstiefen. — *J. Cons. intern. explor. mer.*, 7.
- Buch K., Harvey H. W., Wattenberg H., Grippenbergs S. 1932. Über das Kohlensäuresystem im Meerwasser. — *Cons. intern-Explor. mer, Rapp et proc. verb.*, 79.
- Bursa A. S. 1968. Starch in the oceans. — *J. Fish. Res. Board Can.*, 25, N 6.
- Burton J. D., Culkin F., Riley J. P. 1959. The abundance of gallium and germanium in terrestrial materials. — *Geochim. et cosmochim. acta*, 16, N 1/3.
- Cader K. L., Beardsley G. A., Pak H. 1971. Particle size distributions in the eastern equatorial Pacific. — *J. Geophys. Res.*, 76, N 1.
- Carey A. G., Percy W. G., Ostenberg C. L. 1966. Artificial radionuclides in marine organisms in the Northwest Pacific ocean off Oregon. — In: *Disposal of radioactive wastes into seas, oceans and surface waters*. Vienna, Intern. Atomic Energy Agency.

- Carlberg R. S., Skarstedt C. 1970. Determination of small amount of nonpolar hydrocarbon (oil) in sea water. — Medd. Havsfiskelab. Lysekil., Hydrogr. avd. 96.
- Carlisle D., Hummerstone L. G. 1958. Niobium in sea water. — Nature, 181, N 4614.
- Carpenter J. H. 1966. New measurements of oxygen solubility in pure and natural water. — Limnol. and Oceanogr., 11, N 2.
- Carpenter J. H., Grant V. E. 1967. Concentration and state of cerium in coastal waters. — J. Marine Res., 25, N 3.
- Casey A., Maddock A. 1959. The chemistry of protactinium-V. A comparison of the extraction of protactinium, niobium and tantalum. — J. Inorg. and Nucl. Chem., 10, N 2.
- Cernik B. 1926. Extracting gold from sea water. — Ger. Pat. 490207.
- Chau K. M., Riley I. P. 1967. Determination of tungsten in silicates and natural waters. — Anal. chim. acta, 39, N 1.
- Chau Y. K., Riley J. P. 1967. Determination of Se in sea water, silicates and marine organisms. — Anal. chim. acta, 33, N 1.
- Chave K. E. 1965. Calcium carbonate: association with organic matter in surface seawater. — Science, 148, N 3678.
- Chave K. E., Suess E. 1967. Suspended minerals in sea water. — Trans. N. Y. Acad. Sci., Ser. II, 29.
- Chester R., Gargner D., Riley I. P., Stoner J. 1973. Mercury in some surface waters of the world ocean. — Marine Pollution Bulletin, 4, N 2.
- Chester R., Stoner J. H. 1974a. The distribution of particulate organic carbon and nitrogen in some surface waters of the World Ocean. — Marine Chem., 2, N 4.
- Chester R., Stoner J. H. 1974b. The distribution of zinc, nickel, manganese, cadmium, copper and iron in some surface waters from the World Ocean. — Marine Chem., 2, N 2.
- Chester R., Stoner J. H. 1975a. Chemical composition of suspended matter in surface sea waters. — Nature, 255, N 5503.
- Chester R., Stoner J. H. 1975b. Chemical composition of suspended matter in World Ocean. — Nature, 255, N 5503.
- Chow T., Goldberg E. 1960. On the marine geochemistry of barium. — Geochim. et cosmochim. acta, 20, N 3/4.
- Chow T. I., Patterson C. C. 1962. The occurrence and significance of lead isotopes in pelagic sediments. — Geochim. Cosmochim. Acta, 26, N 2.
- Chow T. I., Patterson C. C. 1966. Concentration profiles of Ba and Pb in Atlantic Waters of Bermuda. — Earth Planet. Sci. Letters, 1, N 6.
- Chow T. I., Snyder C. B. 1969. Indium content of sea water. — Earth Planet. Sci. Lett., 7, N 3.
- Clarke F. W. 1924. The data of geochemistry. Washington, U. S. Geol. Surv. Bull. 770.
- Clarke H., Mazur A. 1941. The lipids of diatoms. — J. Biol. Chem., 141, N 1.
- Cleaning up oil spills. 1971. — Mach. Des., 73, N 23.
- Cline J. D., Richards F. A. 1969. Oxygenation of hydrogen sulphide in sea water at constant salinity, temperature and pH. — Env. Sci. Technol., 3, N 9.
- Cline J. D., Richards F. A. 1972. Oxygen deficient conditions and nitrate reduction in the eastern tropical North Pacific Ocean. — Limnol. and Oceanogr., 17, N 6.
- Cloud P. E. 1962. Behaviour of calcium carbonate in sea water. — Geochim. et cosmochim. acta, 26, N 8.
- Copenhagen W. J. 1953. The periodic mortality of fish in the Walvis region. — Invest. Rept. Div. Fish. U. S. A., 14.
- Copin-Montequet C., Copin-Montequet G. 1972. Chemical analyses of suspended particulate matter collected in the North-east Atlantic. — Deep-Sea Res., 19, N 6.
- Corcoran E. F., Alexander I. E. 1964. The distribution of certain trace elements in tropical sea water and their biological significance. — Bull. Marine Sci. Gulf Caribbean, 14, N 4.
- Corner E. D. S., Davies H. G. 1971. Plankton as a factor in the nitrogen and phosphorus cycles in the sea. — Adv. Marine Biol., 9, N 2.
- Cox R. A., Culkin F., Greenhalgh R., Riley J. 1962. Chlorinity, conductivity and density of sea water. — Nature, 193, N 4815.
- Craig H., Weiss R. F. 1971. Dissolved gas saturation anomalous and excess helium in the ocean. — Earth and Planet. Sci. Lett., 10, N 3.
- Culbertson C., Kester D. R., Pytkowicz R. M. 1967. High-pressure dissociation of carbonic and boric acids in seawater. — Science, 157, N 1.
- Culbertson C., Pytkowicz R. M. 1968. Effect of pressure on carbonic acid, boric acid and the pH in seawater. — Limnol. and Oceanogr., 13, N 3.
- Culkin F. 1965. The major constitution of sea water. — In: Chemical oceanography, v. 1. London—New York, Academic Press.
- Culkin F., Cox R. A. 1966. Sodium, potassium, magnesium, calcium and strontium in sea water. — Deep-Sea Res., 13, N 10.
- Davies R. V., Kennedy J., Jlor R. W., Spenser R., Hill K. M. 1964. Extraction of uranium from sea water. — Nature, 203, N 12.
- Deacon G. E. R. 1937. The hydrology of the southern ocean. — Disc. Rep. 9, London. Cambridge Univ. Press.
- Degens E. T. 1970. Molecular nature of nitrogenous compounds in sea water and recent marine sediments. — In: Organic matter in natural waters. Ed. D. W. Hood. — Inst. Mar. Sci., Univ. Alaska. Occas. Publ., N 1.



- Degens E. T., Reuter J. H., Shaw K. N. F.* 1964. Biochemical compounds in off shore California sediments and sea water. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 28, N 1.
- Deuser W. G.* 1971. Organic carbon budget of the Black sea. — *Deep-Sea Res.*, 18, N 10.
- Dienert F., Wandenbulke F.* 1923. Sur de la silica dans les eaux — *Comp. rend. Acad. sci. Paris*, 176.
- Disteche A., Disteche S.* 1967. The effect of pressure on the dissociation of carbonic acid from measurements with biltered glass electrode cell. — *J. Electrochem. Soc.*, 114.
- Dittmar W.*, 1884. Report of researches into the composition of ocean water by H. M. S. «Challenger». — *Challenger Rep. Phys. and Chem.*, 1.
- Douglas E.* 1964. Solubilities of oxygen, argon and nitrogen in distilled water. — *J. Phys. Chem.*, 68, N 6.
- Duinker J. C., Eck G. T. M. van, Nolting R. F.* 1974. On the behavior of Cu, Zn, Fe and Mn and evidence for mobilization processes in the Dutch Wadden Sea. — *Netherl. J. Sea Res.*, 8, N 2—3.
- Dunlap H. F., Bradley J. S., Moore T. F.* 1960. Marine deep detection — a new reconnaissance exploration method. — *J. Geophys.*, 25, N 2.
- Durum W. H., Hei S. G., Tison L. J., Washington E.* 1961. Worldwide runoff of dissolved solids. Short pap. in the Geol. and Hydrol. Scient. Articles Geol. Serv. Res.
- Duursma E. K.* 1961. Dissolved organic carbon, nitrogen and phosphorus in the sea. — *Netherl. J. Sea Res.*, 1, N 1.
- Dwivedi S. N., Parulekar A. H.*, 1974. Oil pollution along the Indian coastline. — In: *Marine pollution monitoring (petroleum)*. Washington.
- D<sub>2</sub>O from synthesis gas looks promising.* 1968. — *Canad. Chem. Process*, 52, N 9.
- Ein Olabschöpfgerät für den Hamburger Hafen.* — *Hansa*, 1957, 94, N 36/37. —
- El Wardani S. A.* 1958. Marine geochemistry of Ge and the origin of Pacific pelagic clay minerals. — *Geochim. et cosmochim. acta*, 15, N 3.
- Emery P. O., Hoggan D.* 1958. Gases in marine sediments. — *Bull AAPG*, 42, N 9.
- Engel G., Hertz H. G.* 1968. Negative hydration. A nuclear magnetic relaxation study. — *Ber. Bunsenges., Phys. Chem.*, 72, N 7.
- English J. M., Mobasher F., Budhraj Vikram.* 1972. Economic study of desalination. — *Water Resour. Cent. Desal. Rept.*, N 47.
- Enos T., Scholander P. F., Bradstreet E. D.* 1965. Effect of hydrostatic pressure on gases dissolved in water. — *J. Phys. Chem.*, 69, N 2.
- Felly R. A.* 1975. Major-element composition of the particulate matter in the near-bottom nepheloid layer of the Gulf of Mexico. — *Marine Chem.*, 3, N 2.
- Finenko Z. Z., Zalka V. E.* 1970. Particulate organic matter and its role in the productivity of the sea. — In: *Marine food chains*. Oliver and Boyd, Edinburgh.
- Fitzgerald R. A., Gordon D. C. Jr., Cranston R. E.* 1974. Total mercury in sea water in the northwest Atlantic Ocean. — *Deep-Sea Res.*, 21, N 2.
- Fletcher N. H.*, 1970. The chemical physics of ice. Cambridge Univ. Press.
- Florence T. M.* 1972. Determination of trace metals in marine samples by anodic stripping voltammetry. — *J. Electroanal. Chem.*, 35, N 2.
- Florence T. M.* 1974. Determination of Bi in marine samples by anodic stripping voltammetry. — *J. Electroanal. Chem.*, 49, N 2.
- Fogg G. E.* 1975. Primary productivity. — In: *Chemical oceanography*, v. 2. London—New York. Academic Press.
- Folsom T. R.* 1973. Observation suggesting mechanisms controlling large-scale pollution dispersal in the North Pacific. Lecture on US—USSR Joint Working Group on marine pollution and its effects. Moscow, October.
- Forchhammer G.* 1865. On the composition of sea water. — *Phil. Trans. Roy Soc. London*, 155.
- Foree E., McCarty P.* 1970. Anaerobic decomposition of algae. — *Env. Sci. and Techn.*, 4, N 10.
- Foster P., Morris A. M.* 1971. The seasonal variation of dissolved ionic and organically associated copper in the main straits. — *Deep-Sea Res.*, 18, N 2.
- Föyn E., Karlik B., Petersson H., Rona E.* 1939. The radioactivity of sea water. — *Nature*, 139, N 3616.
- Fox Ch.* 1907. On the coefficients of absorption of the atmospheric gases in distilled water and sea water. — *Cons. Intern. explor. mer.*, N 41.
- Frank D. J., Sackett W., Hall R., Frederiks A.* 1970. Methane, ethane and propane concentrations in Gulf of Mexico. — *AAPG Bull.*, 54, N 10.
- Frank H. S., Evans M. W.* 1945. Free volume and entropy in condensed systems. III. Entropy in binary liquid mixtures; partial molal entropy in dilute solutions; structure and thermodynamics in aqueous electrolytes. — *J. Chem. Phys.*, 13, N 4.
- Frank H. S., Quist A. S.* 1961. Pauling's model and the thermodynamic properties of water. — *J. Chem. Phys.*, 34, N 5.
- Frank H. S., Wen W. Y.* 1957. Structural aspects of ion-solvent interaction in aqueous solutions: a suggested picture of water structure. — *Disc. Faraday Soc.*, 24, N 1.
- Franks F.* 1972. Water. The comprehensive treatise, v. 4—5. New York, Plenum Press.
- Frieds J., Guire P., Gholson R., Gandy E., Gandy A.* 1972. Assessment of biodegradation potential for controlling oil spills on the high seas. — *U.S. Coast Guard, Rept.*, N 4110.

- Gainey A., Pilon M. 1972. Anoxic water in the Pettaquamscutt river.— *Limnol. and Oceanogr.*, 17, N 1.
- Garrels R. M., Thompson M. 1962. A chemical model for sea water at 25° C and one atmosphere total pressure.— *Amer. J. Sci.*, 260, N 1.
- Garrett W. D. 1967. The organic chemical composition of the ocean surface.— *Deep-Sea Res.*, 14, N 2.
- Gibbs R. J. 1973. Mechanism of trace metal transport in rivers.— *Science*, 180, N 4081.
- Gilbert T. R., Hume D. N. 1973. Direct determination of Bi and Sb in sea water by anodic stripping voltametry.— *Anal. chem. acta*, 65, N 2.
- Goernig J. J. 1968. Denitrification in the oxygen minimum layer of the eastern tropical Pacific Ocean.— *Deep-Sea Res.*, 15, N 2.
- Goldberg E. D. 1963. The oceans as a chemical system. The Sea. v. 2, ch. 1. New York: Interscience.
- Goldberg E. D. 1965. Minor elements in sea water. Chemical Oceanography. V. 1, ch. 5/Ed. J. Riley, G. A. P. Skirrow. London, Academic Press.
- Goldberg E. D. (Ed.). 1972. Baseline studies of pollutants in the marine environment and research recommendations.— The LDOE Baseline Conf., May 24—26, 1972. New York.
- Goldberg E. D., Arrhenius G. O. S. 1958. Chemistry of Pacific pelagic sediments.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 13, N 2/3.
- Goldberg E. D., Broecker W. S., Gross M. G., Turekian K. K. 1971. Marine chemistry.— In: Radioactivity in the marine environment. Washington Nat. Acad. Sci.
- Goldberg E. D., Koide M., Schmitt R. A., Smith R. H. 1963. Rare-earth distribution in the marine environment.— *J. Geophys. Res.*, 68, N 12.
- Goldhaber M. B., Kaplan I. R. 1975. Control and consequences of sulfate reduction rates in recent marine sediments.— *Soil Sci.*, 119, N 1.
- Goldschmidt V. M. 1937. Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente.— *Norsk-Videnskaps Acad. Skrifter. Math. Naturwiss. Klasse*, Bd. 4. Oslo.
- Goldschmidt V. M., Strock L. W. 1935. Zur Geochemie des Selens. II.— *II Nachr. Akad. Wiss. Göttingen. Math.-phys. Kl., Fach.*, NF iv, 1, N 11.
- Geltermann H. I. 1972. The role phytoplankton in detritus formation.— *Mem. Inst. ital. idrobiol.*, 29, N 1.
- Gordon D. C. 1970. Some studies on the distribution and composition of particulate organic carbon in the North Atlantic ocean.— *Deep-Sea Res.*, 17, N 3.
- Gordon D. C. 1971. Distribution of particulate carbon and nitrogen at an oceanic station in the central Pacific.— *Deep-Sea Res.*, 18, N 11.
- Gordon D. S., Sutcliffe W. A., 1973. A new dry combustion method for the simultaneous determination of total organic carbon and nitrogen in sea water.— *Marine Chem.*, 1, N 3.
- Grasshoff K. 1964. Zur Bestimmung von Nitrat in Meer und Trinkwasser.— *Kleiner Meeres Forsch.*, 20, N 1.
- Green E. J. 1965. A redetermination of solubility of oxygen in sea water and some thermodynamic implications of the solubility relations. Ph. Dep. Mass. Inst. Technol., Cambridge, Mass.
- Green E. J., Carritt D. E. 1967. New tables for oxygen saturation of seawater.— *J. Marine Res.*, 25, N 2.
- Grill J., Robinson K. 1952. Ti in sea water. *J. Marine Res.*, 11, N 2.
- Grove S., Mueller R. F., Berner R. 1969. Iron.— In: Handbook of geochemistry Ed. K. H. Wedepohl. Berlin-Heidelberg—New York, Springer-Verlag.
- Haber F., 1927. Das Gold im Meerwassers.— *Z. angew. Chem.*, 40, N 2.
- Hamberg A. 1895. Studien über Meeres- und Gletschereis.— *Rih. till Svensk. K. Vetensk. Akad. Handl.*, 21, N 2.
- Handa N. 1969. Carbohydrate metabolism in the marine diatom *Skeletonema costatum*.— *Marine Biol.*, 4, N 2.
- Handa N. 1970. Dissolved and particulate carbohydrates.— In: Organic matter in natural waters. Univ. Alaska, Occass. Publ., N 1.
- Handa N., Yanagi K. 1969. Studies on water-extractable carbohydrates of the particulate matter from the North-West Pacific ocean.— *Marine Biol.*, 4, N 2.
- Handa N., Yanagi K., Matsunaga K. 1972. Distribution of detrital materials in the Western Pacific ocean and their biochemical nature.— *Mem. Inst. ital. idrobiol.*, 29, N 1.
- Hanson C., Muzhy S. L. N. 1972. The ocean as a commercial source of minerals.— *Chem. Eng.*, N 8.
- Hansson I. 1973. A new set of acidity constants for carbonic acid and boric acid in sea water.— *Deep-Sea Res.*, 20, N 5.
- Harby R., Mackie P. R., Whittle K. J. 1975. Hydrocarbons and petroleum in the marine ecosystem.— A review. ICES Workshop. Petroleum Hydrocarbons in the Marine Environment, Aberdeen, Scotland, September, 9—12, 1975.
- Harrington G. W., Beack D. H., Dunham J. E., Hols G. G. 1970. The polyunsaturated acids of marine dinoflagellates.— *J. Protozool.*, 17, N 2.
- Harvey H. W. 1955. The chemistry and fertility of sea waters. Cambridge, Univ. Press.
- Haskin L., Gehl M. A. 1962. The rare-earth distribution in sediments.— *J. Geophys. Res.*, 67, N 6.
- Hawley J., Pytkowicz R. M. 1969. Solubility of calcium carbonate in seawater at high pressure and 2° C.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 33, N 6.
- Hayes D. W., Slawey J. F., Hood D. W. 1965. Rare-earth distribution in waters of



- Gulf of Mexico.— *Trans. Amer. Geophys. Union.*, 46 N 3.
- Heinzinger A., Vogel P. C., 1974. A molecular dynamics study of aqueous solutions. I. First Results for LiCl in H<sub>2</sub>O.— *Z. Naturwiss.*, 29(A), N 5.
- Hellebust J. A. 1965. Excretion of some organic compounds by marine phytoplankton — *Limnol. and Oceanogr.*, 10, N 2.
- Hemmingsen E. A. 1975. Clathrate hydrate of oxygen. Does it occur in deep-sea fish?— *Deep-Sea Res.*, 22, N 3.
- Herrnager P., Karlik B. 1935. Die quantitative Bestimmung der sehr kleinen Uranmengen und Urangehalt des Meereswassers.— *Wien. Sitz. Ac. Wiss. W.M.K. Abt. 11a*, 144 B.
- Heyerdahl T. 1971. The Ra expeditions. New York, Garden City.
- Hobbie J. E., Holm-Hansen O., Packard T. T., Pomeroy L. R., Sheldon R., Thomas J. P., Wiebe W. J. 1972. A study of the distribution and activity of microorganisms in ocean water.— *Limnol. and Oceanogr.*, 17, N 4.
- Hobson L. A. 1971. Relationships between particulate organic carbon and microorganisms in upwelling areas off Southwest Africa.— *Invest. pesq.*, 35, N 1.
- Hoekstra P., Osterkamp T. E., Weeks W. F. 1965. The migration of liquid inclusions in single ice crystals.— *J. Geophys. Res.*, 70, N 20.
- Hogdahl O. T., Melsom S., Dowen V. T. 1968. Neutron-activation of lanthanide elements in sea water. *Advances in chemistry. Series 73. Trace inorganics in water*. Washington.
- Holm Hansen O. 1970. Determination of microbiologically biomass in deep ocean water.— In: *Organic matter in natural waters*. Ed. D. W. Hood. Inst. Marine Sci. Univ. Alaska. Occas. Publ., N 1.
- Holm Hansen O., Williams P. M., Strickland J. D. H. 1966. A detailed analysis of biologically important substances in a profile off southern California.— *Limnol. and Oceanogr.*, 11, N 4.
- Hood D. W., Park K., Prescott I. M. 1960. Organic matter in sea water, amino acids, fatty acids and monosaccharides.— *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 17, N 12, pt. 2.
- Hurd D. C. 1969. Determination of several species of soluble copper in sea water. Thesis. University of Hawaii, Honolulu.
- Иванов К. 1959. Минерализация на речните води в НР България. Труды Ин-та по гидрол. и метеорол., т. 4. София.
- Ilji T. M., Cader J. A. 1974. Dissolved hydrocarbons in the Eastern Gulf of Mexico Loop Current and Caribbean Sea.— *Deep-Sea Res.*, 21, N 6.
- Intergovernmental maritime consultative organization. 1962. Proceedings of International conference on prevention of pollution of the sea by oil. London.
- Intergovernmental maritime consultative organization. 1967. Charts of prohibited areas. London.
- International convention for the prevention of pollution from ships. 1973. Text of the Articles of the Conference. MP/Conf/WP, 35, 2 Nov. London.
- Ishibashi M., Shigematsu T., Nakagawa Y. 1953. Determination of W in sea water.— *Records ocean works Japan.*, 1, N 1.
- Ishibashi M., Shigematsu T., Nakagawa Y. 1954. Determination of W in sea water.— *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.*, 32, N 3.
- Ishibashi M., Shigematsu b., Nishikawa T., Hiraki A. 1961. Ga content in sea water, marine organisms, sea sediments.— *J. Chem. Soc. Japan*, 82, N 9.
- Jagger H. 1971. The growth of petroleum production and movement.— In: *Water pollution by oil*. London Institute of Petroleum.
- Jannasch H. W. 1967. Growth of marine bacteria at limiting concentration of organic carbon in seawater.— *Limnol. and Oceanogr.*, 12, N 2.
- Jannasch H. W. 1970. Threshold concentration of carbon sources limiting bacterial growth in sea water.— In: *Organic matter in natural waters*. Inst. Marine Sci. Univ. Alaska Occas. Publ., N 1.
- Jannasch H. W., Elmhjellen K., Wirsen C. O., Farmanfarman A. 1971. Microbiol. degradation of organic matter in deep sea.— *Science*, 171, N 3972.
- Jannasch H. W., Wirsen C. O. 1973. Deep-sea microorganisms: in situ response to nutrient enrichment.— *Science*, 180, N 4086.
- Jeffrey L. B., Lee C. 1977. Decomposition and alteration of organic compounds dissolved in sea water.— *Marine Chemistry*, 5, N 5.
- Jeffrey L. M. 1970. Lipids of marine waters.— In: *Organic matter in natural waters*. Ed. D. W. Hood. Inst. Marine Sci. Univ. Alaska. Occas. Publ., N 1.
- Jeffrey L. M., Pasby B. F., Stevenson B., Hood D. W. 1964. Lipids of ocean water.— In: *Advances organic geochemistry*. Oxford, Pergamon Press.
- Johnston D. L., Pilson M. E. Q. 1972. Arsenate in the western North Atlantic and adjacent regions.— *J. Marine Res.*, 30, N 2.
- Jones J., Fries T. de, Wilbur D. J. 1976. Molecular motions in compressed liquid water.— *J. Chem. Phys.*, 65, N 2.
- Kamp-Nielsen L. 1972. Some comments on the determination of copper fractions in natural waters.— *Deep-Sea Res.*, 19, N 12.
- Kaplan I. R., Rittenberg S. C. 1964. Microbiological fractionation of sulfur isotopes.— *J. Gen. Microbiol.*, 34, N 2.
- Kaufman A., Treir R., Broecker W. 1973. Distribution of <sup>226</sup>Ra in the world ocean.— *J. Geophys. Res.*, 78, N 36.
- Kautsky H. 1973. The distribution of the radio nuclide cesium as an indicator for North Sea watermass transport.— *Dtsch. Hydrogr. Z.*, 26, N 6.

- Keeling Ch. D. 1968. Carbon dioxide in surface ocean water. 4. Global distribution. — *J. Geophys. Res.*, 73, N 14
- Keen N. J. 1967. Extraction of uranium and other inorganic materials from sea water. — Atomic Energy Research Establishment Report, N AERE-5500/2.
- Ketzer P. D., Gordon D. C., Dale G. 1977. Hydrocarbons in marine waters determined by fluorescence spectroscopy and gas-liquid chromatography. — *J. Fish Res. Board Canada*, 34.
- Kelly P. B., Ketzer R., Hood D. W. 1959. The origin of the marine polyunsaturated fatty acids. Composition of some marine plankton — *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 36, N 3.
- Kennedy I. 1965. The physical and chemical states of uranium in sea water — Atomic Energy Research Establishment Report, N AERE-R-5023.
- Kenyon C. N., Stanier R. Y. 1970. Possible evolutionary significance of polyunsaturated fatty acids in blue-green algae. — *Nature*, 227, N 5263
- Kester D. R. 1975. Dissolved gases other than CO<sub>2</sub>. — In: *Chemical oceanography*, v. 1. 2nd edition. London—New York, Academic Press.
- Ketchum B. H., Bowen V. T. 1958. Biological factors determining the distribution of radioisotopes in the sea — In: 2nd Int. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy.
- Kido K. 1974. Latitudinal distribution and origin of particulate silica in the surface water of the North Pacific — *Marine Chem.*, 2, N 4.
- Kinney P. J., Buttom D. K., Schnell D. M. 1969. Kinetics of dissipation and biodegradation of crude oil in Alaska's Cook Inlet. — In: Joint Conference on prevention and control of oil spills. Washington Amer. Petrol. Inst.
- Kitano J., Hood D. W. 1962. Calcium carbonate crystal forms formed from sea water by inorganic processes. — *J. Oceanogr. Soc. Japan*, 18, N 3.
- Kluss W. M. 1968. Pollution prevention London. Inst. of Petroleum
- Koske P. H. 1976. Meerwasserentsalzung Grundlagen und Anwendungen. — In: *Jahresber. Ges. Kernenergieverwert. Schiffbau und Schifffahrt mbH* 1975. Hamburg.
- Koszy F. 1954. Geochemical balance of thorium in the hydrosphere. — In: *Nuclear geology*. New York, John Wiley.
- Koszy F. 1956. The specific alkalinity — *Deep-Sea Res.*, 3, N 14.
- Koszy F., Tomic E., Hecht F. 1957. Zur Geochemie des Urans in Ostseebäcker. — *Geochim. et cosmochim. acta*, 11, N 1/2.
- Koyama T. 1962. Organic compounds in sea water — *J. Oceanogr. Soc. Japan*, 20th Anniv. vol.
- Kreider R. E. 1974. Identification of oil leaks and spills. — In: Joint conf. on prevention and control of oil spills. Washington, Proc. Amer. Petrol. Inst.
- Krey J. 1961. Beobachtungen über den Gehalt an Mikrobiomasse und Detritus in Kieler Bucht 1958—1960 — *Kieler Meeresforsch.*, 18, H 2.
- Lamontagne R. L., Swinnerton J. W., Linnabom V. I., Smith W. 1973. Methane concentrations in various marine environments. — *J. Geophys. Res.*, 78, N 24.
- Lee C., Bada J. L. 1975. Amino-acids in equatorial Pacific water — *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 26, N 1.
- Lee R. F., Hirota J. 1973. Wax esters in tropical zooplankton and nekton and geographical distribution of wax esters in marine copepods. — *Limnol. and Oceanogr.*, 18, N 3.
- Lee R. F., Nevenzel J. C., Paffenhofer G. A. 1971. Importance of wax esters and other lipids in marine food chain phytoplankton and copepods. — *Marine Biol.*, 9, N 2.
- Lee W. W. 1956. Removing hazardous oil slicks at Norfolk. — *Bureau Ships J.*, 5, N 4.
- Levins D. M., Alfredson P. C. 1972. Heavy water production. — *Atomic Energy*, July, N 7.
- Levy E. M. 1971. The presence of petroleum residues of the East Coast of Nova Scotia in the gulf of St. Lawrence and St. Lawrence River. — *Water Res.*, 5, N 6.
- Lewin J. C. 1961. The dissolution of silica from diatom walls. — *Geochim. et cosmochim. acta*, 21, N 2.
- Lewin R. A. 1956. Extracellular polysaccharides of green algae. — *Can. J. Microbiol.*, 2, N 6.
- Lewis G. J., Rakestraw N. W. 1955. Carbohydrate in sea water. — *J. Marine Res.*, 14, N 3.
- Leyendekkers J. V. 1974. Prediction of the partial molar volumes of electrolytes in seawater — *Marine Chem.*, 2, N 1.
- Li J.-H., Takahashi T., Broecker W. 1969. Degree of saturation of CaCO<sub>3</sub> in the oceans. — *J. Geophys. Res.*, 74, N 23.
- Livingstone D. A. 1963. Chemical composition of rivers and lakes. Data of geochemistry (sixth edition). — U. S. Geol. Surv. Profess. Paper, N 440.
- Lohmann A. 1908. Zur Feststellung des vollständigen Gehaltes des Meeres an Plankton — *Kiel. Wiss. Meeresuntersuch.*, 10, H 2.
- Lo J. M., Wai C. M. 1975. Mercury loss from water during storage mechanisms and prevention — *Analyt. Chem.*, 47, N 11.
- Louman F. G., Phelps D. K., McClintock K., Rowen de Vaga V., Oliver de Padua J., Garcia R. J. 1966. Interactions of the environmental and biological factors on the distribution of trace elements in the marine environment — In: *Disposal of radioactive wastes into seas, oceans and surface waters*. Vienna, IAEA.
- Lovern J. 1936. The fats of some aquatic plants. — *Biochem. J.*, 30, N 3.
- Lyman J. 1956. Buffer mechanism of sea water Thesis. Univ. California, Los Angeles.

- Lyman J. 1959. Chemical considerations, physical and chemical properties of sea water. Washington, National Academy Science, Natur. Res. Concl., Publ. 600.
- Lyman J., Fleming R. H. 1940. Composition of sea water. — J. Marine Res., 3, N 2.
- MacIntyre W. G. 1965. The temperature variation of the solubility product of calcium carbonate in sea water. — J. Fish. Res. Bd. of Canada, Manuscr. Rept. Ser. 200, Ottawa.
- MacIntyre W. G., Planford R. F. 1964. Dissolved calcium carbonate in the Labrador sea — J. Fish. Res. Board Canada, 21, N 6.
- MacKinnon M. D. 1978. A dry oxidation method for the analysis of the TOC in sea water — Marine Chemistry, 7, N 1.
- Maddock A. 1957. Experimental Supply. 7. — XVI Intern. Congr. of Pure and Appl. Chem. New York.
- Martens Ch. S., Berner R. A. 1974. Methane production in the interstitial waters of sulfate-depleted marine sediments. — Science, 185, N 4157.
- Martin J. H., Knauer G. A. 1973. The elemental composition of plankton. — Geochim. et cosmochim. acta, 37, N 7.
- Matsunaga A. 1976. Estimation of variation of Hg concentration in the Ocean during the last several decades. — J. Oceanograph. Soc. Japan, 32, N 1.
- Matthews A. D., Riley J. P. 1969. The determination of Tl in silicate rocks, marine sediments and sea water. — Analyt. chim. acta, 48, N 1.
- Matthews A. D., Riley J. P. 1970a. Occurrence of indium in sea water and some marine sediments. — Nature, 225, N 5239.
- Matthews A. D., Riley J. P. 1970b. The determination of rhenium in sea water. — Analyt. chim. acta, 51, N 3.
- Mayo F. 1968. Pollution prevention. London, Institute of Petroleum.
- McAuliffe C. D. 1973. Partitioning of hydrocarbons between the air and natural waters — In: Background papers and inputs, fates and effects of petroleum in the marine environment. Washington, National Academy of Sciences.
- McClendon J. F. 1917. The standardization of new colorimetric method for the determination of the hydrogen ion concentration,  $\text{CO}_2$  — tension and  $\text{CO}_2$  and  $\text{O}_2$  — content of sea water, of animal heat and  $\text{CO}_2$  of the air with a summary of similar data on bicarbonate solution in general. — J. Biol. Chem., 30, N 2.
- Meade R. H., Sachs P. L., Manheim F. T., Hathway J. C., Spencer D. W. 1975. Sources of suspended matter in waters of the middle Atlantic Ridge — J. Sedim. Petrol., 45, N 1.
- Mehrbach C., Culbertson C. H., Hawley J. E., Pytkowicz R. M. 1973. Measurements of the apparent dissociation constants of carbonic acid in seawater at atmosphere pressure. — Limnol. and Oceanogr., 18, N 6.
- Menzel D. W. 1964. The distribution of dissolved organic carbon in the Western Indian Ocean. — Deep-Sea Res., 14, N 2.
- Menzel D. W. 1974. Primary productivity dissolved and particulate organic matter, and the sites of oxidation of organic matter. — In: The Sea, v. 5. Ed. D. W. Hood. Inst. of Marine Sci., Occas. Publ., N 1.
- Menzel D. W., Ryther J. H. 1970. Distribution and cycling of organic matter in the oceans. — In: Organic matter in natural waters. Inst. Marine Sci. Univ. Alaska, Occas. Publ., N 1.
- Menzel D. W., Vaccaro R. F. 1964. The measurement of dissolved organic and particulate carbon in seawater. — Limnol. and Oceanogr., 9, N 1.
- Merrill J. R., Linden E. F. X., Handa M., Arnold J. R. 1960. Sedimentary geochemistry of the berillium isotopes. — Geochim. et cosmochim. acta, 18, N 1.
- Mihara K., Yamashiki T. 1971. Verfahren zur Herstellung von Natriumhydroxid aus Seewasser. — Auszüge aus den Patentanmeldungen, 17, N 36.
- Miller S. L. 1969. Clathrate hydrates of air in Antarctic ice. — Science, 165, N 3892.
- Millero F. J. 1971. The molal volume of electrolytes. — Chem. Rev., 71, N 2.
- Millero F. J. 1974. Seawater as a multi-component electrolyte solution. — In: The Sea, v. 5. New York, John Wiley and Sons.
- Milliman I. D., Summarhayer C. P., Barretto H. T. 1975. Oceanography and suspended matter off the Amazon river february march 1973. — J. Sedim. Petrol., 5, N 1.
- Miyake Y., Koyama I. 1964. Uranium, radium, thorium, ionium,  $^{90}\text{Sr}$  and  $^{137}\text{Cs}$  in coastal waters in Japan. — In: Recent research in the fields of hydrosphere, atmosphere and nuclear geochemistry. Nagoya. Univ.
- Miyake Y., Matsuo S. 1963. A role of sea ice and sea water in Antarctic on the carbon dioxide cycle in the atmosphere. — Papers in meteorol. and geophys. 19, N 2.
- Miyake Y., Saruhashi K. 1960. Vertical and horizontal mixing rates of radioactive material in the ocean. Disposal of radioactive wastes at sea. Vienna, IAEA.
- Miyake Y., Saruhashi K., Katsuragi Y., Kanazawa T., Sugimura Y. 1964. U, Ra, Th, Jo,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  in coastal waters of Japan. Recent researches in the fields of hydrosphere, atmosphere and nuclear geochemistry. Tokyo, Maruzen.
- Miyake Y., Saruhashi K., Sudimura Y. 1968. Biogeochemical balance of natural radioactive elements in the oceans. — Records Oceanogr. Works Japan, 9, N 2.
- Miyake Y., Sudimura Y., Tsubota H. 1964. Content of uranium, radium and thorium in river waters of Japan. — In: The natural radiation environment. Chicago, Univ. Press.

- Miyake Y., Sudamura Y., Yasujima T. 1973. Thorium isotope content in river water in Japan.— *Pap. Meteorol. and Geophys.*, 24, N 1.
- Möbius K. 1880. The oyster and oyster culture.— *Rep. U. S. Fish. Comm.*
- Moore W. 1967. Amazon and Mississippi river concentrations of uranium, radium and thorium isotopes.— *Earth and Planet. Sci., Lett.*, 2, N 3.
- Moore W. 1969a. Measurement of  $^{226}\text{Ra}$  and  $^{230}\text{Th}$  in seawater.— *J. Geophys. Res.*, 74, N 6.
- Moore W. 1969b. Oceanic concentrations of radium-228.— *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 6, N 4.
- Moore W., Sackett W. 1964. Uranium and thorium series inequilibrium in sea water.— *J. Geophys. Res.*, 69, N 24.
- Morris A. W., Riley J. P. 1963. The determination of nitrate in sea water.— *Analyt. chim. acta*, 29, N 4.
- Morris A. W., Riley J. 1968. The bromide (chlorinity and sulphate) chlorinity ratio in sea water.— *Deep-Sea Res.*, 13, N 4.
- Morris B. 1976. Environmentally induced changes on the petroleum.— *Second GOC WHO Workshop on marine pollution (petroleum) monitoring Monaco.*
- Morris R. J. 1972. The occurrence of wax esters in Crustaceans from the north-east Atlantic ocean.— *Marine Biol.*, 16, N 2.
- Mullin J. B., Riley J. P. 1955b. The colorimetric determination of silicate with special reference to sea and natural waters.— *Analyt. chim. acta*, 22, N 2.
- Mullin J. B., Riley J. P. 1956. The occurrence of Cd in sea water and in marine organisms and sediments.— *J. Marine Res.*, 15, N 2.
- Murosumi M., Chow T. J., Patterson C. C. 1969. The concentrations of pollutant lead in the aerosols; marine salts and ice of Antarctic.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 33, N 10.
- Murphy J., Riley J. P. 1962. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters.— *Analyt. chim. acta*, 27, N 1.
- Murray C. N., Riley J. P. 1971. The solubility of gases in distilled water and in sea water 4. Carbon dioxide — *Deep-Sea Res.*, 18.
- Murray J. 1887. On the total rainfall the land of the globe and relation of the annual discharge of rivers.— *Scott. Geog. Mag.*, 3, Edinburg.
- Murray J., Chumley J. 1924. The deep-sea deposition of the Atlantic ocean — *Trans. Roy. Soc. Edinburg*, 54, N 1.
- Myklesstad S. 1974. Production of carbohydrates by marine planktonic diatoms (I).— *J. Exp. Marine Biol. and Ecol.*, 15, N 3.
- Nakashima K. 1973. Suspended particulate matter in the western north Pacific ocean.— *Chem. Soc. Japan Bull.*, 20, N 1—2.
- Nakanishi M. 1951. Fluorometric microdetermination of uranium V. The uranium content of sea water.— *Chem. Soc. Japan Bull.*, 24, N 1.
- Narten A. H. 1972. Liquid water Atom pair correlation functions from neutron and X-ray diffraction.— *J. Chem. Phys.*, 56, N 11.
- Narten A. H., Danjard M. D., Levy H. A. 1967. X-ray diffraction study of liquid water in the temperature range 4—200° C.— *Disc. Faraday Soc.*, 43, N 1.
- Narten A. H., Vastor F., Levy H. A. 1973. Diffraction and structure of aqueous lithium chloride solutions — *J. Chem. Phys.*, 58, N 11.
- Nesterova M. P. 1972. Cleaning of oil tankers with the emulsifying method.— *Ambio Special Report*, N 1. Stockholm.
- Newell B. S., Kerr J. D. 1968. Suspended organic matter in the south-eastern Indian ocean.— *Austral. J. Marine and Freshwater Res.*, 19, N 2.
- Némethy G., Scheraga H. A. 1962a. Structure of water and hydrophobic bonding in proteins I. A model for the thermodynamic properties of liquid water — *J. Chem. Phys.*, 36, N 12.
- Némethy G., Scheraga H. A. 1962b. Structure of water and hydrophobic bonding in proteins II. Model for the thermodynamic properties of aqueous solution of hydrocarbons.— *J. Chem. Phys.*, 36, N 12.
- Nishiwaki Y., Honda Y., Rimura Y., Morishima H., Koga T., Miyaguchi Y., Kawar H. 1973. Behaviour and distribution of radioactive substances in coastal and estuarine waters. — In: *Radioactive contamination of the marine environment*. Vienna, Intern. Atomic Energy Agency.
- Ogura N. 1974. Molecular weight fractionation of dissolved organic matter in coastal seawater by ultrafiltration — *Marine Biol.*, 24, N 4.
- Okabe S., Toyota Y. 1967. Mo contents suspended matters in the sea water.— *Nippon Kagaku Zasshi*, 88, N 8.
- Okuda T., Bonilla A. J. 1974. Condiciones hidrográficas de las capas superiores en la fosa de Cariaco y áreas adyacentes durante la época lluviosa.— *Bol. Inst. oceanogr. Univ. Oriente*, 13, N 1—2.
- Okuda T., Bonilla R. J., Garcia A. J. 1974. Algunas características bioquímicas en el agua de la fosa de Cariaco.— *Bol. Inst. oceanogr. Univ. Oriente*, 13, N 1—2.
- Ottman R. E. 1967. Resonance investigations of the discharge and water quality of the Amazon. *Atos do simposio sobre a Biota Amazonica*, v. 3 (Limnologia) Rio de Janeiro.
- Orentlicher M., Vogelhut P. O. 1966. Structure and properties of liquid water — *J. Chem. Phys.*, 45, N 12.
- Osterberg C. L., Percy W. G., Curl H. C. 1964. Radioactivity and its relationship to oceanic food chain.— *J. Marine Res.*, 22, N 1.
- Palitzsch S. 1915. Über die Anwendung von Borax und Borsäurelösungen bei der color-

- rimetrischen Messung der Wasserstoffionen-konzentrationen. — *Biochem. Z.*, 70.
- Parmentier F. M., Spooner E. T. C.* 1978. A theoretical study of hydrothermal convection and the origin of the ophiolitic sulphide ore deposits of Cyprus. — *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 40, N 1.
- Parsons T. R.* 1963. Suspended organic matter in sea water. — In: *Progress in Oceanography*, v. 1. Oxford — London — New York — Paris, Pergamon Press.
- Parsons T. R.* 1975. Particulate organic carbon in the sea. — In: *Chemical oceanography*, v. 2 (2nd edition). London — New York, Academic Press.
- Parsons T. R., Strickland J. D. H.* 1962a. Oceanic detritus. — *Science*, 136, N 3513.
- Parsons T. R., Strickland J. D. H.* 1962b. On the production of particulate organic carbon by heterotrophic process in sea water. — *Deep-Sea Res.*, 8, N 3/4.
- Parsons T. R., Takahashi M.* 1973. Biological oceanographic processes. Oxford, Pergamon Press.
- Patterson C. C.* 1974. Lead in Sea water. — *Science*, 183, N 4124.
- Pearcy W. G., Osterberg C. L.* 1964. Vertical distribution of radionuclides as measured in oceanic animals. — *Nature*, 204, N 5.
- Pearcy W. G., Osterberg C. L.* 1967. Depth, diel, seasonal and geographic variation in zinc-65 of midwater animals of Oregon. — *Limnol. and Oceanogr.*, 12, N 1.
- Penk A.* 1894. *Morphologie der Erdoberfläche*, Bd. 1. Stuttgart.
- Peterson M. N.* 1966. Calcite rates of dissolution in a vertical profile in the central Pacific. — *Science*, 154, N 3756.
- Peterson S. W., Lery H. A.* 1957. A single-crystal neutron diffraction study of heavy ice. — *Acta crystallogr.*, 10, N 1.
- Pople J. A.* 1951. Molecular association in liquids. II. A theory of the structure of water. — *Proc. Roy. Soc. London*, A205, N 2.
- Postma H.* 1968. Dissolved organic matter in the oceans. — In: *Advances in organic geochemistry*. New York — London, Pergamon Press.
- Potmann J. E., Riley J. P.* 1966. The determination and the occurrence of bismuth in seawater. — *Analyt. chim. acta*, 34, N 2.
- Pounder E. R.* 1965. *Physics of ice*. New York — London, Pergamon Press.
- Preston A., Jeffries D. F., Dutton J. W. R., Hurry B. R., Steele A. K.* 1972. British isles coastal waters: the concentrations of selected heavy metals in sea water, suspended matter and biological indicators. A pilot survey. — *Environmental Pollution*, 3.
- Pugh P. R.* 1971. Changes in the fatty acid composition of *Coccolithus eccentricus* with culture age and salinity. — *Marine Biol.*, 11, N 2.
- Pytkowicz R. M.* 1965. Calcium carbonate saturation in the ocean. — *Limnol. and Oceanogr.*, 10, N 2.
- Pytkowicz R. M.* 1968. The carbon dioxide-carbonate system at high pressures in the oceans. — *Oceanogr. Marine Biol. Ann. Rev.*, N 6.
- Pytkowicz R. M.* 1969. Chemical solution of calcium carbonate in sea water. — *Amer. Zool.*, 9.
- Pytkowicz R. M., Distech A., Distech S.* 1967. Calcium carbonate solubility in sea water at in situ pressure. — *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 29, N 2.
- Pytkowicz R. M., Fowler G. A.* 1967. Solubility of foraminifera in sea water at high pressures. — *Geochem. J.*, 1, N 1.
- Pytkowicz R. M., Konnor D. N.* High pressure solubility of calcium carbonate in sea water. — *Science*, 144, N 3620.
- Rahman A., Stillinger F. H.* 1973. Hydrogen-bond patterns in liquid water. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 95, N 24.
- Rahman A., Stillinger F. H., Lemberg H. L.* 1975. Study of a central force model for liquid water by molecular dynamics. — *J. Chem. Phys.*, 63, N 12.
- Rama K., Koide M., Goldberg E.* 1961. Lead-210 in natural waters. — *Science*, 134, N 3472.
- Ramm A. E., Bella D. A.* 1974. Sulfide production in anaerobic microcosms. — *Limnol. and Oceanogr.*, 19, N 1.
- Rankama K., Sahama T.* 1950. *Geochemistry*. Chicago Univ. Press.
- Raymont J. E. G., Srinivasagam R. T., Raymont J. K. B.* 1969a. Biochemical studies on marine zooplankton. — *Deep-Sea Res.*, 16, N 2.
- Raymont J. E. G., Srinivasagam R. T., Raymont J. K. B.* 1969b. Biochemical studies on marine zooplankton. — *Internat. Rev. gesamen Hydrobiol.*, 54, N 3.
- Raymont J. E. G., Srinivasagam R. T., Raymont J. K. B.* 1971. Biochemical studies on marine zooplankton. — *Deep-Sea Res.*, 18, N 12.
- Reade T. M.* 1889. Note on mean rate of subverial denudation. — *Geol. Mag.*, N 6.
- Redfield A. C., Ketchum B. H., Richards F. W.* 1963. The influence of organisms on the composition of sea water. — In: *The Sea*, v. 2. New-York.
- Report on Marine pollution surveys. 1976. Japan Hydrographic department, maritime safety agency, ministry of transport.
- Reid I. L.* 1962. On circulation, phosphate-phosphorus content and zooplankton volumes in the upper part of the Pacific Ocean. — *Limnol. and Oceanogr.*, 7, N 3.
- Revell R., Fairbridge R.* 1957. Carbonates and carbon dioxide. — *Geol. Soc. Amer.*, 67, N 1.
- Richards F. A.* 1957. Oxygen in the Ocean. — *Geol. Soc. Amer. Mem.* 67, N 1.
- Richards F. A.* 1965a. Anoxic basins and fjords. — In: *Chemical Oceanography*, 1. London, Academic Press.
- Richards F. A.* 1965b. Dissolved gases other than carbon dioxide. — In: *Chemical oceanography*. New York — London, Academic Press.

- Richards F. A.* 1965c. Chemical observation in some anoxic, sulfide-bearing basin and fjords.— The Proc. of the second Int. Water pollut. Res. Conf., Tokyo, 1964. New York — Oxford — Edinburgh — Paris — Frankfurt, Pergamon Press.
- Richards F. A.* 1975. The Cariaco Basin.— *Oceanogr. and Marine Biol. Annu. Rev.*, 13.
- Richards F. A., Cline J. D., Braenkov W., Atkinson L.* 1965. Some consequence of the decomposition of organic matter in Lake Nitinat, an anoxic fjord.— *Limnol. and Oceanogr.* 10, N 10.
- Richards F. A., Vaccaro R. F.* 1956. The Cariaco Trench, an anaerobic basin in the Caribbean Sea.— *Deep-Sea Res.*, 3, N 3.
- Riley G. A.* 1944. The carbon metabolism and photosynthetic efficiency of the Earth as a whole.— *Amer. Sci.*, 32, N 1.
- Riley G. A.* 1951. Oxygen, phosphate and nitrate in the Atlantic ocean.— *Bull. Bingham Oceanogr. Coll.* 13, N 1.
- Riley G. A.* 1959. Note on particulate matter in Long Island Sound.— *Bull. of the Bingham Oceanogr.*, 17, N 1.
- Riley G. A.* 1970. Particulate organic matter in sea water.— In: *Advances in Marine Biology*, v 8 London — New York — San Francisco, Academic Press.
- Riley J. P., Taylor D.* 1972. The concentrations of Cd, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, V, Zn in part of the tropical north-east Atlantic Ocean.— *Deep-Sea Res.*, 19, N 4.
- Rittenberg S. C., Emery K. O., Hülsemann J., Degens E. T., Fay R. C., Reuter J. H., Grady J. R., Richardson S. H., Bray E. E.* 1963. Biogeochemistry of sediments in experimental «Moholes».— *J. Sedim. Petrol.*, 33, N 1.
- Robertson D. E.* 1970. The distribution of Cobalt in oceanic waters.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 34, N 4.
- Robertson D. E.* 1971. Influence of the physico-chemical forms of radionuclides and stable trace elements in seawater in relation to uptake by the marine biosphere — *Marine Ecology Proc. 2nd ENEA Seminar*, Hamburg.
- Robertson D. E., Silker W. B., Landford J. C., Petersen M. R., Perkins R.* 1973. Transport and depletion of radionuclides in the Columbia river — In: *Radioactive contamination of the marine environment*. Vienna, International Atomic Energy Agency.
- Robertson D. L.* 1968. Role of the contaminations in trace element analysis of sea water — *Anal. Chem.*, 40, N 7.
- Robertson D. L., Spencer D. W., Turekian K. K.* 1971. Characterization of trace elements in the marine environment. In: *The Ocean World*. Ed. M. Uda. Tokyo.
- Рождественски А. В.* 1964a. Сравнителни данни за химията на водата и някои други хидрохимични показатели в Черно, Мраморно и Средиземно море — *Изв. на Ин-та за рибовъдство и риболов.* 4, Варна.
- Рождественски А. В.* 1964b. Водите на Черно море и животът в тях. Варна, Державно Изд.
- Rona E., Gilpatrick L., Jeffrey L.* 1956. Uranium determination in sea water — *Amer. Geophys. Union Transact.*, 33.
- Rona E., Urry W.* 1952. Radioactivity of ocean sediments.— *Amer. J. Sci.*, 250, N 4.
- Ryther J. H.* 1963. Geographic variation in productivity.— In: *The Sea*, v. 2 New York — London.
- Ryther J. H.* 1969. Photosynthesis and fish production in the sea.— *Science*, 166, N 3901.
- Sackett W., Arrhenius G. O. S.* 1962. Distribution of aluminium species in the hydrosphere, 1. Aluminium in Ocean.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 26, N 9.
- Safford G. J., Leung P. S.* 1973. Structure and molecular dynamics of water — In: *Progress in Surface Membrane Science*, v 7.
- Sagi T.* 1966. Determination of ammonia in sea water by the indophenol methode and its application to the coastal and of shore water — *Oceanogr. Mag.*, 18, N 1.
- Sagi T.* 1969. The ammonia content in the sea water in the western North Pacific Ocean — *Oceanogr. Mag.*, 21, N 2.
- Sagi T.* 1970. On the distribution of nitrate nitrogen in the western North Pacific Ocean.— *Oceanogr. Mag.*, 22, N 2.
- Sagi T.* 1977. On the distribution of nitrate nitrogen in the Pacific Ocean — *Pap. Meteorol. and Geophys.*, 28, N 1.
- Sagi T., Yura T., Akiyama T.* 1974. The cadmium content in sea water in the adjacent regions of Japan and in the western North Pacific — *Oceanogr. Mag.*, 25, N 2.
- Samolov O. Ya.* 1972. Hydration of ions — In: *Water and aqueous solutions*. Ed. R. A. Horne. New York, Wiley-Interscience.
- Scadden E. M.* 1969. Rhenium: Its concentrations in Pacific Ocean surface waters.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 33, N 5.
- Schultz D. M., Quinn J. G.* 1972. Fatty acids in surface particulate matter from the Atlantic — *J. Fish. Res. Board Canada*, 29, N 10.
- Schwarzacher W.* 1959. Pack-ice studies in the Arctic Ocean.— *J. Geophys. Res.*, 64, N 2.
- Seiwel H. R.* 1937. The minimum oxygen concentration in the western basin of the North Atlantic — *Pap. Phys. Oceanogr. and Meteorol.*, 3, N 3.
- Sen-Gupta R.* 1971. Oceanography of the Black Sea: inorganic compounds — *Deep-Sea Res.*, 18, N 5.
- Sharma N. N., Parekh J. M.* 1968. The determination of osmium in sea water — *Bull. Nat. Inst. Sci. India*, 38, N 3.
- Sharp J. H.* 1973a. Size classes of organic carbon in seawater.— *Limnol. and Oceanogr.*, 18, N 3.
- Sharp J. H.* 1973b. Total organic carbon in Sea water — comparison measurements



- using persulfate oxidation and high temperature combustion.— *Marine Chemistry*, 1, N 3.
- Shigley C. M. 1951. Minerals from the sea.— *J. Metals*, 3, N 2.
- Schutz D. P., Turekian K. K. 1965. The investigation of the geographical and vertical distribution of several trace elements in sea water using neutron activation analysis.— *Geochim. et. cosmochim. acta*, 29, N 3.
- Sikabdar K. 1972. Extraction of uranium from sea water as by-product from water desalination plants.— *Nucleu. (Pakistan)*, 9, N 1—2.
- Sillen L. G. 1961. The physical chemistry of sea water.— In: *Oceanography*. Ed. M. Sears Washington.
- Simonot A. I. 1974. Scientific problems of the systems for global monitoring and investigation of oil pollution in the world ocean.— In: *Marine Pollution Monitoring*. U. S. Dep. Commerce, NBS Spec. Publ. 409.
- Skinner B. J., Turekian K. K. 1973. *Man and the Ocean*. Englewood Cliffs. New York, Prentice Hall Inc.
- Skirrow G. 1965. The dissolved gases — carbon dioxide.— In: *Chemical oceanography*, v. 1. Ed. J. Riley and G. Skirrow. London — New York, Acad. Press.
- Skirrow G. 1975. The dissolved gases — carbon dioxide.— In: *Chemical Oceanography*, v. 2, 2nd ed. London — New York Academic Press.
- Slowey J. P., Hood D. W. 1971. Cu, Mn and Zn concentrations in Gulf of Mexico waters.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 35, N 2.
- Slowey J. P., Jeffrey L. M., Hood D. W. 1962. The fatty acid content of ocean water.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 26, N 5.
- Slowey J. R., Jeffrey L. M., Hood D. W. 1967. Evidence for organic complexed copper in seawater.— *Nature*, 214, N 5086.
- Smith J. D., Burton J. D. 1972. The occurrence and distribution of tin with particular reference to marine environments.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 36, N 5.
- Solorzano Z. 1969. Determination of ammonia in natural waters by the phenylhypochlorite method.— *Limnol. and Oceanogr.*, 14, N 5.
- Spaans J. M. J. 1966. Water structure and interionic interaction.— *J. Colloid. Interface Sci.*, 22, N 1.
- Spenser C. P. 1965. The carbon dioxide system in sea water: a critical appraisal.— *Oceanogr. and Marine Biol.*, 3.
- Spenser D., Brewer P. 1971. Vertical advection diffusion and redox potentials as controls on the distribution of manganese and other trace metals dissolved in water of the Black Sea.— *J. Geophys. Res.*, 76, N 24.
- Spenser D. W., Brewer P. G., Sachs P. L. 1972. Aspects of the distribution and trace element composition of suspended matter in the Black Sea.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 36, N 1.
- Spenser D. W., Sachs P. L. 1970. Some aspects of the distribution, chemistry and mineralogy of suspended matter in Gulf of Maine.— *Marine Geol.*, 9, N 1.
- Steemann Nielsen E., Jensen E. A. 1957. Primary oceanic production. The autotrophic production of organic matter in the oceans. Sci. Rep. Danish Deep-Sea Exped. 1950—1952.— *Galathea Rept.*, 1.
- Steward D., Bentley W. 1954. Analysis of uranium in sea water.— *Science*, 120, N 3106.
- Steinhard P., Allen R., Weaire D. 1974. Relaxed continuous random network models I. Structural characteristics.— *J. Non-Crystalline Solids*, 15, N 1.
- Stillinger F. H. 1975. Theory and molecular models for water.— In: *Non-simple liquids*, v. 31. Ed. I. Prigogine and S. A. Rice. Chichester, Wiley.
- Stillinger F. H., Rahman A. 1974. Improved simulation of liquid water by molecular dynamics.— *J. Chem. Phys.*, 60, N 4.
- Stoces B. 1925. Extracting gold from sea water with antimony sulfide or other metallic sulfides.— *Brit. Pat.* 273, 346.
- Stoll R. D. 1974. Effects of Gas Hydrates in Sediments.— In: *Natural gases in marine sediments*. Marine Science, v. 3. Ed. J. R. Kaplan. New York — London, Plenum Press.
- Strickland J. D. H. 1958a. Manuscript report series (oceanographic and limnological).— *Fischer. Res. Board. Canada, Bull.* N 18.
- Strickland J. D. H. 1958b. Manuscript report series (oceanographic and limnological).— *Fischer. Res. Board. Canada, Bull.* N 30.
- Strickland J. D. H. 1965. Production of organic matter in the primary stages of the marine food chain.— In: *Chemical oceanography*, v. 1, London—New York, Academic Press.
- Strickland J. D. H., Holm-Hansen O., Eppley R. W., Linn R. J. 1969. The use of a deep tank in plankton ecology. I. Studies of the growth and composition of phytoplankton crops at low nutrient levels.— *Limnol. and Oceanogr.* 14, N 1.
- Strickland J. D. H., Parsons T. R. 1960. A manual of sea water analysis.— *Fischer. Res. Board. Canada, Bull.*, N 125.
- Strickland J. D. H., Parsons T. R. 1967. A practical handbook of seawater analysis.— *Fischer. Res. Board. Canada. Bull.*, N 127.
- Strickland J. D. H., Parsons T. R. 1968. A practical handbook of seawater analysis.— *Fischer. Res. Board. Canada. Bull.*, N 167.
- Ström K. 1948. A concentration of uranium in black muds.— *Nature*, 162, N 4128.
- Sugawara K., Tanaka M., Kanamori S., Okabe S. 1962. On different distribution of Ca, Sr, I, As and Mo in the North-



- Western Pacific, Indian and Antarctic oceans.— *J. Earth Sci., Nagoya Univ.*— 10, N 1.
- Sverdrup H. U. 1938. On the explanation of the oxygen minima and maxima in the oceans.— *J. Cons. int. explor mer.*, 13, N 2.
- Sverdrup H., Johnson M., Fleming R. 1942. *The Oceans* New York, Prentice-Hall Inc.
- Swinnerton I. W., Linnenbom V. I. 1967. Determination of the  $C_1 - C_4$  hydrocarbons in seawater by gas chromatography. *J. Gas Chromatogr.*, 5, N 6.
- System aids offshore oil containment. 1971.— *Oil and Gas J.*, 69, N 34.
- Takahashi T. 1961. Carbon dioxide in the atmosphere and in Atlantic ocean water.— *J. Geophys. Res.*, 66, N 2.
- Tatsumoto M., Patterson C. C. 1963. The concentration of common lead in sea water.— In: *Earth science and meteoritics*. Amsterdam.
- Taubman A. B., Nestorova M. P. 1972. Berichte von VI Internationalen Kongress für grenzflächenaktive Stoffe, Zürich.
- Thomas Ch. L. 1970. Recovery of potassium from sea water.— *Pat. USA* 3497314.
- Thomas W. H. 1966. Surface nitrogenous nutrients and phytoplankton in the northeastern tropical Pacific ocean.— *Limnol. and Oceanogr.*, 11, N 3.
- Thomas W. H. 1970a. On nitrogen deficiency in the tropical Pacific oceanic phytoplankton. Phytosynthetic parameters in poor and rich water.— *Limnol. and Oceanogr.*, 15, N 3.
- Thomas W. H. 1970b. Effect of ammonium and nitrate concentration on Chlorophyll in creases in natural tropical Pacific phytoplankton populations.— *Limnol. and Oceanogr.*, 15, N 3.
- Thomas W. H. 1972. Nutrient in vestions in the southeastern tropical Pacific ocean.— *Fisch. Bull.*, 70, N 3.
- Thomas W. H., Renger E. H., Dodson A. N. 1971. Near-surface organic nitrogen in the eastern tropical Pacific ocean.— *Deep-Sea Res.*, 18, N 1.
- Tortl T., Murata S. 1964. Distribution of uranium in the Indian and Southern ocean waters.— In: *Recent researches in the fields of hydrosphere, atmosphere and nuclear geochemistry* Tokyo, Maruzen.
- Toyota J., Okabe S. 1967. Vertical distribution of Fe, Al, Si and P in particulate matter collected in North-Western Pacific, Indian and Antarctic ocean.— *J. Oceanograph. Soc. Japan.*, 23, N 1.
- Truesdalle G. A., Downing A. L., Lowden F. 1955. The solubility of oxygen in pure water and sea water.— *J. Appl. Chem.*, 5, N 2.
- Tsunenoby S., Yasuhara N., Keldzo H. 1964. The determination of Zr in sea water.— *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec.*, 85, N 8.
- Tsurikov V. L. 1976. An attempt to analysis the formation of sea ice porosity and its gases composition.— *J. Glaciol.* (in press).
- Turekian K. K. 1964. The geochemistry of the Atlantic ocean basin.— *Trans New York. Acad. Sci.*, 26, N 3.
- Turekian K. K. 1969. The oceans, streams and atmosphere.— In: *Handbook of geochemistry*, v. 1. Ed. K. H. Wedepohl. Berlin—Heidelberg—New York, Springer-Verlag.
- Turekian K. K., Wedepohl K. H. 1961. Distribution of the elements in some major units of the earth's crust.— *Bull. Geol. of Amer.*, 72, N 2.
- Unemoto S. 1969.  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  in sea water from the Kuroshio region.— *J. Geophys. Res.*, 70, N 20.
- Vaccaro R. F. 1965. Inorganic nitrogen in sea water.— In: *Chemical oceanography*. London—New York, Academic Press.
- Vand V., Senior W. A. 1965. Structure and partition function of liquid water. I. Examination of the model of Nemethy and Scheraga.— *J. Chem. Phys.*, 43, N 6.
- Villani S. 1974. Produzione dell'acqua pesante.— *Energia nucl.*, 21, N 2.
- Vinogradov A. P. 1953. The elementary chemical composition of marine organisms. New Haven, Sears Foundation Marine Res. Memoir 2.
- Visvanathan R. 1965. Distribution of potassium, uranium and cobalt in sea water.— *J. Ind. Chem. Soc.*, 42, N 1.
- Wade T. L., Quinn J. G. 1975. Hydrocarbons in the Sargasso Sea surface microlayer.— *Mar. Pollut. Bull.*, N 6.
- Wangersky P. J. 1952. Isolation of ascorbic acid and rhamnose from sea water.— *Science*, 115, N 2999.
- Wangersky P. J. 1959. Dissolved carbohydrates in long Island sound.— *Bull. Bingham. Oceanogr. Coll.*, 17.
- Wangersky P. J. 1965. The organic chemistry of sea water.— *Amer. Sci.*, 53, N 3.
- Wangersky P. J. 1969. Distribution of suspended carbonate with depth in the ocean.— *Limnol. and Oceanogr.*, 14, N 6.
- Wangersky P. J. 1975. The measurement of organic carbon in sea water.— In: *Analytical methods in oceanography*. Washington, Amer. Chemical Soc.
- Wangersky P. J., Gordon D. C. 1965. Particulate carbonate, organic carbon and  $\text{Mn}^{2+}$  in the open ocean.— *Limnol. Oceanogr.*, 10, N 4.
- Wattenberg H. 1933. Kalziumkarbonat und Kohlensäuregehalt des Meerwassers.— *Wiss. Ergebn. Dtsch. Atlant. Exp. «Meteor» 1925—1927*, Bd. 8.
- Wattenberg H. 1938. Die Verteilung des Sauerstoffes und des Phosphats im atlantischen Ozean.— *Wiss. Ergebn. Dtsch. Atlant. Exp. «Meteor» 1925—1927*, Bd. 9.
- Wattenberg H., Timmermann E. 1936. Über die Sättigung des Meerwassers an  $\text{CaCO}_3$  und die anorganogene Bildung von Kalksedimenten.— *Ann. Hydrogr. und Mar. Meteor.*, H. 1.
- Wetzel R. F. 1970. The solubility of nitrogen,

- oxygen and argon in water and sea water.— *Deep-Sea Res.*, 17, N 7.
- Weyl P. 1961. The carbonate saturometer.— *J. Geol.*, 69, N 2.
- Weyprecht C. 1879. Die Metamorphosen des Polareises. Wien.
- Whipple G. C., Whipple M. C. 1911. Solubility of oxygen in sea water.— *J. Amer. Chem. Soc.*, 33, N 3.
- Williams P. M. 1965. Fatty acids derived from lipids of marine origin.— *J. Fish. Res. Board Canada*, 22, N 5.
- Williams P. M. 1967. Sea surface chemistry: organic carbon and organic and inorganic nitrogen and phosphorus in surface films and subsurface waters — *Deep-Sea Res.*, 14, N 6.
- Williams P. M. 1968. Stable carbon isotopes in dissolved organic matter of the sea.— *Nature*, 219, N 5150.
- Williams P. M. 1969. The distribution and cycling organic matter in the Ocean.— *Proc. Rudolfs Conf.*, Rutgers Univ.
- Williams P. M. 1970. The distribution and cycling of organic matter in the Ocean.— In: *Organic compounds in aquatic environments*. New York, Marcel Bekker Inc.
- Williams P. J. le B. 1975. Biological and chemical aspects of dissolved organic material in sea water.— In: *Chemical oceanography*, v. 2. 2nd edition. London—New York, Academic Press.
- Williams P. M., Chan K. S. 1966. Distribution and speciation of iron in natural waters: transition from river water to marine environment (British Columbia, Canada).— *J. Fish. Res. Board Canada*, 23, N 4.
- Williams P. M., Gordon L. J. 1970. Carbon-13: carbon-12 ratios in dissolved and particulate organic matter in the sea.— *Deep-Sea Res.*, 17, N 1.
- Williams P. M., Oeschger M., Kinney P. 1969. Natural radiocarbon activity of the dissolved organic carbon in the North-East Pacific.— *Nature*, 224, N 5216.
- Williams R. T., Bainbridge A. E. 1973. Dissolved CO, CH<sub>4</sub> and H<sub>2</sub> in the Southern Ocean.— *J. Geophys. Res.*, 78, N 15.
- Wilson D. P., Swinnerton G. W., Lamontagne R. A. 1970. Production of carbon monoxide and gaseous hydrocarbons in sea water.— *Science*, 168.
- Wilson R. D., Monaghan P. H., Osank A. C., Price L., Rogers M. A. 1974. Natural marine oil seepage.— *Science*, 184, N 41.
- Wilson T. R. S. 1975. Salinity and major elements of sea water.— In: *Chemical oceanography*, v. 1. 2nd edition. London—New York, Academic Press.
- Windom H. L., Smith R. C. 1972. Distribution of Co, Cd, Ni and Zn in South-Eastern U. S. continental shelf waters.— *Deep-Sea Res.*, 19, N 10.
- Wolgemuth K., Broecker W. S. 1970. Barium in sea water.— *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 8, N 5.
- Wood E. D., Armstrong F. A. J., Richards F. A. 1967. Determination of nitrate in sea water by cadmium copper reduction to nitrite.— *J. Marine Biol. Ass. U. K.*, 47, N 1.
- Wooster W. S., Volkmann G. H. 1960. Indications of deep Pacific circulation from the distribution of properties at five kilometers.— *J. Geophys. Res.*, 65, N 4.
- Wüst G. 1935. Schichtung und Zirkulation des Atlantischen Ozeans. Die Stratosphäre.— *Wiss. Ergebn. Dtsch. Atlant. Exp. «Meteor» 1925—1927*, Bd 6.
- Wyrki K. 1962. The oxygen minima in relation to ocean circulation.— *Deep-Sea Res.*, 9, N 11.
- Wyrki K., Bennett E., Rochford D. 1971. *Oceanographic Atlas of the International Indian Ocean Expedition*. National Science Foundation. Washington.
- Yamada M. 1972. New observations on the lipids of aquatic origin.— *Fac. Fish. Hokkaido Univ.*, 19, N 1/2.
- Zattera A., Bernhard M., Galli C. 1975. Radiotracer experiments with benthic marine algae.— In: *Design of radiotracer experiments in marine biological systems*. Vienna, Intern. Atomic. Energy Agency.
- Zelischel B. 1970. The quantity composition and distribution of suspended particulate matter in the Gulf of California.— *Marine Biol.*, 7, N 4.
- Zirino A., Yamamoto S. 1972. A pH-dependent model for the chemical speciation of Cu, Zn, Cd and Pb in seawater.— *Limnol. and Oceanogr.*, 17, N 5.

# ИМЕННОЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Авилов В. И. 164  
 Ажажа Э. Г. см. Даванков и др. 432  
 Айватуллин Т. А. 292, 300, 304, 324  
 Аксенов Д. А. см. Войт и др. 302  
 Алексин О. А. 52—54, 90, 92—95, 97, 98, 100, 103, 105, 107, 108, 310, 311, 415  
 Алексеев Л. М. 300  
 Алмазов А. М. 53  
 Андреева Н. М. 421, 422  
 Андрияшов А. П. 48  
 Андрусов Н. И. 293, 300, 302  
 Ануфриева Н. М. 454; см. также Немн-  
 ровская и др. 447  
 Апелция И. Э. 429  
 Артемьев В. Е. 252, 266, 270—274  
 Ахметьева Е. А. см. Бордовский и др. 245;  
 Виноградов и др. 244, 270  
  
 Бакулина А. Г. см. Скопинцев и др. 251  
 Балашов Ю. А. 342, 343  
 Баранчик В. П. см. Шереметьева и др. 428  
 Барапов В. И. 400  
 Барашков Г. К. 244—246, 285  
 Барышевская Г. И. 307  
 Батурина Г. Н. 291, 376, 380, 394, 431, 465  
 Батурина М. В. 265  
 Безруков П. Л. 163, 254  
 Бейли К. 285  
 Белова И. В. 355  
 Белодед Р. М. см. Шнюков и др. 427  
 Беляев В. И. 291, 293  
 Беляев Л. И. 313  
 Беляев Ю. И. 347, 348, 350, 351; см. также  
 Лисицын и др. 342  
 Беляева А. Н. 274—277  
 Береснев А. Ф. см. Геодекян и др. 164  
 Бернал Дж. 17, 18, 40  
 Берновская Р. Н. 333  
 Бернштейн Л. Б. 433  
 Бетцер П. Р. 354  
 Бикбулатов Э. С. 252; см. также Бикбула-  
 това и др. 317; Скопинцев и др. 251, 252  
 Бикбулатова Е. М. 317; см. также Ско-  
 пинцев и др. 251  
 Бирюзова В. И. см. Крисс и др. 294  
 Блажис И. К. см. Емельников и др. 103,  
 345, 346  
 Блинов Л. К. 48, 56, 107  
 Блинова Е. И. 242  
 Блох А. М. 11, 41  
 Богданов Ю. А. 196, 260, 261, 265, 266,  
 195, 327, 380—333, 335; см. также Бер-  
 новская и др. 333; Лисицын и др. 327,  
 331, 335, 342, 365, 379  
 Богоров В. Г. 48, 178, 241, 247, 248, 265,  
 285, 336, 363, 418  
 Богородский М. М. см. Войт и др. 302  
 Богоявленский А. Н. 92, 107—109, 133,  
 136, 184—187, 232, 234, 407, 421; см.  
 также Лисицын и др. 335, 342  
 Бойль Р. 44, 45  
 Бондарева М. М. 25  
 Бордовский О. К. 180, 183, 201, 202, 237,  
 245, 254, 278, 279, 287, 406, 407; см.  
 также Богоров и др. 244, 247, 248;  
 Виноградов и др. 244, 270; Галимов  
 и др. 249, 251; Касаточкин и др. 279;  
 Цыбаль и др. 256  
 Боровикова В. П. см. Богоявленский и др.  
 185, 187  
 Бражникова Л. В. 52, 421, 422  
 Бреховских Л. М. 412  
 Бродский А. И. 394  
 Бродский Е. С. см. Смирнов и др. 279,  
 281  
 Бруевич С. В. 8, 9, 44, 45, 47, 56, 58, 94—  
 96, 107, 108, 135, 136, 149, 161, 177,  
 181—184, 189, 190, 197, 200, 201, 233,  
 234, 241, 243, 296, 297, 299, 305, 306,  
 308, 309, 318, 319, 339, 364, 404, 405,  
 414, 415, 417, 418, 421—423  
 Брусиловский А. С. 421, 422  
 Брызгалов В. А. см. Семенов и др. 184  
 Бубнов В. А. 136, 156, 157, 160  
 Будыко М. И. 47, 53, 58, 415  
 Бурков В. А. 236, 407  
 Буйницкий В. Х. 48  
 Бунин П. Г. 425  
 Буренков В. И. см. Шифрин и др. 327  
 Буслаева М. Н. 32  
 Бык С. Ш. 29  
  
 Валюквичюс Ч. А. см. Емельников и др.  
 103, 345, 346  
 Васильев В. П. см. Яцмирский и др. 392  
 Варшавский Я. М. см. Штенштейн и др.  
 430  
 Ведерников В. И. 242  
 Вернадский В. И. 45, 178, 244, 259  
 Верховская З. И. см. Геодекян и др. 164  
 Вершинина О. А. см. Скопинцев и др.  
 251, 252, 306  
 Виленский В. Д. 400  
 Винберг Г. Г. 160, 161, 241  
 Виноградов А. П. 43—45, 178, 179, 183,  
 322, 338, 339, 341—344, 346, 349, 350,  
 363, 364, 414, 415, 417, 431  
 Виноградов В. Н. 138  
 Виноградов М. Е. 160, 178, 188, 237, 244,  
 265, 291, 411; см. также Богоров и др.  
 244, 247, 248  
 Виноградова З. А. 244  
 Витовкин В. Р. см. Иваненков и др. 138  
 Витюк Д. М. 274

- Вихренко Н. М. 327  
 Владимирцев Ю. А. см. Войт и др. 302  
 Власенко Н. Б. 365  
 Водяницкий В. А. 291, 294, 307  
 Возбуцкая А. Е. 392  
 Возжвинская В. Б. 242  
 Войт С. С. 302  
 Войткевич Г. В. 177  
 Волков Н. Н. 313  
 Волковикский В. В. см. Кобленц-Мишке и др. 161, 189, 242  
 Волостных Б. В. 191, 201, 408  
 Воробьева Р. В. см. Скопинцев и др. 306  
 Воронина Н. М. 291  
 Вульфсон В. Н. 417
- Гаврилов В. Г. см. Бернштейн и др. 433  
 Галимов Э. М. 249, 251  
 Гедеонов Л. И. 396  
 Гельфер С. Л. см. Бернштейн и др. 433  
 Генех И. С. см. Ушакова и др. 282  
 Геодекян А. А. 164  
 Гершанович Д. Е. 162, 242  
 Гиндыш В. В. см. Трешников и др. 407  
 Гительзон И. И. см. Виноградов и др. 265  
 Глебович Г. А. 306, 308  
 Глебовская Е. А. 276  
 Голованов Н. И. см. Коварский и др. 428  
 Гололобов Я. К. 295, 297, 298, 301, 318, 319  
 Гольдберг Э. Д. 338; см. также Goldberg E. D.  
 Гончаров В. П. 293  
 Гоптарев Н. П. 414  
 Гордеев В. В. 335, 337—339, 342, 345—348, 351, 354, 355, 357, 358, 360, 363—365, 374; см. также Лисицын и др. 379  
 Гордеев В. Н. 327, 330, 345  
 Гордишевский А. В. см. Давашинов и др. 432  
 Горемыкин В. Э. см. Крюков и др. 298  
 Городецкая Л. Е. 15  
 Горская А. И. 276  
 Горшкова Т. И. 294; см. также Гершанович и др. 162, 242  
 Горюнова С. В. 244, 246, 285  
 Грачев Ю. В. 412  
 Гращенко С. М. см. Колядин и др. 380  
 Гребенщикова В. И. 392  
 Гритченко З. Г. см. Гедеонов и др. 396  
 Громов В. В. 326, 333, 395, 397; см. также Берновская 333  
 Губия Ф. А. 76, 109, 111, 136, 138, 156, 157, 160, 201, 233, 299, 301, 304, 306  
 Гудков М. П. 243  
 Гурвич Е. Г. 339, 341—344, 346, 349  
 Гусарова А. И. 76, 135, 184, 191, 201, 233, 234, 236, 364, 406—408; см. также Иваненков и др. 149, 188, 409  
 Гусейнов Р. А. см. Дадашев и др. 169
- Давашинов А. Б. 432, 434  
 Дадашев Ф. Г. 169  
 Давыленко А. Ф. см. Скопинцев и др. 306, 313, 315—318, 351  
 Давылов В. П. см. Шереметьева и др. 428  
 Давыльченко П. Т. 295, 296, 298—300, 303, 304, 318
- Дацко В. Г. 251, 292, 303, 313, 314, 318, 319, 322  
 Дацко В. Е. 251, 313  
 Делвич К. 424  
 Дементьев В. С. 377  
 Деменченко С. К. 107, 306  
 Демкина Л. Л. 345—354; см. также Морозов и др. 365  
 Джиягашишвили Г. Ф. 291  
 Джносов Т. З. 291  
 Дзюбан И. Н. 440  
 Диви Э. 176  
 Добрикванская М. А. 295, 296, 298, 299, 301, 306, 308, 314, 319; см. также Витюк и др. 274  
 Добровольский А. А. см. Ясминов и др. 429  
 Добровольский А. Д. 75  
 Доманов М. М. 400, 402  
 Дрожжин В. М. см. Николаев и др. 385  
 Дыхно А. Ю. см. Колодия и др. 429  
 Дыхно Н. М. см. Шатенштейн и др. 430
- Евсоев А. М. 20  
 Евсеева Л. С. 376  
 Елизарова А. Н. см. Кузнецов и др. 382—386, 394  
 Емельяков Е. М. 103, 339, 345, 346, 362, 365; см. также Базруков и др. 163, 254; Лисицын и др. 327, 331  
 Емельянов Л. П. см. Гончаров и др. 293  
 Ермаченко А. И. 50  
 Еременко В. Я. 311  
 Ерохин В. Е. 270—272
- Жаворопкина В. К. 158  
 Жилкина М. И. см. Гедеонов и др. 396
- Заводнов С. С. 97, 299, 302, 308; см. также Крюков и др. 298  
 Занкин В. Г. см. Галимов и др. 249, 251; Смирнов и др. 279, 281; Ушакова и др. 282  
 Зайцева Е. Д. 201  
 Зацепина Г. Н. 15, 16  
 Зацкер И. С. 415  
 Зверинская И. Б. см. Лисицын и др. 379  
 Звяглицева Е. Н. см. Шатенштейн и др. 430
- Зезина О. Н. см. Бордовский и др. 245  
 Зенкевич Л. А. 334  
 Зо Белл К. Е. 242  
 Зубов Н. Н. 49, 89  
 Зыков Ю. С. см. Дадашев и др. 169
- Иваненков В. Н. 58, 76, 92, 93, 107, 109, 111, 133, 135, 136, 138, 149, 156, 157, 160—162, 182—184, 187, 189, 190, 196, 197, 200, 201, 233, 237, 241, 254, 339, 405, 407—409, 411, 414, 415; см. также Бруевич и др. 135, 149, 161, 241, 339, 415, 417, 418, 421, 422; Гусарова и др. 76; Ляхин и др. 109, 112; Цыбань и др. 256  
 Иванов А. А. 55  
 Иванов К. Е. см. Евсеева и др. 376  
 Иванов-Францевич Г. П. см. Бреховских и др. 412  
 Исамйлов Н. А. 30  
 Израилевич Е. А. см. Шатенштейн и др. 430

- Ильменкова Л. И. 393  
Исеева А. Б. 184
- Кабанов В. В. 306  
Кабанова Ю. Г. см. Кобленц-Мишке и др. 161, 189  
Калинин Г. П. 415  
Каменкович В. М. см. Монин и др. 404, 408  
Карпов А. В. 315  
Касаточкин В. И. 279  
Катаргин Н. В. 339, 343, 345, 347, 349, 350  
Катуний И. М. 98, 345  
Кауцман В. 12, 15, 16, 17, 22, 23  
Кацин Л. 293  
Кизоветтер И. В. 244—246  
Кязюра В. Е. 237  
Кирюшов В. Н. см. Давапков и др. 432  
Кленова М. В. 327  
Клячко В. А. 429  
Книпович Н. М. 293, 295, 300, 307  
Кобленц-Мишке О. И. 160, 161, 189, 242, 256  
Коварский Н. Я. 428  
Козловская С. В. см. Левин и др. 377  
Колесникова Т. Х. 55  
Колодин Н. В. 429  
Колотов С. 305—307, 309  
Колычев Б. С. 430  
Колядин Л. Б. 380, 393  
Кондратьева В. В. 98  
Коннов В. А. 234, 236; см. также Гусарова и др. 76; Попов и др. 400  
Коновалов Г. С. 55  
Кононова М. М. 278  
Кожухов А. И. см. Гершанович и др. 162, 242  
Копелевич О. В. 331; см. также Шифрин и др. 327  
Коржикова Л. И. 269, 270; см. также Бордовский и др. 245, 252, 256  
Корн О. П. см. Николаев и др. 385  
Корт В. Г. 407; см. также Монин и др. 404, 408  
Косменко Л. С. см. Семенов и др. 184  
Кочнов И. Н. 27  
Кочкин П. И. 439  
Кошелев Б. А. см. Емельянов и др. 103  
Кошляков М. Н. 412; см. также Бреховских и др. 412  
Крапивин В. Ф. см. Виноградов и др. 265, 411  
Краускопф К. 353, 356  
Крейг Х. 425  
Кренделев Ф. П. 351  
Крестов Г. А. 37, 41  
Крисс А. Е. 294, 302  
Крылов А. Я. 376  
Крылов О. Т. 432; см. также Новиков и др. 433  
Крылова Л. П. 249, 252  
Крюков П. А. 298  
Кудрявцева Н. А. см. Скопнищев и др. 251  
Кузнецов С. И. 246, 268  
Кузнецов Ю. В. 377, 378, 380—386, 388, 389, 391—395; см. также Колядин и др. 380  
Кулик Е. З. 415, 417  
Купцов В. М. 378  
Курнаков Н. С. 425  
Курлякова З. И. см. Петров и др. 442
- Лавров В. М. см. Кленова и др. 327  
Лаазарев К. Ф. см. Колядин и др. 300; Николаев и др. 385  
Ламбет М. С. 376  
Ларина Н. К. см. Касаточкин и др. 279  
Ласкорин Б. Н. 432  
Лауфер В. М. 434; см. также Давапков и др. 432  
Лебедев А. И. см. Лисицын и др. 379  
Лебедев Ю. М. 292  
Лебединцев А. А. 293, 300, 302, 305  
Левин Б. Ю. 377  
Левченко В. М. 302, 308  
Легин В. К. см. Кузнецов и др. 383, 386, 388, 389, 394  
Ледовской М. С. 295  
Ленинджор А. 285  
Ленц Э. Х. 45  
Леонов А. В. 292, 300; см. также Чернякова и др. 160  
Лепешков И. Н. 426  
Лисицын А. П. 184, 241, 243, 260, 266, 327, 330—333, 335, 336, 339, 342, 344, 345, 347, 354, 355, 360, 363—365, 379, 387, 392, 414—416, 421, 422; см. также Бевруков и др. 163, 254; Берновская и др. 333; Богданов и др. 260, 261, 265, 266, 332, 335; Емельянов и др. 103; Кузнецов и др. 377, 382—386, 388, 389, 394  
Лубченко И. Ю. 355  
Лукашев Ю. Ф. 184, 191, 201, 412  
Лукашин В. Н. 339, 343, 345, 350, 363, 365; см. также Лисицын и др. 379  
Лангмюр Д. 97  
Любимова Е. М. 294  
Люцарев С. В. 185, 252, 256, 266; см. также Батурин и др. 265  
Ляхин Ю. И. 92, 96, 98, 102, 103, 105, 108, 109, 111, 112, 410  
Лященко А. К. 20, 25, 37, 38, 40—42
- Майзлик Д. Л. см. Ясминов и др. 429  
Макогон Ю. Ф. 29  
Максимов А. Н. см. Лисицын и др. 327, 331  
Максимов И. В. см. Трешников и др. 407  
Максимова М. П. 95, 133, 268, 296, 308, 310  
Маштаков Ю. Л. см. Шифрин и др. 327  
Медведева Т. Н. 184  
Меэрбах К. см. Mehrbach C.  
Мейсон Б. 377  
Мельников И. А. 252, 264, 265, 271  
Мельникова Н. И. см. Скопнищев и др. 251, 252  
Меро Д. 425, 426, 433  
Метальников С. С. см. Ласкорин и др. 432  
Микулин Г. И. 31  
Миркина С. Д. см. Бордовский и др. 245, 252, 256  
Миронов О. Г. 440  
Мирополюский М. Х. см. Новиков и др. 433

- Мирошников А. Е. см. Войткевич и др. 177  
 Михайлов В. А. 20, 24, 25, 27, 40  
 Михайлов О. В. см. Гончаров и др. 293  
 Михайлов В. И. см. Цыбань и др. 256  
 Михайлов С. В. 425, 430, 434  
 Мияке Я. 377; см. также Miyake Y.  
 Мокшевская В. В. 180, 201, 234, 311, 312, 408; см. также Цыбань и др. 256  
 Моллер Л. 75  
 Монин А. С. 43, 44, 404, 408, 417  
 Мордасова Н. В. 51  
 Мори М. Ф. 45  
 Моричева Н. П. 100, 311  
 Морозов Н. П. 338, 345—348, 365  
 Мурадов Ч. С. см. Дадашев и др. 169  
 Мурдмаа И. О. см. Лисицын и др. 379  
 Муромцев А. М. 75, 76, 236, 407  
 Мясоедов Б. Ф. 433  
  
 Налбандов Ю. Р. 160  
 Намнот А. Ю. 15, 25  
 Нейман В. Г. см. Немировская и др. 447  
 Нейрат Г. 285  
 Нелепо Б. А. 400, 402  
 Немировская И. А. 440, 445, 447  
 Нестерова М. П. 438—440, 452—454; см. также Немировская и др. 447  
 Никитин В. Н. 294, 295  
 Никитин М. В. 56  
 Николаев Д. С. 376, 385; см. также Колядин и др. 380  
 Николаева В. К. 327; см. также Кленова и др. 327  
 Новиков П. Д. 432, 433  
 Новицкий В. П. 301  
 Новоселов А. А. 76, 157, 160  
 Носова Т. А. 19  
 Нунупаров С. М. 454  
  
 Овсянни Е. И. 313  
 Одум Е. 294  
 Орадовский С. Г. 50, 51, 440; см. также Симонов и др. 440, 441, 447, 450; Цыбань и др. 256  
 Орешкин В. Н. 341, 348, 350, 351, 365  
 Орлеанский В. К. см. Горюнова и др. 244, 246  
 Орлов В. М. см. Попов и др. 400  
 Осицкая Л. К. 302  
 Остапеня А. П. 264, 266, 268  
  
 Павлов Г. Л. 252  
 Паеда Р. И. см. Емельянов и др. 103, 345, 346  
 Патин С. А. 376, 388, 395, 447; см. также Морозов и др. 365; Попов и др. 400  
 Пахомова М. В. 246  
 Перельман А. И. см. Евсеева и др. 376  
 Петраш А. И. 338  
 Петров Ю. М. 442  
 Пилипчук М. Ф. 313  
 Поваренных А. С. см. Войткевич и др. 177  
 Погребная Ю. Ф. 351  
 Полдернарт А. 417  
 Полевой Р. М. см. Попов и др. 400  
 Поликарпов Г. Г. 397, 398  
 Понизовский А. М. 306, 307  
 Пономарев А. И. 186  
 Пономарева Л. И. 24, 25, 27  
 Попов Н. И. 352, 400  
 Попова Т. П. 312  
 Прокудина А. Ф. 392  
 Прохоров В. Г. см. Войткевич и др. 177  
 Пряжовская И. С. см. Коварский и др. 428  
 Птицын О. Б. 29  
 Пустельников О. С. см. Лисицын и др. 327, 331  
  
 Ржанова Г. Н. см. Горюнова и др. 244, 246  
 Рожанская Л. И. 312  
 Рождественский А. В. 303, 306, 309  
 Розанов А. Г. 197  
 Ровен Б. Я. 426  
 Романкевич Е. А. 162, 184, 196, 241—243, 245, 252, 254, 259, 260, 262, 263, 265—272, 274—277, 357; см. также Батурин и др. 265; Бааруков и др. 163, 254; Богданов и др. 260, 261, 265, 266, 332, 335; Люцарев и др. 252, 256  
 Романов А. С. 349, 412; см. также Рябинин и др. 351, 434  
 Ромешская Н. Н. 299; см. также Скопичев и др. 298, 299  
 Ровов А. Б. 44  
 Роуз Э. 246  
 Руби В. В. 44  
 Рудаков Е. С. 26, 29  
 Рукина Е. А. 302; см. также Крисс и др. 294  
 Рутгайзер Е. М. см. Колодин и др. 429  
 Рябинин А. И. 349, 351, 434  
  
 Сабуренков Е. И. 164  
 Савельев Б. А. 48  
 Самарина Б. С. 11, 41, 42  
 Самойлов О. Я. 12, 19, 23, 32, 33, 37, 41  
 Санин П. И. см. Ушакова и др. 282  
 Сапожников В. В. 180, 184, 201, 234, 236, 408; см. также Гусарова и др. 76; Иваненков и др. 149, 188, 409; Люцарев и др. 185; Чернякова и др. 160  
 Саркисян А. С. 291  
 Сейиткурбанов С. 429  
 Селиванов Л. С. 306, 307  
 Селифонова Е. П. см. Люцарев и др. 185  
 Семенов А. Д. 184; см. также Люцарев и др. 252, 256  
 Семин Г. И. 178, 182  
 Серова В. В. см. Лисицын и др. 327, 331, 379  
 Сёренсен С. П. 56  
 Симонов А. И. 414, 436, 437, 440, 441, 447, 450  
 Симонок З. В. см. Кузнецов и др. 378, 382—386, 388, 389, 394  
 Сизюков В. В. 16, 17; см. также Войт и др. 302  
 Скопичев Б. А. 43, 76, 95, 107, 135, 136, 156, 157, 160, 161, 188, 241, 243, 244, 251, 252, 258, 266, 276—278, 294—302, 304, 306, 308, 310—318, 320—322, 324, 418; см. также Бикбулатова и др. 317  
 Слесаренко В. Н. 428, 429  
 Сметанин Д. А. 156, 157, 234  
 Смирнов Б. А. 279, 281, 285, 286; см. также Бордовский и др. 245; Ушакова и др. 282

- Смирнов П. М. 54  
 Смирнов Э. В. 301, 302; см. также Скопичев и др. 298, 299  
 Смирнова Э. В. 299  
 Соколов А. А. 47, 53, 58, 415  
 Соколов В. А. 172  
 Соколов Д. С. 41  
 Соколов Н. Д. 14  
 Соколова И. В. 184, 191, 197, 201, 234  
 Соколова М. В. см. Скопичев и др. 251, 306, 313, 315—318  
 Соколова М. Н. см. Бордовский и др. 245  
 Соловьева Н. Ф. 414  
 Солянкин Е. В. 293  
 Сорокин Ю. И. 243, 265, 292, 294, 297, 299, 302; см. также Виноградов и др. 265  
 Сорохтин О. Г. 44  
 Спицын В. И. 326, 333, 395, 397; см. также Берновская и др. 333  
 Старик И. Е. 332, 388, 389, 391—394  
 Старикова А. Г. 377  
 Старикова Н. Д. 251, 256, 269, 270, 272  
 Старикова О. Б. см. Петров и др. 442  
 Степанов В. Н. 59, 75, 76, 150, 236, 400, 408, 419  
 Страхов Н. М. 58, 416  
 Стунжас П. А. 27, 40, 42, 409, см. также Цыбань и др. 256  
 Сугавара К. 52, 53; см. также Sugawara K.  
 Супрунов А. Т. см. Витюк и др. 274  
 Сыромятников Н. Г. 377  
 Сычкова Г. И. 184, 186; см. также Новиков и др. 433
- Талалаев Б. М. см. Новиков и др. 433  
 Тамонтьев В. П. 306, 309  
 Терентьев А. С. см. Ласкорин и др. 432  
 Тимофеева С. Н. 251, 252, 294, 306, 313, 314; см. также Скопичев и др. 251, 252, 294, 313, 315—318  
 Тяттов В. Б. 76  
 Тихомиров В. Н. см. Берновская и др. 333  
 Тихомолова Т. В. см. Геодекян и др. 164  
 Ткаченко В. Н. 388  
 Толоконникова Л. И. 292  
 Торосов М. Н. 54  
 Требин Ф. А. см. Макогон и др. 29  
 Трешников А. Ф. 407  
 Трофимов А. В. 319  
 Трофимук А. А. см. Макогон и др. 29  
 Троцюк В. Я. см. Геодекян и др. 164  
 Трусов А. Г. см. Кузнецов и др. 377, 381, 395
- Удинцев Г. Б. см. Геодекян и др. 164  
 Ушакова И. Б. 279, 282  
 Ушакова Н. П. см. Попов и др. 400
- Фаулер Р. 17, 18, 40  
 Федоров К. Н. 237, 409, 413; см. также Бреховских и др. 412  
 Федосов М. В. 51  
 Федотов В. И. 48  
 Филиппов Д. М. 293, 317  
 Филиппов В. С. 256  
 Филонов А. Е. 50  
 Финченко З. З. 264, 266, 268, 314; см. также Люцарев и др. 252, 256
- Флейшман Б. С. см. Виноградов и др. 265, 411  
 Флоровская В. Н. 292  
 Фокин Л. М. 76, 412; см. также Бреховских и др. 412  
 Фомина В. И. 29  
 Форх К. 56  
 Франклин М. С. см. Кузнецов и др. 383, 385, 386, 394
- Хайлов К. М. 246, 266, 268, 270, 272  
 Хамидова Р. см. Рябинин и др. 351, 434  
 Ханайченко Л. П. см. Джинганшин и др. 291  
 Хандрос Г. С. 345, 346  
 Харнед Н. 97  
 Хатамов Ш. см. Рябинин и др. 351, 434  
 Хитров Л. М. 342, 343, 352, 399  
 Хлыстов Н. З. см. Джинганшин и др. 291  
 Холина Ю. Б. 352, 399  
 Хорн Р. А. 11, 14, 19, 24, 31, 86, 89, 97
- Царев В. П. см. Макогон и др. 29  
 Цемко В. П. см. Шнюков и др. 427  
 Цуриков В. Л. 48, 49  
 Цурикова А. П. 48, 49  
 Цыбань А. В. 256  
 Цыплев Ю. И. см. Говчаров и др. 293
- Чепенко Б. А. см. Новиков и др. 433  
 Черкинская К. Т. см. Касаточкин и др. 279  
 Черкинский С. Н. 304  
 Чернякова А. М. 133, 138, 155—157, 160, 234, 236, 408, 412; см. также Гусарова и др. 76; Иваненков и др. 149, 188, 409  
 Черский Н. В. см. Макогон и др. 29  
 Черткова Л. В. 169; см. также Геодекян и др. 164  
 Читырин Н. И. 107, 295, 296, 298—300, 303, 304, 318
- Шанин С. С. 268, 269  
 Шапошникова М. Г. 260  
 Шатенштейн А. И. 430  
 Шахвердова Д. В. 50  
 Шац М. М. 376  
 Шапков К. З. см. Иваненков и др. 138  
 Шведов В. П. 376, 395  
 Шейдина Л. Д. 393  
 Шереметьева А. И. 428  
 Ширинский В. Г. 249; см. также Бордовский и др. 245; Галимов и др. 249, 251  
 Шифрин К. С. 327  
 Шишкина О. В. 201, 234, 306  
 Шмидт О. Ю. 43  
 Шнюков Е. Ф. 427  
 Шокальский Ю. М. 316  
 Шотт Г. 75  
 Шоулоу С. 97  
 Шутковская Л. А. см. Скопичев и др. 306  
 Шущкина З. А. см. Виноградов и др. 265, 411
- Щебетковский В. Н. см. Кузнецов и др. 377, 381, 395
- Эл-Векил С. К. 335  
 Эльсон Р. 393  
 Эйзенберг Д. 12, 15—17, 22, 23  
 Эрден-Груз Т. 24, 31, 33, 35, 36, 39, 41



- Юржавичус Р. Ю. см. Емельянов и др. 103, 345, 346  
 Ющак А. А. см. Симонов и др. 440, 441, 447, 450  
 Яблокова О. Г. 270, 272  
 Якобсен Дж. 56  
 Яковлева Е. А. см. Шатенштейн и др. 430  
 Ямпольский А. Д. 412; см. также Бреховских и др. 412  
 Яшкаускас И. И. см. Емельянов и др. 103, 345, 346  
 Ясминов А. А. 429  
 Яцмирский К. Б. 392  
 Abdullah M. I. 365  
 Akiyama T. см. Sagi et al. 348  
 Alben R. см. Steinhard et al. 18  
 Alberts I. I. 339  
 Alexander I. E. 345  
 Alfredson P. G. 430  
 Appollonio S. 51  
 Armstrong F. A. 184, 186, 426  
 Arnold J. R. см. Merrill et al. 350  
 Arrhenius G. 339, 353  
 Atkinson L. P. 165, 170, 288, 297  
 Babeneri B. 264  
 Bainbridge A. E. 165, 167, 170  
 Bardt H. 424, 434  
 Barretto H. T. см. Milliman et al. 364  
 Baudin E. M. L. 434  
 Bauer E. 432, 434  
 Bhavnagary N. M. 428  
 Beack D. H. см. Harrington et al. 246  
 Beardsley G. A. см. Cader et al. 327  
 Beers J. R. 244  
 Bella D. A. 289  
 Benitez A. J. 323, 324  
 Ben-Jaakov S. 104  
 Ben-Naim A. 26  
 Bennett E. см. Wyrski et al. 109, 138, 187, 201  
 Bently W. 380  
 Berman T. 264  
 Berner R. 98, 292, 397; см. также Grose et al. 344  
 Bernhard M. 397; см. также Zatters et al. 396  
 Berzagh-Colontai M. M. 399  
 Boje R. см. Babender et al. 264  
 Bonilla R. J. см. Okuda et al. 323, 324  
 Boström K. 356, 364  
 Bottino N. R. 247  
 Bowen H. I. M. 344, 348, 349  
 Bowen V. T. 397  
 Bradley I. S. см. Dunlap et al. 172  
 Bradstreet E. D. см. Enns et al. 28  
 Brandon D. E. см. Brown et al. 342  
 Bray E. E. см. Rittenberg et al. 289  
 Brewer P. G. 311—313; см. также Spencer et al. 342, 346, 348, 349  
 Broecker W. S. 338, 385, 390; см. также Goldberg et al. 341, 393; Kaufman et al. 382; Li et al. 94, 104, 107  
 Brohm J. см. Boström et al. 356, 364  
 Brooks L. M. 167, 171  
 Brown D. 393  
 Brown R. A. 442  
 Bruce M. 429  
 Buch K. 86, 87, 89, 90, 92, 93, 95, 98, 107, 108, 112, 308, 310  
 Budhraj Vikram см. English et al. 429  
 Bursa A. S. 246  
 Burton J. D. 348, 350, 364  
 Burton J. J. 33  
 Button D. K. см. Kinney et al. 439  
 Cader K. L. 327  
 Calder J. A. 442  
 Carey A. G. 398  
 Carlberg R. S. 442  
 Carlisle D. 344  
 Carpenter J. H. 133, 342  
 Carritt D. E. 133  
 Casey A. 393  
 Chan K. S. 349, 354  
 Chau Y. K. 349  
 Chave K. E. 100, 103  
 Cholson R. см. Frieds et al. 439, 440  
 Chow T. 347, 350, 375, 394; см. также Murozumi et al. 374  
 Chester R. 260, 339, 344—348, 350, 365  
 Clarke F. W. 45, 52  
 Clarke H. 285, 286  
 Cloud P. E. 98  
 Copenhagen W. J. 291  
 Copin-Montequet C. 342  
 Copin-Montequet G. 342  
 Corcoran E. F. 345  
 Cox R. A. 57  
 Craig H. 170, 425  
 Cranston R. E. см. Fitzgerald et al. 347, 348  
 Culberson C. H. 89, 90, 95, 112; см. также Mehrbach et al. 88, 89  
 Culkin F. 57; см. также Burton et al. 350; Cox et al. 57  
 Cunkel W. 292  
 Curl H. C. 292; см. также Osterberg et al. 399  
 Danford M. D. см. Narten et al. 17, 20  
 Davies R. V. 432  
 Deacon G. E. R. 234  
 Degens E. T. 245, 266, 269, 270, 272, 315; см. также Rittenberg et al. 289  
 Deuser W. G. 303, 304, 317, 322  
 Distèche A. 89  
 Distèche S. 89  
 Dittmar W. 45, 46, 305  
 Dodson A. N. 292  
 Douglas E. 133  
 Downen V. T. см. Høgdahl et al. 342, 343  
 Downing A. L. см. Truesdalle et al. 133  
 Duinker J. C. 356, 359  
 Dunham J. E. см. Harrington et al. 246  
 Dunlap H. F. 172  
 Durum W. H. 53  
 Dutton J. W. R. см. Preston et al. 365  
 Duursma E. K. 286  
 Dwividi S. N. 446  
 Eck G. T. M. van см. Duinker et al. 356, 359  
 Eimhjellen K. см. Jannasch et al. 265  
 Elliott J. J. см. Brown et al. 442  
 El-Wardani S. A. 350

- Emery K. O. 172; см. также Rittenberg et al. 289  
 Engel G. 27, 39  
 English J. M. 429  
 Enns T. 28  
 Epply R. W. 264  
 Evans M. 26  
  
 Fairbridge R. 96  
 Farmanfarmaim A. см. Jannasch et al. 285  
 Fay R. C. см. Rittenberg et al. 289  
 Felly R. A. 355, 356, 359  
 Fidler H. 432  
 Finenko Z. Z. 254  
 Fitzgerald R. A. 347, 348  
 Fleming R. 45—47, 75; см. также Sverdrup et al. 45, 46, 89, 136, 161, 178, 179, 182, 234, 236, 419  
 Fletcher N. H. 14, 15  
 Flora R. W. см. Davies et al. 432  
 Florence T. M. 348  
 Folsom T. R. 400—402  
 Forchhammer G. 45  
 Force E. 288, 317  
 Foster P. 353  
 Fowler G. A. 100  
 Föyn E. 380  
 Fox Ch. 133  
 Frank D. J. 167, 169, 170, 172  
 Frank H. S. 18, 24, 26  
 Frederiks A. см. Frank et al. 167, 169, 170, 172  
 Frieds J. 439, 440  
 Fries T. de см. Jones et al. 34  
  
 Gaines A. 299  
 Galli C. см. Zattera et al. 396  
 Gandy A. см. Frieds et al. 439, 440  
 Gandy E. см. Frieds et al. 439, 440  
 Garcia A. J. см. Okuda et al. 323, 324  
 Gardner D. см. Chester et al. 348  
 Garrels R. M. 98, 99  
 Garret W. D. 274, 256  
 Garcia R. J. см. Lowman et al. 396, 399  
 Gehl M. A. 341  
 Gibbs R. J. 355  
 Gilbert T. R. 348  
 Gilpatric L. см. Rona et al. 379  
 Goldberg E. D. 338, 339, 341—345, 346, 348—353, 383, 385, 393, 394, 431, 448; см. также Гольдберг Э. Д.; Rama et al. 385, 386  
 Goldschmidt V. M. 349, 377  
 Goldhaber M. B. 289  
 Golterman H. I. 268  
 Gordon D. C. 252, 263, 266, 268; см. также Fitzgerald et al. 347, 348  
 Grady J. R. см. Rittenberg et al. 289  
 Grant V. E. 342  
 Green E. J. 133  
 Greenhalgh R. см. Cox et al. 57  
 Grill J. 345  
 Grippenbergs S. 89, 108, 112; см. также Buch et al. 86  
 Grose S. 344  
 Gross M. G. см. Goldberg et al. 341, 393  
 Guire P. см. Frieds et al. 439, 440  
  
 Hall R. см. Frank et al. 167, 169, 170, 172  
 Hamberg A. 49  
 Handa M. см. Merrill et al. 350  
 Handa N. 245, 246, 270, 274  
 Hansson I. 88, 89  
 Harby R. 442  
 Hard D. 353, 354  
 Harrington G. W. 246  
 Harvey B. R. см. Preston et al. 365  
 Harvey H. W. 91, 95, 108; см. также Харвеи X. B.; Buch et al. 86  
 Haskin L. 341  
 Hathway J. C. см. Meade 364  
 Hawley J. E. 100; см. также Mehrbach et al. 88, 89  
 Hayes D. W. 342, 343  
 Hecht F. см. Koszy et al. 380, 386, 394  
 Hei S. G. см. Durum et al. 53  
 Heinzinger K. 21, 34  
 Hellebus J. A. 246  
 Hemmingsen E. A. 29  
 Harnegger F. 379, 380  
 Hertz H. G. 27, 39  
 Heyerdahl T. 440  
 Hill K. M. см. Davies et al. 432  
 Hirota J. 247  
 Hobbie J. E. 265  
 Hobson L. A. 266  
 Hoekstra P. 49  
 Høgdahl O. T. 342, 343  
 Hoggan D. 172  
 Holm-Hansen O. 252, 264—266; см. также Hobbie et al. 265  
 Hols G. G. см. Harrington et al. 246  
 Honda Y. см. Nishiwaki et al. 397  
 Hood D. W. 98, 272, 344; см. также Hayes et al. 342, 343, Jeffrey et al. 274; Kelley et al. 285; Slowey et al. 274, 353, 354  
 Hülsemann J. см. Rittenberg et al. 289  
 Hume D. N. 348  
 Hummerstone L. G. 344  
  
 Ichikawa 261  
 Iliff T. M. 442  
 Ishibashi M. 349  
 Iverson R. L. 292  
  
 Jagger H. 451  
 Jannasch H. W. 265  
 Jeffrey L. M. 259, 274—276; см. также Rona et al. 379; Slowey et al. 274, 353, 354  
 Jeffries D. F. см. Preston et al. 365  
 Jensen E. A. 241  
 Jensen M. L. 292  
 Joenson O. см. Boström et al. 356, 364  
 Johnson D. L. 349  
 Johnson M. 75; см. также Sverdrup et al. 45, 46, 89, 136, 161, 178, 179, 182, 234, 236, 419  
 Jones J. 34  
  
 Kaup-Nielsen L. 353  
 Kanamori S. см. Sugawara et al. 349  
 Kanazawa T. см. Miyake et al. 379, 382  
 Kaplan I. R. 289  
 Kaplan J. R. 104  
 Karlik B. 379, 380; см. также Föyn et al. 380

- Katsuragi Y. см. Miyake et al. 379, 382  
 Kaufman A. 382; см. также Broecker et al. 385  
 Kautsky H. 402  
 Keeling Ch. D. 92  
 Keen N. I. 432  
 Keidzo H. см. Tsunenoby et al. 343  
 Kelly P. B. 285  
 Kennedy J. 432; см. также Davies et al. 432  
 Kenyon C. N. 246  
 Kerr R. A. 268  
 Kester D. R. см. Culberson et al. 89  
 Ketchum B. H. 397; см. также Redfield et al. 245, 320  
 Kido K. 342  
 Kinney P. 439; см. также Williams et al. 259  
 Kitano J. 98  
 Kluss W. M. 451  
 Knauer G. A. 358, 364  
 Koide M. см. Goldberg et al. 342, 343; Rama et al. 385, 386  
 Koga T. см. Nishiwaki et al. 397  
 Koske P. H. 429, 430  
 Koczy F. 109, 380, 386, 394  
 Koyama T. 247, 266, 270  
 Krey J. 264; см. также Babender et al. 264  
 Kreyder R. E. 439  
 Krishnaswami S. см. Bhat et al. 380, 385  
 Krishnaswamy N. 428  
  
 Lal D. см. Bhat et al. 380, 385  
 Lamontagne R. L. 164—166, 169, 170  
 Landford J. C. см. Robertson et al. 397  
 Lee C. 259, 269  
 Lee R. F. 246, 247  
 Lee W. W. 454  
 Lemberg H. L. см. Rahman et al. 13, 22  
 Leung P. S. 18, 19  
 Levy E. M. 442  
 Lewin R. A. 246  
 Levins D. M. 430  
 Levy H. A. 15; см. также Narten et al. 17, 20  
 Lewis G. J. 270, 271  
 Leyden D. E. см. Alberts et al. 339  
 Leyendekkers J. V. 37  
 Li J. H. 94, 104, 107  
 Linden E. P. X. см. Merrill et al. 350  
 Linnenbom V. I. 164, 170; см. также Lamontagne et al. 164—166, 169  
 Livingstone D. A. 52—54  
 Lohmann A. 259  
 Lovern J. A. 285  
 Lowden F. см. Truesdalle et al. 133  
 Lowman F. G. 396, 399  
 Lyman J. 45—47, 57, 87, 88, 92, 98, 108  
  
 Mackie P. R. см. Harby et al. 442  
 MacKinnon M. D. 252  
 MacIntyre W. G. 98  
 Maddock A. 393  
 Mannheim P. T. см. Meade et al. 364  
 Martens C. S. 292  
 Martin J. H. 358, 364  
 Matsunaga K. 348; см. также Ikada et al. 270, 274  
 Matsuo S. 49  
 Matthews A. D. 350  
 Mayo F. 454  
 Mazur A. 285, 286  
 McAuliffe C. D. 439  
 McCarty P. 288, 317  
 McClendon J. F. 107  
 McClint K. см. Lowman et al. 396, 399  
 Mehrbach C. 88, 89  
 Meade R. H. 364  
 Melson S. см. Høgdahl et al. 342, 343  
 Menzel D. W. 182, 244, 251, 261, 265, 314  
 Merrill J. R. 350  
 Miall L. M. 426  
 Mihara K. 428  
 Miller S. L. 29  
 Millero F. J. 36, 37, 46  
 Milliman I. D. 364  
 Miyaguchi Y. см. Nishiwaki et al. 397  
 Miyake Y. 49, 377, 379, 381, 382, 390, 391, 400  
 Mobasher F. см. Engllah et al. 429  
 Möbius K. 259  
 Monaghan P. H. см. Brown et al. 442; Wilson et al. 447  
 Montecino V. см. Babender et al. 264  
 Moore T. F. см. Dunlap et al. 172  
 Moore W. 376, 380, 382, 388, 394; см. также Bhat et al. 380, 385  
 Morishima H. см. Nishiwaki et al. 397  
 Morris A. M. 353  
 Morris A. W. 184, 308; см. также Abdullah et al. 365  
 Morris R. J. 247  
 Mueller R. F. см. Grose S. 344  
 Mullin J. B. 186, 348  
 Murata S. 380, 385  
 Murozumi M. 374  
 Murphy J. 185  
 Murray J. 52, 91, 104  
 Myklestad S. 246  
  
 Nagel O. 434  
 Nakagawa Y. см. Ishibashi et al. 349  
 Nakai N. 292  
 Nakajima K. 260, 261, 263, 266  
 Nakanishi M. 380  
 Narten A. H. 17, 20  
 Némethy G. 19, 26  
 Neaterova M. P. см. Нестерова М. П.  
 Nevenzel J. C. см. Lee et al. 246  
 Newell B. S. 268  
 Nishiwaki Y. 397  
 Nolting R. F. 356; см. также Duinker et al. 359  
  
 Oeschger M. см. Williams et al. 259  
 Okabe S. 342, 349; см. также Sugawara et al. 349  
 Okuda T. 323, 324  
 Oliver de Padovani см. Lowman et al. 396, 399  
 Oltman R. E. 52  
 Ogura T. 265  
 Oppenheimer C. H. 292  
 Orontlicher M. 18  
 Ossnik A. C. см. Wilson et al. 447  
 Osterberg C. L. 398, 399; см. также Carey et al. 398  
 Osterkamp T. E. см. Hoekstra et al. 49

- Packard T. T. см. Hobbie et al. 265  
 Paffenhofer G. A. см. Lee et al. 246  
 Pak H. см. Cader et al. 327  
 Palitzsch S. 107  
 Parekh J. M. 351  
 Park K. см. Hood et al. 272  
 Parmentier E. M. 42  
 Parulekar A. H. 446  
 Parsons T. R. 86, 244, 245, 251, 260, 266, 270  
 Pasby B. F. см. Jeffrey et al. 274  
 Patterson C. C. 347; см. также Murozumi et al. 374  
 Patterson T. A. см. Alberts et al. 339  
 Pavoni M. 399  
 Percy W. G. 398; см. также Carey et al. 398; Osterberg et al. 399  
 Penk A. 52  
 Perkins R. см. Robertson et al. 397  
 Petersen M. R. см. Robertson et al. 397  
 Peterson M. N. 102, 103  
 Peterson S. W. 15  
 Petersson H. см. Föyn et al. 380  
 Phelps D. K. см. Lowman et al. 396, 399  
 Phillips B. C. см. Brown et al. 442  
 Pilson M. E. 299, 349  
 Pomeroy L. R. см. Hobbie et al. 265  
 Pople J. A. 18  
 Potmann J. E. 348  
 Pounder E. R. 48  
 Prescott I. M. см. Hood et al. 272  
 Preston A. 365  
 Price L. см. Wilson et al. 447  
 Pugh P. R. 247  
 Pytkowicz R. M. 89, 90, 95, 98, 100, 112; см. также Culberson et al. 89; Mehrbach et al. 88, 89  
  
 Quinn J. C. 274, 442  
 Quist A. S. 24  
  
 Rahman A. 12, 13, 20—22  
 Rakestraw N. W. 270, 271  
 Rama K. 385, 386  
 Ramm A. E. 289  
 Rankama K. 353  
 Raymont J. E. G. 244—246  
 Raymont J. K. B. см. Raymont et al. 244—246  
 Reade T. M. 52  
 Redfield A. C. 245, 320, 323  
 Reid I. L. 294  
 Reiser R. см. Kelley et al. 285  
 Reuter J. H. см. Rittenberg et al. 289  
 Revelle R. 96  
 Richards F. A. 76, 165, 170, 178, 180—182, 184, 288, 291, 297, 320, 322; 323; см. также Redfield et al., 245, 320  
 Richardson S. H. см. Rettenberg et al. 289  
 Riley G. A. 156, 161, 241, 260, 264—266  
 Riley J. 91, 184—186, 308, 335, 348—350; см. также Райли Д. И.; Burton et al. 350; Chester et al. 348; Cox et al. 57  
 Rimura Y. см. Nishiwaki et al. 397  
 Rittenberg S. C. 289  
 Robertson D. 345, 350, 371, 396, 397  
 Robinson K. 345  
 Rochford D. см. Wyrski et al. 109, 138, 187, 201  
 Rogers M. A. см. Wilson et al. 447  
 Rona E. 376, 379—381; см. также Föyn et al. 380  
 Rowen de Vega V. см. Lowman et al. 396, 399  
 Royle L. C. см. Abdullah et al. 365  
 Ryther J. H. 242, 252, 261  
  
 Sachs P. L. 346, 355, 356; см. также Meade et al. 364; Spenser et al. 342, 346, 348, 349  
 Sackett W. M. 167, 171, 339, 380; см. также Frank et al. 167, 169, 170, 172  
 Sagi T. 184, 234, 348  
 Safford G. J. 18, 19  
 Sahara T. 353  
 Samoilov O. Ya. см. также Самойлов О. Я.  
 Sangen J. L. 292  
 Saruhashi K. 398, 400; см. также Miyake et al. 379, 382, 390  
 Scadden E. M. 350  
 Scheraga H. A. 19, 26  
 Schmitt R. A. см. Goldberg et al. 342, 343  
 Schnell D. M. см. Kinney et al. 439  
 Scholander P. F. см. Enns et al. 28  
 Schultz D. M. 274  
 Schutz D. F. 346, 349, 351  
 Schwarzacher W. 48  
 Seare T. D. см. Brown et al. 442  
 Seiwel H. R. 156  
 Senior W. A. 19  
 Sharma N. N. 351  
 Sharp J. H. 252, 265  
 Sheldon R. см. Hobbie et al. 265  
 Shigematsu T. см. Ishibashi et al. 349  
 Shigley C. M. 427  
 Sillen L. G. 353  
 Simonov A. I. см. Симонов А. И.  
 Sikabdar K. 430  
 Silker W. B. см. Robertson et al. 397  
 Skarstedt C. 442  
 Skinner B. J. 349  
 Skirrow G. 94  
 Slowey J. F. 274, 344, 353, 354; см. также Hayes et al. 342, 343  
 Smith J. D. 348, 364  
 Smith R. H. см. Goldberg et al. 342, 343  
 Smith W. см. Lamontagne et al.  
 Solorzano Z. 184  
 Sparnaay I. M. J. 18  
 Spenser C. P. 92, 94  
 Spenser D. W. 311—313, 342, 346, 348, 349, 355, 356; см. также Meade et al. 364; Robertson et al. 371  
 Spenser R. см. также Davies et al. 432  
 Spooner E. T. C. 42  
 Srinivasagam R. T. см. Raymont et al. 244—246  
 Stanier R. Y. 246  
 Steele A. K. см. Preston et al. 365  
 Steemann-Nielsen E. 241  
 Stewart D. 380  
 Steinhard P. 18  
 Stevenson B. см. Jeffrey et al. 274  
 Stillinger F. H. 12, 20, 21; см. также Rahman et al., 13, 22  
 Stokes B. 434  
 Stoll R. D. 29

- Stoner J. H. 260, 339, 344—348, 365; см. также Chester et al., 348  
 Strickland J. D. H. 86, 244, 270; см. также Holm-Hansen 252, 260  
 Strock L. W. 349  
 Ström K. 380  
 Sugimura Y. см. Miyake et al. 377, 379, 381, 382, 390  
 Suess E. 103  
 Sugawara K. 349; см. также Cyranara K.  
 Summarhayer C. P. см. Milliman et al. 364  
 Sutcliffe W. A. 252  
 Sverdrup H. U. 45, 46, 75, 89, 136, 156, 161, 178, 179, 182, 234, 236, 419  
 Swinnerton I. W. 164, 170; см. также Lamontagne et al. 164—166, 169  
 Takahashi M. 244  
 Takahashi T. см. Li et al. 94, 104, 107  
 Tanaka M. см. Sugawara et al. 349  
 Tatsumoto M. 347  
 Taylor D. 348  
 Thomas J. P. см. Hobbie et al. 265  
 Thomas W. H. 292, 428  
 Thompson M. 98, 99  
 Thurber D. 390  
 Timmermann E. 98  
 Tison L. J. см. Durum et al. 53  
 Tomic E. см. Koszy et al. 380, 386, 394  
 Torii T. 380, 385  
 Toyota J. 342, 349  
 Trier R. см. Broecker et al. 385; Kaufman et al. 382  
 Truesdalle G. A. 133  
 Tsunenoby S. 343  
 Tsurikov W. L. см. Цуриков В. Л.  
 Turekian K. K. 338, 341, 344—346, 348, 349, 351; см. также Goldberg et al. 341, 393; Robertson et al. 371  
 Umemoto S. 380  
 Urry W. 376, 380, 381  
 Vaccaro R. F. 182, 251, 314, 323  
 Vand V. 19  
 Vaslov P. см. Narten et al. 17, 20  
 Villani S. 430  
 Vinogradov A. P. см. Виноградов А. П.  
 Vogel P. C. 21, 34  
 Vogelhut P. O. 18  
 Volkmann G. H. 236  
 Wade T. L. 442  
 Wangersky P. J. 103, 252, 270  
 Washington E. см. Durum et al. 53  
 Wattenberg H. 75, 97, 98, 100, 104, 107—109, 136, 156, 308, 311; см. также Buch et al. 86  
 Weaire F. см. Steinhard et al. 18  
 Wedepohl K. H. 341  
 Weeks W. F. см. Hoekstra et al. 49  
 Weiss R. F. 134, 170  
 Wen W. Y. 18  
 Weyl P. 104  
 Weyprecht C. 48  
 Whipple G. C. 133  
 Whipple M. C. 133  
 Whittle K. J. см. Harby et al. 442  
 Wiebe W. J. см. Hobbie et al. 265  
 Wilbur D. J. см. Jones et al. 34  
 Williams P. M. 167, 256, 259, 266, 274, 315, 354; см. также Holm-Hansen et al. 252, 266  
 Williams R. T. 165, 167, 170  
 Wilson R. D. 447  
 Wirsen C. O. см. Jannasch et al. 265  
 Wolgemuth K. 338  
 Wood E. D. 184  
 Wooster W. S. 236  
 Wüst G. 75, 156  
 Wyrteki K. 109, 136, 138, 156, 187, 201  
 Yamada M. 247  
 Yamamoto S. 352, 353  
 Yamatshiki T. 428  
 Yanagi K. 245, 274; см. также Handa et al. 270, 274  
 Yasuhara N. см. Tsunenoby et al. 343  
 Yasujima T. см. Miyake et al. 377  
 Yura T. см. Sagi et al. 348  
 Zaika V. E. 254  
 Zattera A. 396, 397  
 Zeitschel B. 264  
 Zirino A. 352, 353

# ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Адсорбция нефти пеплопластами 454  
Автолиз водорослей 268  
Аденозинтрифосфат см. АТФ  
Аденский залив, углеводороды 446, 447  
Адриатическое море,  $^{238}\text{U}$ , 380  
Адсорбция 325, 333, 334, 336  
металлов 356  
ртутн стенками бутылей 348  
углеводородов льдом 444  
Азовское море  
сульфатредукция 292  
тория изотопы 384  
урана изотопы 380  
Азот 176—182, 184, 189, 190  
выделение в атмосферу при денитрификации 424  
круговорот 422—424  
в планктоне 244, 245  
Азот молекулярный 288  
в Черном море 296  
Азот органического вещества ( $\text{N}_{\text{орг}}$ ) 266—268  
определение 184  
определения, надежность 186  
в районе Перуанского апвеллинга 202  
распределение 196—199  
вертикальное 191  
микроструктура 237—239  
в Черном море 314, 315  
Азота гидраты 28, 29  
Азота закись 288  
Азота соединения  
баланс 422—424  
неорганические 176—182  
образование при окислении органического вещества 190  
определение 184  
определения, надежность 187  
количество 186  
распределение вертикальное 191, 197—199  
во впадине Кариако 323, 324  
в Черном море 317, 318, 320, 321  
в речном стоке 55  
органические 268—270  
Активность биологическая элементов, индекс 390  
Активность термодинамическая 30  
бикарбонат-ионов 90  
водорода ионов, расчет 94  
воды 90  
карбонат ионов 90  
углерода двуокиси 87  
Активный 337  
Алкены, гидратация 286  
Альфа-активность 376  
Алюминий 339, 340  
во взвеси 338—340  
океанской и речной 361, 362  
распределение в океане  
Мировом 365, 368, 369, 371  
Тихом 365, 371, 374  
геохимический индикатор 337  
ионы, гидратация 33  
объемные характеристики 37  
в планктоне 356, 364  
подвижность 360, 362  
потребление фитопланктоном 364  
в речном стоке 54, 364  
Алюминия окись во взвеси и в донных осадках 334, 335  
Аляскинский залив  
возраст вод 236  
кислород 153  
минимум 158, 159  
Аминокислоты 269, 286, 315  
во взвеси 269—270  
в планктоне 245, 285  
Аммония ион  
в анаэробных зонах 288  
во впадине Кариако 323, 324  
координатное число 39  
во льду 50, 51  
объемные характеристики 37  
определение 184  
определения, надежность 187  
количество 186  
в районе Перуанского апвеллинга 202  
распределение 197—199, 229  
вертикальное 191  
микроструктура 237—239  
в Черном море 317, 318, 321  
Анаэробные зоны 288—324  
ураг, поступление в осадки, механизм 394  
Ангидрит, кристаллизация 426  
Аноксия см. Анаэробные зоны  
Апвеллинг  
биопродуктивность 188  
влияние на распределение кислорода 138  
микроструктура вод 237—239  
Перуанский 182  
биогеенные элементы 202  
взвесь, микроэлементы 357, 358  
сероводородные зоны 289—291  
Арабиноза 273  
во взвеси 274  
Аравийское море  
биогеенные элементы 233  
заморы рыб 291  
кислород 138, 150—153  
минимум 158, 159

- распределение, изменчивость 406  
 компоненты карбонатной системы 130  
 метал 168, 168  
 сероводородная зона 289  
 С<sub>орг</sub> 258  
 Арагонит (см. также Кальция карбонат)  
 96—100, 104  
 Аргон  
 гидраты 28, 29  
 во льду 49  
 Ароматические углеводороды см. Углево-  
 дороды  
 Астатин 337  
 Астраханит, кристаллизация 426  
 Атлантический океан  
 азот органического вещества 181  
 азота соединения, распределение 198—  
 199  
 биогенные элементы 189, 190  
 определения, количество 186  
 распределение 180, 191, 201, 228—  
 232  
 донные осадки котловины, CaCO<sub>3</sub> 106  
 загрязнение ДДТ поверхностного микро-  
 слоя 449  
 детергентами 450  
 нефтяное 440—443  
 запретные зоны 450  
 карбонатная система, компоненты, рас-  
 пределение 129—132  
 кислород, распределение 149—155  
 минимума слой, распределение 158,  
 159  
 микроэлементы, распределение 365  
 насыщенность вод CaCO<sub>3</sub> 102, 103, 106  
 нитраты, распределение 191, 192  
 органическое вещество взвеси 280  
 радия изотоп <sup>226</sup>Ra, распределение 382  
 соленость вод 59, 70—74  
 углеводородные газы 167, 168  
 углерода двуокись, распределение 92  
 урана изотоп <sup>238</sup>U 380  
 щелочность, количество определений  
 108  
 С<sub>орг</sub> 181, 255  
 pH, количество определений 108  
 Атмосферные осадки 58  
 азот неорганических соединений 423, 424  
 ДДТ 448  
 источник кислорода 420, 421  
 радиоактивные, распределение 402  
 радионуклиды 377, 396  
 АТФ, распределение 264  
 Аденантены в донных осадках 283  
 Аэрация 136, 156  
 глубинных вод 152  
 различных структурных зон океана, мо-  
 ханизм 157  
 Бактерии 326  
 анаэробные 288, 294  
 биохимический состав 245  
 площадь поверхности 334  
 распределение вертикальное 238, 239  
 сульфатредуцирующие, в Черном море  
 302, 303  
 титоновые, в Черном море 302, 303, 316,  
 317  
 хемолитотрофные 242—243  
 Баланс химический 414—424  
 биогенных элементов 183—184  
 Балтийское море  
 впадины, сероводородные зоны 289  
 углеводороды 442  
 уран 379, 380  
 Баренцево море  
 аккумуляция нефтяных загрязнений 441  
 урана изотоп <sup>238</sup>U 380  
 Барий 338, 339, 341, 364  
 в планктоне 356, 364  
 распределение 371  
 Бассейны с восстановительными условиями  
 см. Анаэробные зоны; Сероводородсо-  
 держащие бассейны  
 Батометры (см. также Пробоотборники) 305  
 влияние на  
 пробы анаэробных вод 299  
 результаты анализов 110, 164, 187  
 Белки 268  
 во взвеси 267, 269  
 в фитопланктоне 285  
 Бенгальский залив  
 биогенные элементы 233  
 кислород 138, 149—51, 152, 153  
 минимум, распределение 158, 159  
 компоненты карбонатной системы 130  
 Бензолы в донных осадках 283  
 Бериллий 340, 350  
 Бета-активность 376  
 Бикарбонат-ионы 46, 47, 90, 93, 308  
 активности коэффициент 90  
 время пребывания в  
 океане 106  
 Черном море 322  
 гидратация 33  
 концентрация, расчет 93, 94, 107—108  
 объемные характеристики 37  
 в речном стоке 54  
 в Черном море 310, 311  
 Биогенные элементы (см. также Азот;  
 Азота соединения; Аммония ион;  
 Кремневая кислота; Кремний; Крем-  
 ния двуокись; Ортофосфаты; Питатель-  
 ные соли; Силикаты; Фосфаты; Фос-  
 фор; Фосфора соединения) 176—239  
 во льду 49—51  
 поглощение и обмен в водорослях 398  
 распределение, изменчивость 404—413  
 регенерация 76  
 в речном стоке 55  
 в Черном море 317—322  
 Биохимическое потребление кислорода см.  
 БПК  
 Бифенилы в донных осадках 283  
 Бишофит, кристаллизация 426  
 Бор  
 извлечение сорбцией гидроокисью цир-  
 кония 428  
 в планктоне 356  
 в черноморской воде 306, 308  
 Борная кислота 46, 47  
 диссоциации константа 95  
 БПК 76, 135, 136, 160—163, 304, 420, 421  
 в глубинных водах 152  
 в придонных водах 152, 236—237  
 распределение вертикальное 156, 157,  
 190



- среднее 190  
 в черноморских водах 315, 316  
 на шельфе 158  
 Брожение анаэробное 308  
 Бром 427  
 ионы 46, 47  
   гидратация 33  
   координационное число 39  
   объемные характеристики 37  
   производство 427, 428  
 Брома соединения, производство 427  
 Бромид-ионы в Черном море 307  
 Бурые водоросли  
   накопление радионуклидов 397  
   углеводы 246  
 Бутан на поверхности Мексиканского залива 165  
  
 Валин 270  
 Ванадий 340, 345, 361  
   во взвеси 361, 362  
   речной 355  
   в планктоне 356  
   подвижность 360, 362  
   распределение в Индийском океане 365  
 Ватерит (см. также Кальция карбонат) 96, 97  
 Вертикальное движение вод 111  
   в анаэробных бассейнах 291  
   влияние на распределение кислорода 137, 149, 150—152  
   во впадине Карнако 323  
   в Северном Ледовитом океане, влияние на карбонатную систему 129  
   в Черном море 312, 317  
 Взвесь 325—336  
   алюминий 339, 340  
   аминокислоты 270  
   барий 339, 341  
   белки 269  
   выщелачивание  $^{232}\text{Th}$  384  
   железо 339, 340  
   кальция карбонат 103  
   кремний 340, 342  
   липиды 275—277  
   микроэлементы 337—352, 354—363, 396  
   органическое вещество 240  
   радиоактивное равновесие в ториевом и урановом рядах 386—388  
   радионуклиды 396  
   радия изотоп  $^{226}\text{Ra}$  391  
   распределение 261  
     вертикальное 371  
     микроструктура 238, 239  
   растворение, поступление биогенных элементов 421—424  
   солей 416  
   рассеянные элементы 350  
   редкоземельные элементы 340—343  
   речная, источник органического вещества 343  
   микроэлементы 360—363  
   вынос в океан 397  
   радиоактивные элементы 376, 377  
   в речном стоке 416  
   сорбция ионов 416  
   терригенная 355  
   ториевые изотопы 388—389, 892—393  
   тяжелые металлы 346—349  
  
 углеводы 272—274  
 урана изотоп  $^{235}\text{U}$  389—391  
 щелочноземельные элементы 338, 339  
 щелочные металлы 338  
 элементный состав C : N : P 266, 268  
 C<sub>орг</sub> 251, 259—265  
 Висмут 341, 348  
 Вихри синоптические, влияние на распределение гидрохимических характеристик 412—413  
 Влагообмен океана с атмосферой 59, 60  
 Вода  
   активность термодинамическая 91  
   ионизации константа 89  
   молекула 12—15  
   свойства 11, 12  
   структура и свойства 11, 12, 16—42  
 Вода тяжелая (D<sub>2</sub>O) 430  
 Водорода ионы  
   активность, расчет 94  
   концентрация  $\Sigma$  м. pH  
   объемные характеристики 37  
 Водородная связь 13, 14, 18, 22, 27  
   во льду 15  
 Водоросли  
   аккумуляция радионуклидов 397  
   дыхание, расход O<sub>2</sub> 160  
   поглощение и обмен элементов 398  
   утилизация солнечной энергии, эффективность 242  
 Вольфрам 341, 349  
 Восстановление (см. также Денитрификация; Сульфатредукция) 289  
   урана (6+) 394  
 Восточно-Китайское море, кислород в прибрежной зоне 138, 149  
 Время пребывания  
   бикарбонат-ионов 106  
   гумуса 259  
   органического вещества взвеси 265  
   тория изотопов 385  
      $^{230}\text{Th}$  383  
   урана изотопа  $^{234}\text{U}$  393—394  
   химических компонентов в Черном море 322  
   C<sub>орг</sub> 259  
 Вулканогенный материал  
   источник азота соединений 423  
   радиоактивных элементов 376, 378  
   солей 416  
   органический 241, 244  
 Выщелачивание  
   металлов из взвесей 356  
   радия изотопа  $^{226}\text{Ra}$  из донных осадков и взвесей 382  
   тория изотопа  $^{230}\text{Th}$  из взвесей 384  
   из терригенного материала 385  
   урана изотопов из донных отложений 380  
 Вязкость раствора электролита 35, 36  
 Гадолиний 341, 343  
 Газовые гидраты см. Клатраты  
 Газы 43  
   включения во льду 49  
   влияние на структуру воды 26—28, 42  
   распределение вертикальное 42  
   растворенные в черноморской воде 294—297

- растворимость и распределение 25, 26  
углеводородные см. Углеводородные га-  
зы; Углеводороды
- Галактоза 272  
во взвеси 274
- Галлий 340, 350, 361, 363  
во взвеси речной 355  
в донных отложениях 363  
распределение в Индийском океане 365
- Гафний 337, 341, 344
- Гданьский залив, метан в поверхностных  
водах 166
- Германий 340, 350
- Гидратация ионов 30—35, 41
- Гидроксил-ион, объемные характеристики  
37
- Гидролиз изотопа тория  $^{230}\text{Th}$  391—392
- Гидросульфат-ион, объемные характе-  
ристики 37
- Гидросульфид-ион 288  
в Черном море 300, 302, 303
- Гидросфера, происхождение и эволюция  
43, 44
- Гидротермы  
впадин Красного моря 425  
уран 378, 379
- Гидрофобные взаимодействия 29
- Гипс, кристаллизация 426
- Главные ионы (см. также Солевой состав)  
43—49, 305  
круговорот, баланс 415, 416  
поглощение и обмен в водорослях 398  
в черноморской воде 305—310
- Глауберит, кристаллизация 426
- Гликоген в зоопланктоне 245
- Гликопептиды бактерий 246
- Глины красные,  $\text{CaCO}_3$  в 102
- $\beta$ -1,3-Глюкан в планктоне 245
- Глюкоза 272  
во взвеси 274
- Глюкурономаннаты во взвеси глубин-  
ных вод 274
- Гольмий 341, 343
- Границы раздела  $\text{C}_{\text{орг}}$  на 256
- Грунтовые растворы, биогенные элементы  
201, 202
- Гуминовые вещества 278, 287, 315
- Гуминовые кислоты 278, 279  
взвеси 267  
комплексы с мочнем и протактинием 393
- Гумус 258, 259, 277, 278, 287  
стабилизация карбонатной системы 100  
в Черном море 316, 317, 322
- Давление гидростатическое  
влияние на диссоциацию борной кисло-  
ты 95  
угольной кислоты 89  
на карбонатную систему 89  
на переход арагонита в кальцит 97  
на растворимость газов 134  
кальция карбоната 100, 101  
кислорода 134  
на щелочность боратную 95  
на pH 89, 90, 112
- Давление диссоциации гидратов 29
- Дебая—Хюккеля теория 30, 31
- ДДД см. 4,4'-дихлордифенилдихлорметил-  
метан
- ДДТ  
в атмосферных осадках 448  
загрязнение океана 448—449
- Дезаминирование 287
- Декарбоксилирование 287
- Денитрификация 288, 296  
во впадине Карнако 323, 324  
выделение азота 424  
скорость, измерение 292  
стехиометрия 179  
в Черном море 318, 320
- Дерюгина впадина, углеводороды 168—170
- Десорбция 416  
микроэлементов на речных взвесей 397
- Детергенты, загрязнение океана 449—450
- Детрит (см. также Взвесь; Органическое  
вещество, взвеси) 265, 294, 326, 332  
липиды 275  
разложение 277—278
- Диатомовые  
аккумуляция радионуклидов 397  
биохимический состав 245, 285—286  
жирные кислоты 247  
источник органического вещества 241  
растворение створок 421  
углеводы 246  
элементный состав 244
- Дивергенция и распределение взвеси 328
- Дигидрофосфат-ион, объемные характе-  
ристики 37
- Диглицериды 276
- Динамика химическая (см. также Изме-  
няемость; Кинетика; Скорость реакций)  
404
- Динофлагелляты, жирные кислоты 247
- Дискавери впадина, метан в этап 168
- Диспергирование  
нефти 440  
удаление пленок 454—455
- Дисперсность взвеси 330—334
- Диспрозий 341, 343
- Диссоциации константы  
борной кислоты 108  
влияние давления 95  
угольной кислоты 86—89, 108
- 4,4'-Дихлордифенилдихлорметилметан  
(ДДД), загрязнение океана 448, 449
- 4,4'-Дихлордифенилтрихлорметилметан  
см. ДДТ
- Добыча минеральных веществ 425—435
- Доломит 96  
кристаллизация 426
- Донные осадки  
выщелачивание  $^{226}\text{Ra}$  382  
кальций 97, 98  
кальция карбонат 103, 106  
микроэлементы 362, 363  
органическое вещество 163, 261, 278—  
287
- Охотского моря, метан 170, 171
- поступление урана 394
- радиоактивное равновесие в ториевом  
и урановом рядах 386—388
- радий изотоп  $^{226}\text{Ra}$ , поступление, меха-  
низм 394
- растворение 416
- сорбция ионов 416

- тория изотоп  $^{127}\text{I}$ , накопление, механизмы 392, 393  
 углеводородные газы 174, 175  
 удельная поверхность 333  
 урана изотопы 380  
 химический состав 335  
 Сорб 254  
 Дрейка пролив, гидрохимические характеристики, изменчивость 406—407  
 Дыхание водорослей, расход  $\text{O}_2$  160  
 Европий 341, 343  
 изотопы  $^{152}\text{Eu}$ , десорбция из речной взвеси 397  
 Железо 340, 344, 396  
 адсорбция 356  
 влияние на определение фосфатов 185  
 во взвеси 338—340, 344, 355, 357—359, 361, 362  
 подвижность 360, 362  
 распределение 365, 370, 371, 373  
 речной 361, 362  
 изотоп  $^{56}\text{Fe}$  в речной взвеси 397  
 ионы, гидратация 33  
 объемные характеристики 37  
 в планктоне 178, 179, 356, 364  
 распределение в Тихом океане 372  
 в речном стоке 54, 364  
 в Черном море 311, 312  
 Железа гидроокись  
 коллоиды 333  
 удаление изотопов тория в осадки 392, 393  
 в Черном море 311  
 Железа окислы, сорбция металлов 355  
 Железа окись во взвеси, донных осадках и литосфере 335  
 Железа(2+) соединения в черноморской воде 312  
 Железа(2+) сульфид в Черном море 312  
 Желоба глубоководные, изменчивость гидрохимического режима 407—408  
 Живое вещество (см. также Биомасса; Органическое вещество) 263—265  
 концентрирование биогенных элементов 177  
 планктона 178—179  
 Жирные кислоты 274—277, 285, 286, 315  
 планктона 246, 247  
 трансформация 285  
 ферментативный распад 288  
 Загрязнение 436—437  
 азота соединениями 423  
 нефтяное 171, 437—447, 451  
 ликвидация последствий 453—456  
 предотвращение 450—453  
 органическим веществом 241  
 радиоактивное 395, 398, 401, 403  
 формирование анаэробных зон 289  
 химическое 415, 437—450  
 Запасы, метал в поверхностном слое 166  
 Заморы фауны 289—292  
 Зеленые водоросли, накопление радионуклидов 397  
 Золото 341, 350, 351, 431, 433—435  
 извлечение, методы 434  
 Зоопланктон (см. также Планктон)  
 биогенные элементы 177—179  
 липиды 246, 247  
 миграция, влияние на распределение БПК 156  
 перенос радионуклидов 398  
 микро-, липиды 275  
 площадь поверхности 334  
 элементный состав живого вещества 178, 179  
 Изменчивость  
 параметров физических и химических в слое скачка плотности 149—150  
 распределения кислорода и биогенных элементов 404—413  
 Изобутан 165, 167, 168  
 Изопренан в донных осадках 282—283  
 Изотопный состав морской воды 430  
 Изотопы радиоактивные искусственные 394—403  
 Инвазия кислорода 419—421  
 Индий 341, 350, 431  
 Индийский океан  
 биогенные элементы 189  
 извлечение при фотосинтезе 189—190  
 определение, количество 186  
 распределение 191, 201, 228, 229, 233—234  
 загрязнение нефтяное 444  
 кислород  
 источник поступления 137  
 минимум, распределение 158, 159  
 распределение 149, 150, 152, 153  
 компоненты карбонатной системы, распределение 130—132  
 микроэлементы, распределение 365  
 насыщенность вод  $\text{CaCO}_3$  103  
 нитрат-ионы, распределение 191, 192  
 органическое вещество взвеси 260  
 солесность вод 59, 70, 72, 73  
 щелочность, количество определений 108  
 Сорб 255, 256  
 $^{137}\text{Cs}$ , распределение 401  
 рН, количество определений 108  
 $^{238}\text{U}$  380  
 Инерционные колебания, влияние на скорость фотосинтеза 411  
 Иод  
 изотоп  $^{131}\text{I}$ , аккумуляция водорослями 397  
 ионы, гидратация 33  
 координационное число 39  
 объемные характеристики 37  
 поглощение в обмен в водорослях 398  
 Ионий (см. Торий, изотопы)  
 Иониты для извлечения урана 432—433  
 Ионная сила 90  
 Ионные ассоциации 41  
 Ионные пары 99  
 Ионный сток 416  
 Ионы  
 влияние на структуру воды 35, 39, 41  
 гидратация 30—35, 41  
 главные см. Главные ионы  
 миграция 41  
 объемные характеристики 36, 37  
 в рассоле льда 49  
 сорбция 416  
 фракционирование 47

- Иридий 337  
 Искусственная морская вода 45, 47, 89  
 Испарение 47, 58  
   выделение солей 425—426  
   вынос солей 416  
   нефти и нефтепродуктов 438—439  
 История изучения  
   золота в океане 433—434  
   карбонатной системы 107—109  
   Карнако впадины 323  
   методов извлечения золота 433—434  
   урана 432—433  
   органического вещества взвеси 259—260  
   первые определения кислорода и его растворимости 133  
   углеводородного состава 164  
   солевого состава 44, 45  
 Иттрий 340, 342, 343  
   изотоп  $^{90}\text{Y}$  398—399
- Кадмий 340, 348, 355, 356, 360—362, 364, 365  
 Каннит, кристаллизация 426  
 Калий  
   изотоп  $^{40}\text{K}$ , распределение 379  
   добыча 427  
   извлечение сорбционное 428  
   ионы 33, 37, 39, 46, 47  
     в речном стоке 54  
   поглощение и обмен в водорослях 398  
   в черноморской воде 306, 308, 309  
 Калий хлористый, кристаллизация 426  
 Калия окись во взвеси, осадках и литосфере 335  
 Калия соли, добыча 427  
 Калия-магния сульфат, производство 427  
 Кальций  
   время пребывания в Черном море 322  
   ионные пары 99  
   ионы 33, 37, 39, 42, 46, 47  
     в речном стоке 54  
   концентрация, расчет 97  
   в планктоне 178, 179  
   в черноморской воде 306, 309—311  
 Кальция карбонат (см. также Арагонит; Ватерит; Кальцит) 96—107  
   во взвеси и донных осадках 334, 335  
   в заливе Кара-Богаз-Гол 428  
   насыщенность вод, распределение 111—116, 129—132  
     черноморских 311  
   распределение в Индийском океане 365  
   растворение в придонных водах Черного моря 308  
 Кальция соединения, распределение в заливе Кара-Богаз-Гол 428  
 Кальция фосфат в глубинных водах Черного моря 322  
 Кальцит (см. также Кальция карбонат) 96—98  
   кристаллизация 426  
   растворимость 100, 102, 103  
 Кара-Богаз-Гол, залив 427—428  
 Карбонат-ион 42, 46, 90, 93  
   активности коэффициент 90  
   гидратация 33  
   ионные пары 99  
   концентрация, расчет 93, 94, 107—108  
   объемные характеристики 37  
     в черноморской воде 310, 311  
 Карбонатная система 85—132  
   в черноморской воде 310, 311  
 Карбонаты  
   кристаллизация 425—426  
   твердые, осаждение и растворение 96  
 Карнако впадина 288—292, 323, 324  
   метан 166, 168  
 Карнако залив 289  
 Карибское море  
   метан в поверхностных водах 166  
   распределение  $^{226}\text{Ra}$  382  
   тория изотопы 384  
   углеводороды 442  
 Карнацит, кристаллизация 426  
 Каспийское море  
   сероводородная зона 289  
   сульфатредукция, скорость 292  
   углеводородные газы 168, 172, 173  
    $^{238}\text{U}$  380  
 Кинетика (см. также Скорость реакций)  
   окисления сероводорода 304, 324  
     углеводородов 443  
     в кильватерной струе 451  
   сульфатредукции 289  
 Кислород 133—163, 189, 417  
   баланс 418—420  
   во впадине Карнако 323, 324  
   гидраты 28, 29  
   во льду 49  
   определение, влияние коррозии батометров 110  
   потребление биохимическое см. БПК; Окисление  
     техногенное 414  
   производство, 189—190, 409, 411, 418, 420  
   распределение вертикальное, микро-структура 237—239, 409, 410  
   изменчивость 404—413  
   типовое 80  
   в Черном море 294—296, 298  
 Кислородного минимума слой 136, 137  
   в Аравийском море, распределение, изменчивость 406  
   насыщенность  $\text{CaCO}_3$  101  
   распределение 145, 146, 150—153  
 Кластеры 18, 19  
 Клатраты 28, 29  
 Коагуляция в эстуариях 416  
 Кобальт 340, 345, 355, 356, 360—362  
   изотоп  $^{60}\text{Co}$  397—399  
   распределение в Индийском океане 365  
   в Черном море 312  
 Кобальт комплексы органические 352  
 Коллоиды 325—327, 332, 333  
 Комплексные соединения 352  
   микроэлементов 340, 341  
 Космогенный материал  
   источники радиоактивных элементов 376, 377, 379  
   органический 241  
 Красное море  
   впадины, сероводородные зоны 289  
   загрязнение нефтяное 445, 446  
   метан в поверхностных водах 166  
   осадки гидротермальные, уран 378, 379  
   рассолы термальные 425  
 Красные водоросли

- накопление радионуклидов 397  
 углеводы 246  
 Кремневая кислота  
   определение 185—186  
   определения, надежность 186  
   распределение 195, 197, 201, 221—227, 232—236  
     вертикальное типовое 82  
     изменчивость 406—409, 412  
   в Черном море 319, 320  
 Кремнезем (см. также Кремния двуокись)  
   аморфный, определение 186  
   распределение 196  
   поступление в осадки 335  
 Кремний 43, 176—179, 182—184, 189, 190, 196, 339, 340, 361  
   баланс 420—422  
   во взвеси 338—342, 361  
     распределение 365—367  
   в водах Перуанского апвеллинга 202  
   круговорот 420, 421  
   во льду 50, 51  
   в планктоне 356, 364  
   подвижность 360, 362  
   в речном стоке 54, 364  
 Кремния двуокись (см. также Кремнезем)  
   аморфная, во взвеси 267  
   во взвеси и донных осадках 334, 335  
 Криптона гидраты 29  
 Кристаллизация солей при испарении воды 425—426  
 Круговорот  
   биогеохимических элементов 420, 422—424  
   кислорода 417—420  
   компонентов основного солевого состава 415—416  
 Ксенона гидраты 28, 29  
 Ксилоза 272  
   во взвеси 274  
 Курило-Камчатский желоб, распределение гидрохимических характеристик, изменчивость 407—408
- Лабрадорское море, кислород 152  
 Лаптан 342  
 Лед 96  
   адсорбция углеводородов нефти 444  
   водородная связь 14  
   паковый, метан 168  
   структура 14—146  
   химический состав 48—51  
 Ледовый сток 415  
   азот неорганических соединений 423  
   ионный 415, 416  
   источник органического вещества 241, 243  
   радиоактивные элементы 376, 377  
 Липиды 274—277  
   взвеси 267  
   в планктоне 246—251, 285  
 Литий 338, 340, 431  
   ионы 33—35, 37, 39  
   подвижность 360, 362  
   распределение 371  
 Ломе, продукция и отложение органического вещества 162  
 Лютеций 341, 343
- Магнезит, кристаллизация 426
- Магний  
   время пребывания в Черном море 322  
   добыча 426—427  
   извлечение сорбционное 428  
   ионы 33, 37, 39, 42, 46, 47  
   влияние на структуру воды 35  
   в речном стоке 54  
   в черноморской воде 306, 309  
 Магния гидроокись, получение 428  
 Магния карбонат (см. также Магнезит; Несквегопит) 96  
 Магния соединения 427, 428  
 Магния сульфаты (см. также Эksomит), кристаллизация 426  
 Манноза 272  
   во взвеси 274  
   в планктоне 245  
 Марганец 340, 344, 345, 361, 362, 396  
   во взвеси 338, 340, 357—359, 361, 362  
   изотоп  $^{54}\text{Mn}$ , десорбция из речной взвеси 397  
   в пищевых цепях 398—399  
   ионы, объемные характеристики 37  
   обмен в водорослях 398  
   в планктоне 356, 364  
   подвижность 360  
   потребление фитопланктоном 364, 398  
   распределение 365  
   в речном стоке 364  
   в Черном море 312  
     время пребывания 322  
 Марганца гидроокись, удаление изотопов тория в осадки 393  
 Марганца окислы  
   во взвеси, осадках и литосфере 335  
   сорбция металлов 355  
 Марганец (2-) соединения в Черном море 312  
 Материковый сток 58, 415  
 Медь 340, 346, 355—362, 364, 396  
   биологическая роль 352  
   во взвеси 338, 340, 355, 357—362  
   распределение 365, 371  
   в Черном море 313  
 Меди комплексы органические 354  
 Мексиканский залив  
   загрязнение нефтяное 438  
   липиды 274—275  
   радия изотоп  $^{226}\text{Ra}$ , распределение 382  
   редкоземельные элементы 342, 343  
   углеводородные газы 165—169, 172  
 Металлоорганические соединения 325  
 Металлы 431  
   переменной валентности, поглощение и обмен в водорослях 398  
   сорбция оксидами железа и марганца 355  
   тяжелые 348—349  
   загрязнение океана 447—448  
   сульфиды, в Черном море 310  
 Метан 167, 168  
   в атмосфере 165, 166  
   гидраты 28, 29  
   в загрязненных нефтью бассейнах 171, 172  
   во льду 49, 168  
   в Мексиканском заливе 165—167  
   образование в анаэробных бассейнах 288  
   в Охотском море 170—171  
   распределение вертикальное 169

- растворимость 164, 165  
в составе углеводородных газов 164  
в Черном море 297
- Метилхлорид гидраты 28
- Миграция (см. также Подвижность)  
зоопланктона, перенос радиоизотопов 398  
ионов и их гидратация 41, 42  
углеводородных газов 175  
радиоизотопов 395
- Микроэлементы 43, 337—375, 396, 431  
влияние на окисление нефтяных углеводородов 440  
извлечение, методы и экономика 431—432  
электролизом 428  
из льда 49  
в речном стоке 55  
в Черном море 311—313
- Микроструктура полей концентрации 409  
биогенных элементов 237—239
- Минерализация 188, 190, 277—278  
вещества взвеси 328, 330  
органического вещества планктона 317
- Мирабилит, кристаллизация 426
- Моделирование 292
- Моделирование математическое  
вертикального распределения минимума  $O_2$  156  
окисления сероводорода 300
- Молекулярно-массовое распределение углеводородов 280, 281, 283, 284
- Молибден 340, 349, 361, 431  
во взвеси 338, 340, 361  
в планктоне и осадочных породах 356  
подвижность 360, 362  
распределение 371  
в Черном море 313
- Моноглицериды 276
- Моносахара в планктоне 245
- Моющие средства см. Дeterгенты
- Мощность 328, 330
- Мэн, залив, сульфатредукция 292
- Мышьяк 340, 349
- Накопления коэффициент, радиоизотопов организмами 397, 399
- Насыщенность вод 97  
кальция бикарбонатом 108  
кальция карбонатом 96—108  
распределение 111—116, 129—132  
кислородом 134  
распределение 137, 138, 149, 155  
кремневой кислотой 421
- Натрий  
извлечение сорбционное 428  
ионы 33, 37, 39, 42, 46, 47  
в речном стоке 54  
в черноморской воде 306, 309
- Натрия окись во взвеси, осадках и литосфере 335
- Натрия соединения в заливе Кара-Богаз-Гол 428
- Натрия сульфат (см. также Мирабилит; Тенардит), производство 427
- Натрия хлорид 426  
в заливе Кара-Богаз-Гол 428
- Нафталины в донных осадках 283
- Нафтенбензолы в донных осадках 283
- Нафты  
в донных осадках 280—282  
продукт циклизации алкенов 286
- Неодим 341, 342
- Неполярные вещества, водные растворы, структура и свойства 25—30
- Несквегозит, кристаллизация 426
- Нефтегазосность недр, оценка 172, 174—175
- Нефтепродукты, загрязнение океана 437—447
- Нефть  
загрязнение океана 437—447  
предотвращение и ликвидация последствий 450—456  
пленка 444  
удаление 454—456
- Никель 340, 345, 355, 356, 360—362, 364  
распределение 365  
в Черном море 313
- Ниобий 340, 344, 396  
изотоп  $^{95}Nb$  396, 397, 399
- Нитинат, озеро-фьорд:  
металл 166, 168  
сероводородная зона 289
- Нитрат-ионы  
во впадине Кариако 323, 324  
дошоры электронов 288  
во льду 50, 51  
объемные характеристики 37  
определение 184  
влияние коррозии батометров 110  
определения, надежность 187  
количество 186  
в Перуанском апвеллинге 202  
распределение 193, 196—201, 229, 230, 233—237  
вертикальное 191, 203—211  
микроструктура 237—239  
типовое 192  
изменчивость 406—409, 412  
в Черном море 318—320
- Нитрит-ионы 288  
во льду 50, 51  
определение 184  
определения, надежность 186  
в Перуанском апвеллинге 202  
распределение 196, 199  
вертикальное 191  
микроструктура 237—239  
в Черном море 318
- Нитрификация  
во впадине Кариако 323, 324  
скорость, измерение 292  
в Черном море 318, 319
- Обмен океан—атмосфера  
азотом 424  
влагообмен 59—60  
газовый 165  
кислородом 418—421  
полихлорбифенилами 449  
ртутью 447  
свинцом 448  
солевой 47, 58, 416, 417  
углеводородами 437—439  
углеводородными газами 175  
углерода двуокисью 111, 131
- Окисление

- аммония иона 318  
 см. также Нитрификация  
 гумуса в Черном море 317  
 органического вещества 93, 161, 162, 188, 190  
 см. также БПК; Разложение  
 скорости 259, 409  
 стехиометрия 179, 181  
 в Черном море 316, 317, 320—322  
 сероводорода 300, 304  
 во впадине Кариако 323, 324  
 в Черном море 300, 301, 308, 310  
 скорость, намерение 292  
 углеводородов нефти 439—440  
 в кильватерной струе, кинетика 451  
 скорость, влияние температуры 443  
 Окислительно-восстановительный потенциал черноморских вод 297—299, 307  
 Оксиляемость перманганатная черноморских вод 314, 315  
 Олигосахариды 267  
 в планктоне 245  
 Олово 341, 348  
 во ввесе 338, 341  
 в планктоне и осадочных породах 356  
 Оманский залив  
 сероводородная зона 289  
 углеводороды 446  
 Опреснение 428—430  
 стоимость 425  
 Организмы  
 биохимический состав 244—247  
 роль в геохимии микроэлементов 363—365  
 Органические вещества  
 азотсодержащие, распад 296  
 извлечение при электролизе 428  
 во льду 51  
 в Черном море 322  
 Органические соединения, комплексы 352, 354  
 Органическое вещество 240—287  
 адсорбированное, влияние на поведение  $\text{CaCO}_3$  99, 103  
 ввешенное 259—265  
 седиментация 162  
 распределение, влияние на распределение БПК 157  
 в донных осадках 163  
 сероводородсодержащих бассейнов 294  
 живое см. Биомасса; Живое вещество;  
 Организмы; Планктон  
 минерализация 188, 190  
 окисление 135, 161, 162, 179, 181, 188, 190  
 влияние на pH 93  
 скорость 409  
 измерение 299  
 планктона, элементный состав 178—179, 320  
 поступление в осадки 335  
 разложение 181, 188  
 в анаэробных условиях 288, 289, 320, 321  
 растворенное 43  
 в речном стоке 54, 55  
 фотосинтез см. Первичная продукция; Фотосинтез  
 в Черном море 313—317  
 Орнитин 270  
 Ортофосфаты, растворимость 176—177  
 Осадочные породы  
 микроэлементы 355—359  
 радиоактивное равновесие в ториевом и урановом рядах 386  
 радиоактивные элементы 377—379  
 Осадочный материал, питание океана 336  
 Осаждение солей 416  
 Основной солевой состав см. Главные ионы  
 Оствальда правило 97  
 Осмий 337  
 Охотское море  
 метан 170, 171  
 углеводородные газы в 168, 172, 173  
 Палладий 337  
 Пенополиуретаны для абсорбции нефти 454  
 Пептиды 268, 269  
 Первичная продукция (см. также Фитопланктон; Фотосинтез) 149, 161—163, 189, 241—242, 363, 364, 409, 411, 418  
 влияние колебаний вод 411  
 в Черном море 294  
 Перемешивание в Черном море 293  
 Перенос биологический радионуклидов 397—399  
 Передильевые водоросли  
 углеводы 245  
 элементный состав 244  
 Персидский залив  
 загрязнение нефтяное 445—446  
 кислород, максимум 155  
 минимум 158  
 в прибрежной зоне 138, 149  
 Перуанский шельф, АТФ и  $\text{C}_{\text{орг}}$  живого вещества 264—265  
 Пестициды, загрязнение океана 448  
 Пигменты 276  
 Питательные соли (см. также Биогенные элементы), потребление фитопланктоном 363, 364  
 Пищевые цепи  
 аккумуляция радионуклидов 398—399  
 пестициды 448, 449  
 Планктон 326  
 биохимический состав 244—251  
 влияние на геохимию микроэлементов 363—364  
 ДДТ 449  
 микроэлементы 356—360  
 органическое вещество, разложение 317, 320—322  
 элементный состав 320  
 поглощение урана 390  
 полихлорбифенилы 449  
 распределение вертикальное, микро-структура 237—239  
 в Черном море 294  
 Платина 337  
 Платиновые металлы 351  
 Плотность  
 распределение вертикальное, микро-структура 238, 239  
 растворов электролитов 36  
 Плутоний, изотоп  $^{239}\text{Pu}$ , аккумуляция водорослями 397



- Поверхностно-активные вещества (ПАВ) 29, 449  
     применение для удаления нефтяных загрязнений 455—456  
     синтетические, загрязнение океана 450  
 Поверхностный микрослой  
     аккумуляция пестицидов 449  
     металлы тяжелые 447  
     ПАВ 450  
     свиной 448  
     солевой состав 45, 47  
     углеводороды 442—443  
     Сорг 256  
 Поверхность удельная взвеси и донных осадков 333, 334  
 Подвижность элементов  
     влияние организмов 363  
     микроэлементов 360—363  
     радия 382  
     тория изотопов 377  
     урана 382  
 Подземный сток  
     азот связанный 423, 424  
     ионный 415, 416  
     источник органического вещества 241, 243  
     кремний 421, 422  
     тория изотопы 377  
     фосфор 422, 423  
 Полисахариды 267, 268, 272  
     во взвеси 274  
     планктона 245—246  
 Полифосфаты в планктоне 245  
 Полихлорбифенилы, загрязнение океана 449  
 Полоний 337  
 Празеодим 341, 342  
 Пристан в донных осадках 282—283  
 Произведение растворимости карбоната кальция 97, 98, 100  
 Пропан 165, 167, 168  
     гидраты 28, 29  
     распределение вертикальное типовое 169  
 Процилен 164, 167, 168  
 Протактиний, изотоп  $^{231}\text{Pa}$  385, 393  
 Протенны планктона, элементный состав 245  
 ПХБ см. Полихлорбифенилы  
 Равновесие  
     боратное 89  
     газообмена океан—атмосфера 165  
     карбонатной системы 89, 93  
     константа 89  
 Радия изотопы 376—378, 381—383, 386—391, 394  
 Радиоактивное равновесие 376, 382  
     в ториевом и урановом рядах 386—388  
 Радиоактивность 400—403  
 Радиоактивные элементы 376—403  
 Разложение органического вещества (см. также Минерализация; Окисление; Фотоллиз) 181, 188  
     в анаэробных условиях 288  
     детрита 268, 277—278  
     планктона 317  
     смоляных комочков 439  
     углеводов взвеси 273—274  
     в Черном море 320—322  
 Районирование Мирового океана, химико-океанографическое 75—84  
 Раковины известковые, растворение 103  
 Рамноза 272  
     во взвеси 274  
 Распределение  
     азота соединений 179, 180  
     АТФ 264  
     биогенных элементов 188—239  
     изменчивость 404—413  
     БПК, вертикальное 156  
     вертикальное типовое 80—84  
     взвеси 261  
     вертикальное, микроструктура 238, 239  
     золота, проблема его добычи 435  
     зоопланктона и бактерий, вертикальное, микроструктура 238, 239  
     карбонатной системы компонентов 108—132  
     кислорода 135—154  
     вертикальное, микроструктура 237—239  
     изменчивость 404—413  
     минимума слой 136, 137, 145, 146, 150—153, 156—160  
     экстремумы 136, 137, 149, 152, 154—160  
     липидов взвеси 276, 277  
     метана в Охотском море 170, 171  
     микроэлементов 365—375  
     насыщенности вод  $\text{CaCO}_3$  99—103, 106  
     нефтепродуктов 441  
     в Атлантике 441—443  
     органического вещества, вертикальное, микроструктура 238, 239  
     взвешенного 260—265  
     первичной продукции 242  
     радиоактивных элементов 379, 400  
     радия изотопа  $^{226}\text{Ra}$ , во взвеси 391  
     солености 58—75  
     изменчивость 406—411  
     тория изотопов во взвеси 388—389  
     углеводов 271—273  
     углеводородных газов, вертикальное 167, 169—170  
     в различных морфоструктурных областях 172—175  
     углерода двуокиси в Атлантическом океане 92  
     урана изотопа  $^{235}\text{U}$  во взвеси 391  
     фосфора соединений 179, 180  
     цезия изотопа  $^{137}\text{Cs}$  400, 401  
     экстремумы, механизм образования 200  
     Сорг растворенного 254—259  
 Рассеянные элементы 350  
 Рассолы  
     Кара-Богаз-Гола, использование 427—428  
     Красного моря впадин 425  
     опреснительных установок, переработка 430  
     Сиваша 427  
     извлечение бора 428  
     технология 425, 426  
 Растворение  
     взвеси 328, 330, 423, 424

- поступление фосфора 422, 423  
 карбонатов в глубинных и придонных водах 112  
 Растворенная форма 351, 352  
 Растворимость  
   газов 25, 26  
   кальцита 102, 103  
   кальция карбоната, влияние давления 100  
   влияние  $\text{CO}_2$  104  
   кислорода 133—134  
   кремневой кислоты 421  
   метана 164, 165  
   ортофосфатов 176—177  
   силикатов 177  
   углеводородов 164  
   нефтяных 439  
   углерода двуокиси 91  
   электролитов 41  
 Растворы электролитов 30—40  
 Регенерация биогенных элементов 76, 422—424  
 Редкоземельные элементы 340—343  
 Рений 341, 350  
 Ресурсы минеральные 425—435  
 Речной сток (см. также Терригенный материал) 58, 365  
   азот связанный 422—424  
   бикарбонат-ионы 106  
   взвесь в 415  
   микроэлементы 359  
   загрязнение океана нефтью и нефтепродуктами 437  
   источник кислорода 420, 421  
   органического вещества 241, 243  
   кремний 421, 422  
   микроэлементы 355, 361—364  
   подвижность 360  
   радиоактивные элементы 376  
   растворенные вещества, состав 51—55  
   соли 415  
   фосфор 422, 423  
   в Черное море, влияние на состав органического вещества 316  
 Рибоза 272  
   во взвеси 274  
 Рижский залив, метан в поверхностных водах 166  
 Родий 337  
   изотоп  $^{104}\text{Rh}$  396, 399  
 Ртуть 341, 347, 348  
   загрязнение океана 447  
 Ртутные соединения органические, загрязнение океана 447  
 Рубидий 338, 340, 341, 361  
   ионы 33, 37, 39  
   поглощение и обмен в водорослях 398  
   подвижность 360, 362  
   распределение 371  
 Рутений 340, 351, 396  
   изотопы, в атмосферных осадках и взвеси 396  
   в пищевых цепях 399  
 Самарий 341, 342  
 Саргассово море  
   аккумуляция нефтяных загрязнений 441  
   аминокислоты 270  
   загрязнение полихлорбифенилами 449  
   метан в поверхностных водах 166  
   органическое вещество, живое и детрит 265  
   поля концентраций, влияние синоптических вихрей 412  
   углеводороды 442  
 Свинец 341, 347  
   адсорбция 356  
   во взвеси 360  
   загрязнение океана 374  
   изотоп  $^{210}\text{Pb}$ , распределение 385—386  
   в планктоне 356, 364  
   распределение 365, 375  
   в речном стоке 364  
 Северное море  
   углеводороды 442  
   урана изотоп  $^{238}\text{U}$  380  
 Северный Ледовитый океан  
   биогенные элементы 189  
   навлечение при фотосинтезе 189—190  
   определения, количество 186  
   распределение 201, 228  
   загрязнение нефтяное 443—444  
   карбонатной системы компоненты 129  
   кислород 152, 153  
   соленость вод 59  
   щелочность и pH, количество определения 108  
    $\text{C}_{\text{org}}$  255  
 Седиментация радионуклидов 398  
 Селен 340, 349, 431  
 Сера коллоидная, в сероводородсодержащих водах 299, 300, 310  
 Серы соединения неорганические 298—304, 319  
 Серебро 340, 351, 355, 356, 360—362, 364  
 Серии во взвеси в Японском желобе 270  
 Сероводород 288—292  
   в Аравийском море 406  
   во впадине Карнако 323, 324  
   гидраты 28, 29  
   образование см. Сульфатредукция  
   окисление 300, 304, 308, 324  
   в Черном море 169, 293, 295, 298—304, 310, 318, 320, 321  
   время пребывания 322  
 Сероводородные зоны см. Анаэробные зоны  
 Сероводородсодержащие бассейны 288—324  
   метан, распределение вертикальное, типовое 169  
   хемосинтез 243  
 Сестон, площадь поверхности 334  
 Сямский залив, кислород в прибрежной зоне 138, 149  
 Силикаты  
   взвесь речная 355  
   растворимость 177  
 Синезеленые водоросли  
   углеводы 246  
   элементный состав 244  
 Скандий 346, 361  
   во взвеси 361, 362  
   изотоп  $^{45}\text{Sc}$  в речной взвеси 397  
   подвижность 360, 362  
 Склон материковый, продукция и отложение органического вещества 162  
 Скорость реакций (см. также Кинетика) 409

- измерение 292  
 окисления органического вещества 409  
 окисления сероводорода 323, 324  
 сульфатредукции 289, 292  
 Смоляные комочки 439, 441, 444—446  
 Солевой состав  
   основной 43—47  
   см. также Главные ионы  
   талой воды 48, 49  
   постоянство, регулирование организмами 364, 365  
   черноморской воды 305—310  
 Соленость вод  
   впадины Карнако 323  
   определение 56—58  
   распределение 58—75  
   изменчивость 406—411  
   в Черном море 302  
   черноморских 307  
 Соли  
   баланс 415—417  
   добыча из морской воды 425—428  
   запас в океане 58  
   кристаллизация 425, 426  
   растворимость 41  
 Сорбенты, взвесь 333, 334  
 Сорбционная способность взвеси 356, 359  
 Сорбция  
   гумуса в Черном море 317  
   ионов 416  
   металлов окислами железа и марганца 355  
   в технологии воды 428  
   тория изотопа  $^{230}\text{Th}$  взвесью 392—393  
   урана, разработка методов 432—433  
 Спирты 275—277  
   в планктоне 247  
 Стераны в донных осадках 281  
 Стерины 275—277  
   в планктоне 247  
 Стероиды 286  
   дегидрирование 285  
 Стронций 361  
   изотоп  $^{86}\text{Sr}$  383, 395—397, 399  
   ионы 46, 47  
   в планктоне 356  
   подвижность 360, 362  
   распределение 365, 371  
   в черноморской воде 306, 309  
 Стронция карбонат в арагоните 96  
 Стронция соли, распределение в заливе Кара-Богаз-Гол 428  
 Сульфат-ионы 42, 46, 47  
   время пребывания в Черном море 322  
   гидратация 33  
   объемные характеристики 37  
   ловоры электронов 288  
   в речном стоке 54  
   в Черном море 306—308, 310  
 Сульфатредукция 288, 300, 302—304, 321  
   во впадине Карнако 323, 324  
   скорость 289, 292  
   стехиометрия 179  
   в Черном море 308, 310  
 Сульфаты, кристаллизация 426  
 Сульфид-ионы  
   объемные характеристики 37  
   образование 288, 289  
   в Черном море 302, 303  
 Сульфиды  
   окисление в Черном море 308  
   тяжелых металлов, в Черном море 310  
 Сульфиты в черноморских водах 299  
 Сурьма 341, 349, 360—362  
   изотоп  $^{121}\text{Sb}$  в атмосферных осадках и взвеси 396  
   распределение 371  
 Сфинголипиды 276  
 Таллий 341, 350  
 Тантал 341, 344  
 Теллур 337, 341, 349  
 Тенардит, кристаллизация 426  
 Тербий 341, 343  
 Терригенный материал (см. также Речной сток) 328, 332, 336  
   выщелачивание тория изотопов 385  
   источник радиоактивных элементов 376  
   микроэлементы 355, 361  
   перенос  $^{232}\text{Th}$  383  
 Технология морской воды 425—435  
 Течения  
   Перванское, взвесь, микроэлементы 357  
   придонные, влияние на распределение взвеси 330  
 Тносульфаты в черноморских водах 299, 300  
 Типизация  
   вод 75—84  
   вертикального распределения солености 67—71  
 Титан 340, 345, 346, 361—365  
   геохимический индикатор 337  
 Титана двуокись во взвеси и донных осадках 334, 335  
 Тихий океан  
   алюминий взвешенный, распределение 374  
   АТФ, распределение 264  
   биогенные элементы 189  
   навлечение при фотосинтезе 189—190  
   определения, количество 186  
   распределение 180, 191, 201, 228, 229, 234—237  
   железо, распределение 370, 372, 373  
   загрязнение нефтяное 444, 445  
   свинцом 374, 375  
   запретные зоны 450  
   карбонатной системы компоненты, распределение 129—132  
   кислород, источник поступления 137  
   минимума слой, распределение 158—160  
   распределение 149—153, 155, 159, 160  
   микроэлементы, распределение 365  
   насыщенность вод  $\text{CaCO}_3$  99, 101, 102  
   нитраты, распределение 191, 192  
   органическое вещество взвешенное 260, 265  
   распределение вертикальное 262  
   придонные воды, движение, скорость 236—237  
   свинца, распределение 375  
   соленость вод 59, 72, 74  
   тория изотопы, распределение 384  
   углеводородные газы 167, 168

- углеводы, распределение 271—273
- урана изотоп  $^{238}\text{U}$  380
- щелочность 95
  - количество определений 108
- Sорг 255, 257
  - распределение 181
- Nорг 181
- pH, количество определений 108
- Торий 377—379, 382—393
- Трансформация органического вещества 277—287, 315—317, 423
- Трассеры, микроэлементы 337
- Триглицериды 275—277
- Триптофан 269
- Тритерпаны в донных осадках 281, 282
- Тулий 341—343
- Турбулентность
  - роль в аэрации вод 157
  - в Черном море 293
- Угледородные газы 164—175
- Углеводороды (см. также Углеводородные газы) 164, 274—277
  - взаимодействие с водой 29
  - донных осадков 279—287
  - нефтяные, загрязнение океана 437—447
  - окисление в кильватерной струе, кинетика 451
  - в планктоне 247
- Углеводы 245, 246, 270—274, 315
  - взвеси 267
  - ферментативный распад 288
- Углерод
  - изотоп  $^{14}\text{C}$ , индекс биологической активности 390
  - неорганический 93
  - в планктоне 178, 179
  - поглощение и обмен в водорослях 398
- Углерод органического вещества (Cорг)
  - взвешенного 259—265, 335
  - в донных осадках 335
  - концентрация средняя 181, 182
  - в Перуанском апвеллинге 202
  - в планктоне 244, 245, 247—249
  - поступление в океан 241—244
  - распределение вертикальное, микро-структура 237—239
  - растворенного 251—259
  - в черноморской воде 313—317
  - C : N : P 266—268
- Углерода двуокись 85
  - активности коэффициент 87
  - гидраты 28, 29
  - давление парциальное 92—94, 107—108, 110, 111
  - концентрация, расчет 91, 92
  - средняя 182
  - в круговороте углерода 181
  - во льду 49
  - обмен океан—атмосфера 111, 131
  - образование в глубинах Черного моря 308
  - поглощение 419
  - распределение 92, 93, 111—116, 129—132
  - растворимость 91
  - в Черном море 296, 297, 310, 321, 322
- Углерода соединения неорганические, круговорот 181
- Угольная кислота 93
- диссоциации константы 86—89
- Ультрафильтрация 325, 326
- Уолфиш-Бей, сероводородная зона 289—291
- Уран 431, 432, 360—362
  - извлечение сорбционное 430, 432—433
  - изотоп  $^{238}\text{U}$  386—391, 393—394
  - в планктоне и осадочных породах 356
  - распределение 371
- Уранил-ионы в речных водах 376
- Фазовые переходы 13
- Фенантроны в донных осадках 283
- Фенолы 315
- Феопитин во льду 51
- Фиорды 289
- Фитан в донных осадках 282—283
- Фитопланктон
  - биогеохимические элементы 178, 179
  - биохимический состав 285—286
  - извлечение фосфора 422, 423
  - источник органического вещества 241—242
  - липиды 246, 247, 275
  - площадь поверхности 334
  - распределение, влияние на распределение углеводородов 170
  - на распределение  $\text{O}_2$  149, 154—155
  - элементный состав живого вещества 178, 179
- Флуорены в донных осадках 283
- Формирование вод и их состава 43, 44
- Фосфаты
  - кальция, в глубинных водах Черного моря 322
  - во льду 50, 51
  - определение 110, 184—185
  - определения, надежность 187
  - количество 186
  - в Перуанском апвеллинге 202
  - распределение 194, 196, 197, 200, 201, 212—220, 230—239
  - вертикальное типовое 81
  - изменчивость 406—409
  - регенерация 490
  - в Черном море 319—322
- Фосфор 176—185, 189, 190, 196
  - баланс 422, 423
  - неорганический, распределение 191, 196, 200
  - в планктоне 244, 245
  - поглощение и обмен в водорослях 398
- Фосфор органического вещества 266—268
  - определение 185
  - определения, количество 186
  - в Перуанском апвеллинге 202
  - распределение 191, 196, 230, 231
  - вертикальное, микроструктура 237—239
  - в Черном море 314, 315
- Фосфора соединения 176, 177, 179, 180, 196
  - неорганические, регенерация 268
  - в речном стоке 55
  - органические, загрязнение океана 448—449
- Фотолиз нефтяных углеводородов 440
- Фотосинтез (см. также Первичная продукция) 76, 188, 189, 419, 421

- влияние на карбонатную систему 85  
 на распределение  $O_2$  135—138, 149, 155, 156  
 извлечение биогенных элементов 178, 189—190, 421—424  
 продукция кислорода 189—190  
 скорость, влияние колебаний вод 411  
 Фруктова во взвеси 274  
 Фторид-ионы 37, 42, 46, 47  
 Фукова во взвеси 274  
 Фульвокислоты 279  
 комплексы с нитритом и протактинием 393  
 Хемосинтез 242—243  
 в Черном море 304  
 Химический потенциал 30  
 Хлора соединения органические, загрязнение океана 448—449  
 Хлорид-ионы 33—35, 37, 39, 42, 46, 47  
 время пребывания в Черном море 322  
 в речном стоке 54  
 Хлориды, кристаллизация 426  
 Хлорность 56, 57  
 черноморской воды 293, 306, 307  
 распределение 301, 302  
 Хлорофилл во льду 51  
 Хром 340, 345, 360—362, 396  
 в планктоне 356  
 распределение 365  
 Цезий 338, 341, 371, 395—397, 399, 400  
 Церий 341, 342, 396  
 изотопы 396, 397, 399  
 Циклизация 287  
 алкенов 286  
 Цинк 340, 346, 347, 355—360, 364, 396  
 изотоп  $^{66}Zn$  397—399  
 распределение 365, 371  
 в Черном море 313  
 Цинка комплексы органические 352  
 Цирконий 340, 343, 344, 360—363  
 изотоп  $^{90}Zr$  396, 397, 399  
 в планктоне 356  
 распределение 365  
 Циркуляция вод  
 глобальная 405  
 в Тихом океане, влияние на распределение  $O_2$  159  
 в Черном море 302, 307  
 Черное море 288—322  
 метан 166, 168  
 соленость, изменчивость межжюковая 404—405  
 тория изотопы 384  
 уран 379, 380  
 щелочность 95  
 Шельф  
 арктический, углеводородные газы 172, 173  
 возникновение анаэробных зон 289  
 добыча нефти и загрязнение океана 438  
 западноафриканский, кислородный максимум 155  
 очаги формирования кислородного минимума 158  
 паричная продукция 162  
 распределение взвеси 328  
 чилиско-перуанский, кислородный максимум 155  
 Щелочно-хлорное отношение 96, 110  
 распределение 82, 111—116, 124—132  
 черноморских вод 307, 308  
 Щелочность (Alk) 85, 94—96  
 боратная 105  
 вод Дрейка пролива, изменчивость 407  
 Перуанского апвеллинга 202  
 черноморских 303, 307, 308  
 карбонатная 85, 90, 104  
 расчет 94, 105, 107—108  
 определение 107  
 погрешность 92, 110  
 определения 108  
 распределение 112—116, 129  
 «удельная» см. Щелочно-хлорное отношение  
 Эвасия кислорода 419—421  
 Экспедиции  
 Главного гидрографического управления 305, 306  
 Института океанологии АН СССР 444, 445  
 Морского гидрофизического института АН СССР 305, 306, 313  
 НИС «Академик Курчатов» 191, 239, 261, 406, 407, 444, 445  
 «Витязь» 109, 237, 239, 260, 261, 444  
 «Дмитрий Менделеев» 182, 191, 201, 239, 261, 444  
 «Михаил Ломоносов» 432, 434  
 «Обь» 109, 260  
 «Albatros» 109  
 «Meteor» 109  
 Полигон-70 409  
 Севастопольской биологической станции АН СССР 305  
 Тропакс-72, -74 409  
 Эль-Ниньо 291  
 Эмульгирование нефти 440  
 удаление загрязнения 455—456  
 Эндогенные источники веществ 414  
 Золотой материал 416  
 источник органического вещества 241, 243—244  
 Эпсомит, кристаллизация 426  
 Эрбий 341, 343  
 Эстуарии, метан в поверхностном слое 166  
 Этиан 167, 168  
 гидраты 28, 29  
 в Мексиканском заливе 165  
 распределение вертикальное 169  
 Этилен 164, 165, 167, 168  
 Эфиры 275—277  
 сложные, в планктоне 246  
 Японское море, углеводороды 169, 172, 173, 444  
 pH 85, 93  
 влияние давления 89, 90  
 в водах Дрейка пролива, изменчивость 407  
 Перуанского апвеллинга 202  
 субантарктических и антарктических 92  
 черноморских 297  
 изменчивость мезомасштабная 408  
 определение 107—111  
 распределение 111—123, 129—132  
 вертикальное типовое 83

# ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА СЕРИИ «ОКЕАНОЛОГИЯ»	5
ПРЕДИСЛОВИЕ ОТВЕТСТВЕННЫХ РЕДАКТОРОВ . . . . .	8
Глава 1	
СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ВОДЫ И ВОДНЫХ РАСТВОРОВ . . . . .	11
<i>П. А. Стунжас</i>	
1.1. Молекула воды . . . . .	12
1.2. Структура льда . . . . .	14
1.3. Структура воды . . . . .	16
1.4. Термодинамические свойства воды . . . . .	22
1.5. Водные растворы неполярных веществ . . . . .	25
1.6. Растворы электролитов . . . . .	30
1.7. Структура воды как молекулярный критерий физико-химических равновесий . . . . .	40
Глава 2	
ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ОКЕАНСКИХ И РЕЧНЫХ ВОД . . . . .	43
✓ 2.1. Основной солевой состав вод океана ( <i>В. Н. Иваненков</i> ) . . . . .	43
2.2. Химический состав морских льдов ( <i>А. П. Цурикова, В. Л. Цуриков</i> ) . . . . .	48
2.3. Химический состав растворенных веществ речного стока ( <i>О. А. Алекин</i> ) . . . . .	51
Глава 3	
СОЛЕННОСТЬ И ТИПИЗАЦИЯ ВОД ОКЕАНА . . . . .	56
3.1. Соленость и методы ее определения ( <i>В. Н. Иваненков</i> ) . . . . .	56
3.2. Закономерности распределения солености ( <i>В. Н. Степанов</i> ) . . . . .	58
✓ 3.3. Типизация вод и химико-океанографическое районирование Мирового океана ( <i>В. Н. Иваненков, А. М. Чернякова, А. Н. Гусарова, В. В. Сапожников</i> ) . . . . .	75
Глава 4	
КАРБОНАТНАЯ СИСТЕМА . . . . .	85
✓ 4.1. Теория карбонатной системы ( <i>О. А. Алекин, Ю. И. Ляхин</i> ) . . . . .	85
4.2. Щелочность морской воды ( <i>Ю. И. Ляхин</i> ) . . . . .	94
4.3. Насыщенность вод океана карбонатом кальция ( <i>Ю. И. Ляхин, О. А. Алекин</i> ) . . . . .	96
4.4. Методы измерения и расчета компонентов карбонатной системы в океанской воде ( <i>Ю. И. Ляхин, А. Н. Боголюбский, В. Н. Иваненков</i> ) . . . . .	107
4.5. Основные закономерности распределения компонентов карбонатной системы в океане ( <i>В. Н. Иваненков</i> ) . . . . .	108

## Глава 5

КИСЛОРОД . . . . .	133
5.1. Растворимость, насыщенность и парциальное давление (В. Н. Иваненков, А. М. Чернякова) . . . . .	133
✓ 5.2. Процессы, управляющие распределением кислорода (В. Н. Иваненков) . . . . .	135
✓ 5.3. Основные закономерности распределения кислорода в оке- ане (В. Н. Иваненков, В. Н. Виноградов, А. М. Чернякова) . . . . .	136
✓ 5.4. Экстремумы кислорода (В. Н. Иваненков, А. М. Чернякова) . . . . .	154
✓ 5.5. Биохимическое потребление кислорода (В. Н. Иваненков, А. М. Чернякова) . . . . .	160

## Глава 6

УГЛЕВОДОРОДНЫЕ ГАЗЫ . . . . .	164
А. А. Геодекян, В. Я. Троцюк, В. И. Авиллов, З. И. Верховская	

## Глава 7

ГЛАВНЫЕ БИОГЕННЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ . . . . .	176
✓ 7.1. Общие сведения об азоте, фосфоре и кремнии (В. Н. Ива- ненков) . . . . .	176
✓ 7.2. Методы определения биогенных элементов (В. Н. Иваненков, В. В. Сапожников, В. А. Коннов, Ю. Ф. Лукашев, И. В. Со- колова, Б. В. Волостных, А. Н. Гусарова) . . . . .	184
7.3. Общие закономерности распределения биогенных элемен- тов в Мировом океане (В. Н. Иваненков) . . . . .	188
7.4. Распределение биогенных элементов в Атлантическом океа- не (В. Н. Иваненков, Ю. Ф. Лукашев, Б. В. Волостных) . . . . .	229
7.5. Распределение биогенных элементов в Индийском океане (В. Н. Иваненков) . . . . .	233
7.6. Распределение биогенных элементов в Тихом океане (В. В. Сапожников, А. Н. Гусарова, И. В. Соколова, В. А. Коннов, В. Н. Иваненков) . . . . .	234
✓ 7.7. Тонкая структура распределения биогенных элементов (В. Н. Иваненков) . . . . .	237

## Глава 8

ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО . . . . .	240
8.1. Источники поступления органического вещества и биохимический состав продуцентов и консументов (Е. А. Роман- кевич) . . . . .	240
8.2. Вариации биохимического состава планктона в зависимости от факторов внешней среды (О. К. Бордовский) . . . . .	247
8.3. Углерод растворенного органического вещества (Б. А. Ско- пинцев, О. К. Бордовский, В. Н. Иваненков) . . . . .	251
8.4. Углерод взвешенного органического вещества (Е. А. Ро- манкевич) . . . . .	259
✓ 8.5. Состав органического вещества (Е. А. Романкевич) . . . . .	266
✓ 8.6. Некоторые общие черты преобразования органического вещества (О. К. Бордовский, Г. А. Смирнов) . . . . .	277



## Глава 9

ОСОБЕННОСТИ ХИМИИ ВОД В БАССЕЙНАХ С АНАЭРОБНЫМИ  
ЗОНАМИ . . . . .

288

- ✓ 9.1. Формирование анаэробных зон и их распределение в океане (Т. А. Айзатуллин, Б. А. Скопинцев) . . . . . 288
- 9.2. Особенности химического состава и некоторые физико-химические характеристики вод Черного моря (Б. А. Скопинцев) . . . . . 293
- 9.3. Гидрохимические черты впадины Кариак (Т. А. Айзатуллин) . . . . . 323

## ✓ Глава 10

## ВЗВЕСИ И КОЛЛОИДЫ . . . . . 325

Ю. А. Богданов, А. П. Лисицын

- 10.1. Методы исследования . . . . . 325
- 10.2. Распределение взвеси в океанах . . . . . 327
- 10.3. Гранулометрический состав взвеси . . . . . 330
- 10.4. Влияние биологических процессов на химический состав взвеси . . . . . 334

## Глава 11

## МИКРОЭЛЕМЕНТЫ . . . . . 337

✓ В. В. Гордеев, А. П. Лисицын

- ✓ 11.1. Среднее содержание микроэлементов в океанской воде и взвеси . . . . . 338
- 11.2. Распределение микроэлементов в поверхностных водах и по вертикали . . . . . 365

## Глава 12

## РАДИОАКТИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ . . . . . 376

- 12.1. Естественные радиоактивные элементы (Ю. В. Кузнецов, А. П. Лисицын) . . . . . 376
- 12.2. Искусственные радонуклиды (М. М. Доманов) . . . . . 394

## Глава 13

✓ ИЗМЕНЧИВОСТЬ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КИСЛОРОДА И БИОГЕННЫХ  
ЭЛЕМЕНТОВ . . . . . 404

В. Н. Иваненков, О. К. Бордовский

## Глава 14

## ГОДОВОЙ ХИМИЧЕСКИЙ БАЛАНС ОКЕАНА . . . . . 414

- 14.1. Соловой баланс (В. Н. Иваненков, О. К. Бордовский) . . . . . 415
- ✓ 14.2. Баланс кислорода и главных биогенных элементов (В. Н. Иваненков) . . . . . 417

## Глава 15

## ХИМИЧЕСКИЕ РЕСУРСЫ ВОД ОКЕАНА И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ 425

*П. Д. Новосков, О. Т. Крылов*

## 15.1 Извлечение макрокомпонентов . . . . . 425

15.2. Методы опреснения соленых вод. Получение тяжелой  
воды . . . . . 428

## 15.3. Извлечение микроэлементов . . . . . 431

## Глава 16

## ХИМИЧЕСКОЕ ЗАГРЯЗНЕНИЕ ОКЕАНА И МЕТОДЫ БОРЬБЫ С НИМ 436

*М. П. Нестерова, А. И. Симонов*

## 16.1 Химическое загрязнение океана . . . . . 437

16.2. Методы и средства борьбы с нефтяным загрязнением оке-  
анских вод . . . . . 450

## ЛИТЕРАТУРА . . . . . 457

## ИМЕННОЙ УКАЗАТЕЛЬ . . . . . 491

## ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ . . . . . 501

# **ОКЕАНОЛОГИЯ**

## **ХИМИЯ ОКЕАНА**

**Том 1**

**Химия вод океана**

**Утверждено к печати**

**Институтом океанологии им. П. П. Ширшова  
Академии наук СССР**

**Редакторы Т. А. Абыстумали, В. А. Козлов**

**Редактор издательства Р. А. Баранова**

**Художественный редактор Т. П. Полянова**

**Технический редактор Л. Н. Золотухина**

**Корректоры А. А. Сметилева, Р. А. Тюткина**

**ИБ № 7033**

**Сдано в набор 4.06.79**

**Подписано к печати 12.11.79. Т-11779**

**Формат 70×108/16. Бумага типографская № 1**

**Гарнитура обыкновенная. Печать высокая**

**Усл. печ. л. 45,5. Уч.-изд. л. 46,8**

**Тираж 4700 экз. Тираж зам. 2133**

**Цена 5 р. 30 к.**

**Издательство «Наука»**

**117864 ГСП-7, Москва, В-486, Профсоюзная ул., 90**

**2-я типография издательства «Наука»**

**121086, Москва, Г-49, Шубинский пер., 10**



**ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»**