

Фосфор в воде Черного моря

Н. И. ЧИГИРИН

(Представлено академиками В. И. Вернадским и Н. В. Насоновым в заседании
Отделения Физико-Математических Наук 19 декабря 1929 г.)

Вопрос о содержании фосфора и миграции его соединений в море представляет большой интерес, как с гидрохимической, так и биологической сторон. Среди органогенных элементов, фосфор, как известно, занимает исключительное положение, являясь одним из наиболее значительных факторов, определяющих продукцию живого вещества в море.

Вследствие отсутствия надежных и удобных методов определения весьма малых количеств фосфора в морской воде и затруднений, связанных с этим, до последних лет не имелось достаточно точных данных о фосфатах в море, их вертикальном распределении и изменениях их количества по временам года в связи с биологическими явлениями. Распределение фосфатов в море изучали Raben (35), Mathews (32) и Atkins (19—23); более ранние данные, в большинстве случаев, носят характер случайных наблюдений и не всегда свободны от ошибок со стороны методики работы.

Определения Raben'a, относящиеся, главным образом, к Северному морю, дали возможность выяснить основные черты распределения фосфатов и позволили Brandt'у (25) установить некоторые закономерные соотношения между содержанием фосфора и населением моря. Наиболее подробно и полно вопрос о фосфатах в море в последние годы был изучен Atkins'ом, применившим новый, весьма простой, метод определения фосфора в морской воде. Помимо вопросов общего характера — об абсолютных количествах P_2O_5 в морской воде, и распределении его по глубинам — Atkins уделил много внимания изучению сезонных изменений количества фосфатов в связи с продукцией планктона и явлениями гидрологического и метеорологического характера. По данным Atkins'a морская вода у Плимута зимой на поверхности содержит 30—40 мг P_2O_5 в куб. м; с глубиной количество

P_2O_5 незначительно увеличивается. С наступлением весны количество фосфатов, особенно в верхних слоях моря, начинает сильно убывать, причем в периоды максимального развития растительной жизни наблюдалось полное, исчезание фосфатов из морской воды. В течение всего лета количество фосфатов минимально, так как убыль фосфатов в морской воде, по Atkins'у, находится в прямой зависимости от продолжительности солнечного сияния, обуславливающего величину продукции фитопланктона. К концу лета начинается регенерация фосфатов из мертвых организмов в более глубоких слоях (данные Atkins'a относятся к глубине 70 м), содержание фосфатов в глубинах повышается и регенерировавшие фосфаты, посредством усиливающейся в осенние месяцы вертикальной циркуляции, распределяются во всей толще воды, обуславливая, параллельно с пониженной продукцией планктона, зимний максимум фосфатов.

Распределение фосфатов в океане и их количества различны в разных широтах и связаны с мощностью слоя, охватываемого интенсивной вертикальной циркуляцией. В тропических водах, по Atkins'у (23), фосфаты находятся в минимальных количествах (0—16 мг в куб. м) в слое 0—50 м. В более глубоких слоях количество P_2O_5 значительно повышается, достигая 90—150 мг. В умеренных широтах зимний изотермический слой простирается до глубин 350—400 м и более, и, в связи с этим, сезонные изменения количества фосфатов более резко выражены.

По распределению фосфатов в Атлантическом океане весьма богатый материал собран Wattenberg'ом (36) в Германской Атлантической Экспедиции на судне «Meteor». Опубликованные предварительные данные Wattenberg'a подтверждают приведенные выше результаты работ Atkins'a. Количество фосфатов, установленное Wattenberg'ом, заключается в пределах 0—150 мг в куб. м, причем максимальное содержание фосфатов приходится на средние глубины—500—1000 м; ниже этих глубин количество P_2O_5 убывает.

Относительно количества фосфатов в Черном море и их распределения по глубинам до настоящего времени не имелось никаких данных. Тем не менее, по аналогии с распределением соединений азота, и в отношении фосфора можно было предполагать, что распределение фосфора в Черном море будет существенно отличаться от его распределения в океане (3,15). Гидрологические и химические условия Черного моря должны были сказаться и в этом случае и усложнить процессы круговорота фосфора.

Нами были подвергнуты анализу пробы морской воды, взятые в разные сроки и в различных частях Черного моря во время гидрологических экспедиций, проведенных Гидрографическим Управлением и Севастопольской Биологической Станцией Академии Наук СССР в 1926—1928 гг.

Серии проб морской воды для анализа были взяты в следующих пунктах:

Таблица 1

№№ станций	Северная широта	Восточная долгота	Д а т а
704	42°01.7'	37°31.0'	24 XI 1926
710	41 29.8	38 58.5	25 XI 1926
711	41 15.5	39 14.2	25 XI 1926
733	43 00.0	39 9 .0	2 XII 1926
796	42 30.5	28 49.0	28 VI 1927
814	42 27.0	32 23.2	1 VII 1927
815	43 10.3	31 30.0	1 VII 1927
816	43 30.0	30 50.0	1 VII 1927
848	42 28.0	36 09.2	15 VII 1927
858	42 18.0	37 41.5	17 VII 1927
870	41 16.3	40 33.2	18 VII 1927
889	43 56.0	37 41.2	26 VII 1927
985	44 19.6	33 22.0	27 V 1928
987	44 10.0	33 21.2	27 V 1928
1010	43 52.0	32 34.2	31 V 1928

Для определения количества фосфатов в воде Черного моря был применен метод Denigès, введенный в гидрохимическую практику Atkins'ом и впоследствии, с некоторыми изменениями, рекомендованный Международным Советом по исследованию моря к применению при гидробиологических исследованиях (27). Анализ производился в соответствии с указаниями Atkins'a (20,22), и поэтому здесь ограничимся только описанием основных моментов в определении фосфатов в морской воде. Реактивами служили два раствора: А — смесь 100 куб. см 10% раствора молибденовокислого аммо-

ния и 300 куб. см 50% (по объему) серной кислоты и В — свежеприготовленный раствор 0.1 г олова в 2 куб. см соляной кислоты с последующим разбавлением водой до 10 куб. см; для ускорения растворения олова прибавляется одна капля 3% раствора сернокислой меди. Ход анализа заключается в следующем: к 100 куб. см пробы морской воды прибавляется 2 куб. см раствора А и 5 капель раствора В; через короткий промежуток времени синий тон пробы сравнивается с окраской обработанного точно так же стандартного раствора фосфата в цилиндрах Генера. Те же результаты получаются при прибавлении к 10 куб. см пробы трех капель раствора А и одной капли раствора В и сравнении окрасок в колориметре Duboscq. Стандартными растворами фосфата служили растворы $\text{NH}_4\text{NaHPO}_4$ и Na_2HPO_4 с содержанием 0.05 м P_2O_5 в литре. Результаты определений во всех нижеприведенных таблицах выражены в миллиграммах P_2O_5 на кубический метр воды.

Данные и выводы настоящей работы относятся преимущественно к удаленным от берегов глубоким частям моря, характеризующимся гидрологическими условиями, отличными от условий прибрежных частей. Распределение и количество фосфатов в прибрежных и удаленных от берегов районах Черного моря различны.

Общая картина распределения фосфатов, как показали наши определения, весьма типична для Черного моря и напоминает собой распределение сероводорода, аммиака, концентрации водородных ионов, солености и др., в основных чертах определяясь гидрологическими условиями. Нами было в свое время предложено делить всю толщу черноморских вод на две зоны: верхнюю — от поверхности до 150—200 м глубины, с преобладанием окислительных процессов — окислительную, и нижнюю — от 150—200 м до дна, — характеризующуюся анаэробными условиями и восстановительными процессами — восстановительную. В соответствии с таким делением на зоны в каждой зоне наблюдается особенное, характерное для данной зоны, распределение фосфатов.

На поверхности моря нами были находимы, в зависимости от времени года, количества фосфатов в пределах 30—80 м в куб. м воды. С увеличением глубины количество фосфатов возрастает, причем увеличение количества фосфатов до глубины около 75 м идет очень равномерно и постепенно. В этом слое сосредоточены главные массы фитопланктона — потребителей фосфатов. Ниже, или около 75 м глубины обычно наблюдается

скачек в сторону увеличения количества фосфатов. Этот слой скачка характеризуется вполне определенными гидрологическими условиями и, в зависимости от времени года, и положения станции находится выше или ниже. Здесь наблюдаются резкие изменения в солености в сторону ее увеличения, уменьшение содержания кислорода, понижение величины рН. Увеличение количества фосфатов в этом слое обусловлено отсутствием фитопланктона вследствие изменившихся в не-

благоприятную сторону условий жизни по сравнению с вышележащими слоями.

Главные массы фитопланктона в Черном море сосредоточены в слое 0—60 м; ниже этой глубины фитопланктон резко уменьшается количе-

ственно и вскоре совершенно исчезает (7). Главную роль в уменьшении количества фитопланктона, а, в связи с этим, и уменьшении потре-

бления фосфора играет количество проникающего в глубины света, интенсивность ко-

торого на глубинах более 75 м в Черном море, воз-

можно, ниже минимально необходимой для развития боль-

шинства планктонных водорослей. Слой воды Черного моря от поверхности до глубины 75—100 м

можно рассматривать, со стороны распределения и потребления фосфатов, а соответственно с этим, и со стороны количественного распределения живого вещества, как довольно однородное целое. Ниже 100 м

увеличение содержания P_2O_5 идет более интенсивно, достигая в окислительной зоне некоторого максимума в слое 175—200 м — в среднем около 370 м на куб. м. На ближайших ниже лежащих глубинах количество P_2O_5 понижается; затем снова начинает непрерывно возрастать. Здесь

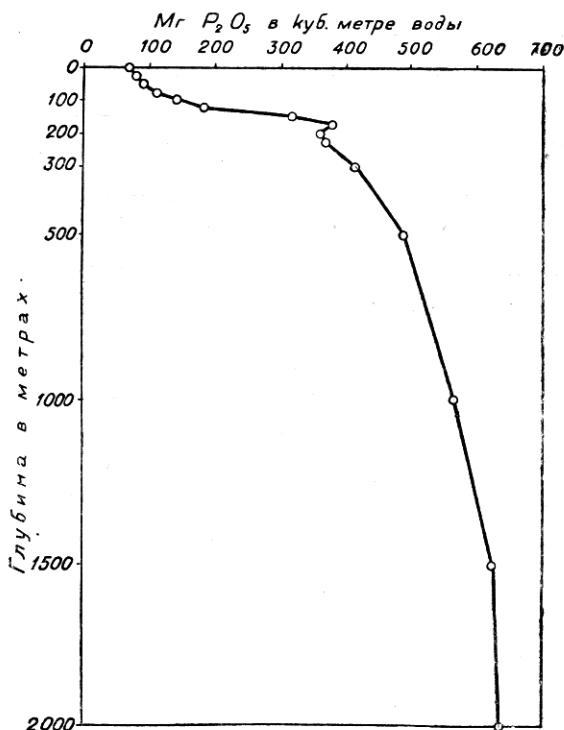


Рис. 1. Вертикальное распределение фосфатов в Черном море.

следует отметить факт накопления фосфатов в слое 175—200 м. Это накопление фосфатов может быть обусловлено распадом абисосестона, скопляющегося на этих глубинах в результате массового отмирания планктона при соприкосновении с сероводородом, присутствующим уже в заметных количествах, в большинстве случаев, на глубине 150 м. Скопление абисосестона в этом горизонте может быть вызвано также замедлением скорости его опускания вследствие значительного повышения плотности воды (7), тем более, что процессы минерализации живого вещества на глубинах 150—175 м при незначительном, но все же достаточном доступе кислорода идут значительно интенсивнее, чем в анаэробных условиях нижележащих слоев. Ниже 200 м, после некоторого понижения содержания фосфатов, количество их начинает возрастать весьма постепенно и достигает в придонных областях моря на глубине 2000 м величины 625—635 м в куб. м, почти в 10 раз превышая среднее содержание фосфатов на поверхности моря. Увеличение количества фосфатов с глубиной не пропорционально возрастанию глубины; интенсивность нарастания количества фосфатов различна в разных слоях. Относя разность в количестве фосфатов на пограничных горизонтах слоя к толщине слоя получим величину $\frac{\Delta P_2O_5}{\Delta d}$, характеризующую скорость нарастания фосфатов в данном слое. В табл. 4 приводятся величины $\frac{\Delta P_2O_5}{\Delta d} \cdot 1000$, вычисленные по средним величинам содержания фосфатов (табл. 3). Как видно из таблицы, увеличение количества фосфатов особенно велико в слое 125—175 м, слое, являющемся пограничным между верхней и нижней зонами и, до некоторой степени, совмещающем в себе особенности их обеих, на котором сказывается влияние химизма как выше, так и ниже лежащих водных масс. Ниже слоя 175—200 м скорость нарастания фосфатов становится отрицательной — фосфаты убывают с увеличением глубины, в слоях же 200—225—300 м величина $\frac{\Delta P_2O_5}{\Delta d}$ снова становится положительной и несколько увеличивается с глубиной слоя, а затем, ниже 300 м уменьшается, достигая минимума в слое 1500—2000 м. Интересно сопоставить крайние величины $\frac{\Delta P_2O_5}{\Delta d}$: в слое 125—150 м на 1 метр увеличения глубины количество фосфатов возрастает на 5,2 м, а в слое 1500—2000 м на 0.026 м — в 200 раз меньше. Последнее говорит за большую равномерность в распределении фосфатов в глубинах Черного моря.

Таблица 3

Глубина в метрах	М. М. С. Т. А. Н. Ц. И. Й															Сред- ние во- личины
	704	710	711	733	796	814	815	816	848	858	870	889	985	987	1010	
0	—	50	73	78	87	60	75	63	50	69	63	75	50	31	41	62
10	—	—	—	—	—	55	—	—	69	69	—	75	63	40	50	60
25	—	—	—	—	113	87	91	81	94	100	87	75	56	44	35	78
50	—	—	110	104	107	98	—	119	75	112	—	94	57	50	47	88
75	—	119	—	137	132	144	—	—	130	—	125	125	66	56	53	109
100	—	157	162	200	157	156	150	150	150	137	162	—	75	63	—	143
125	—	—	—	—	200	212	—	225	—	—	—	—	163	157	143	183
150	286	350	—	300	250	375	313	281	375	—	—	300	287	—	325	313
175	300	—	400	387	350	400	413	—	412	411	375	312	—	—	—	376
200	—	331	360	337	329	425	450	406	350	337	350	281	—	—	—	360
225	—	—	342	375	400	375	425	—	325	375	300	—	—	—	—	365
300	366	437	387	435	413	450	445	413	450	—	—	300	—	—	—	410
500	447	—	485	500	480	500	475	517	513	485	470	436	—	—	—	483
1000	576	—	517	573	—	600	570	570	550	—	530	550	—	—	—	560
1500	—	—	592	625	—	630	—	635	—	620	613	620	—	—	—	619
2000	—	—	—	625	—	635	—	—	635	—	—	—	—	—	—	632

Таблица 4

Глубина в метрах	$\frac{\Delta P_2O_5}{\Delta d} \cdot 1000$	Среднее содержание P_2O_5 в слое в м на куб. м
0— 25	640	70
25— 50	400	83
50— 75	840	98
75— 100	200	140
100— 125	1600	163
125— 150	5200	248
150— 175	2520	345
175— 200	640	368
200— 225	200	362
225— 300	600	388
300— 500	365	446
500—1000	154	522
1000—1500	118	590
1500—2000	26	625

Переходя к вопросу о сезонных колебаниях содержания фосфатов, следует отметить, что имеющийся у нас материал по распределению фосфатов не вполне достаточен для изучения сезонных колебаний, так как все наблюдения в удаленных от берегов частях моря относятся, главным образом, к теплым месяцам года и совершенно отсутствует материал для зимнего периода — декабрь — март.

На табл. 5 приведены кривые распределения P_2O_5 в разные месяцы года. Колебания в содержании фосфатов довольно значительны до глубин около 100 м и затухают на глубине около 150 м. Минимум фосфатов, по нашим наблюдениям, приходится на май, когда количество P_2O_5 на поверхности моря падает до 30 м на куб. м. Полного исчезания фосфатов в весенние месяцы, как это отмечал Atkins у Плимута, в открытом море не наблюдалось. Весьма вероятно, что минимальные количества P_2O_5 в Черном море приходятся на более раннее весеннее время — конец марта — апрель,

совпадающее с максимальным развитием фитопланктона. В течение первых летних месяцев количество P_2O_5 в верхних слоях минимально и обнаруживает лишь к середине июля значительное увеличение, совпадающее с максимальными температурами воды и предшествовавшим уменьшением количества планктона. К концу осени (ноябрь — декабрь) содержание P_2O_5 немного увеличивается и максимальные наблюдаемые на поверхности моря

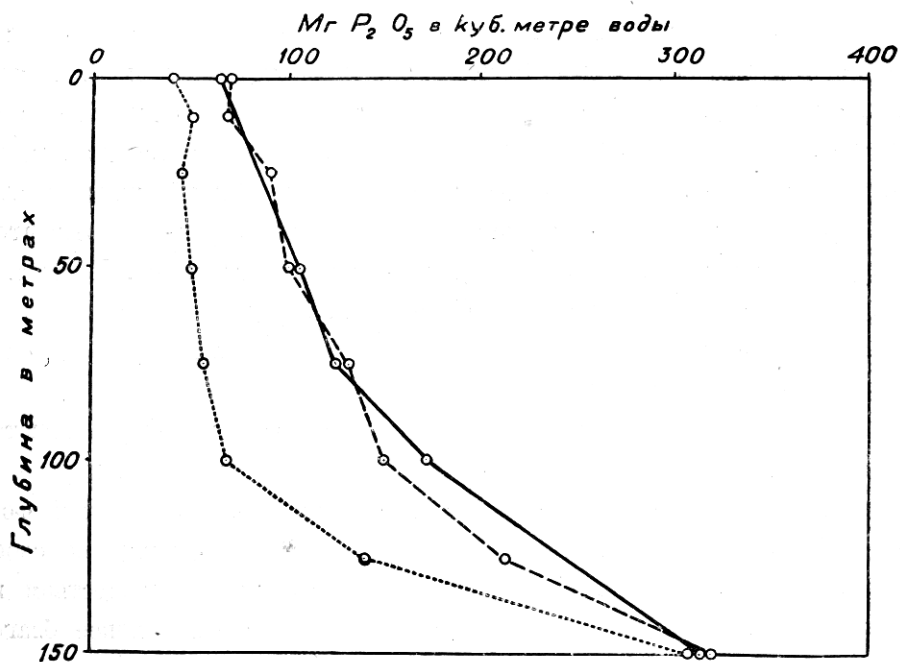


Рис. 2. Сезонные изменения количества фосфатов в Черном море в слое 0—150 м.

..... весна; — · — · — лето; — осень.

величины P_2O_5 достигают 78 мг на куб. м воды. Возможно, что, в связи с зимним охлаждением воды годичный максимум фосфатов следует ожидать несколько позже.

Распределение фосфатов в горизонтальном направлении на одних и тех же глубинах, в одно и то же время года довольно неравномерно. Эта неравномерность горизонтального распределения фосфатов обусловлена, повидимому, неодинаковой плотностью населения (фитопланктона) в разных частях моря и неравномерным распределением фосфатов, приносимых с суши. В прибрежных районах моря, несмотря на большой принос с суши, количе-

ство P_2O_5 меньше, чем в удаленных от берегов в связи с большим развитием жизни — богатством планктона, наличием бентоса у берегов и соответственно большим потреблением фосфатов. Различие в плотности планктонного населения в разных частях моря, по мнению Marshall и Orr (31) обусловлено различиями в интенсивности вертикальной циркуляции вод, в свою очередь определяющей количество питательных веществ, поднимаемых с больших глубин в световую зону. Последний фактор Nathanson (34) считает одним из важнейших, определяющих величину продуктивности вообще. Несомненно, что для Черного моря этот факт имеет весьма большое значение. Подъем конвекционными токами более богатой фосфатами и слабо населенной воды слоев 100—150 м является достаточно мощным источником фосфатов для верхних слоев. В прибрежных частях моря вертикальная циркуляция идет значительно глубже, чем в открытом море, усиливаясь явлениями сгона и нагона поверхностных вод. В Черном море, по наблюдениям Никитина и Скворцова (9), даже непродолжительные сильные ветры, особенно при крутом падении берега, могут поднимать на поверхность воду со значительной глубины.

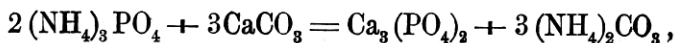
Причинами сезонных колебаний содержания фосфатов в море являются с одной стороны процессы потребления P_2O_5 живым веществом, и регенерация фосфатов из отмерших организмов, а также принос соединений фосфора с суши реками и атмосферой — с другой, не совпадающие по своей интенсивности во времени. Потребление фосфатов живым веществом из морской воды зависит от ряда причин, создающих более или менее благоприятные условия для развития фитопланктона, являющегося почти исключительным потребителем фосфатов. В данном случае имеет большое значение интенсивность света, температура, количество углекислоты, концентрация водородных ионов и ряд других физико-химических условий. При достаточно благоприятных условиях фосфаты могут полностью извлекаться из морской воды организмами и, тем самым, ставить предел дальнейшему развитию фитопланктона.

Отмерший планктон в течение более или менее короткого промежутка времени минерализуется, заключенный в нем фосфор снова переходит в раствор и вступает в жизненный цикл. Повидимому все же не все фосфаты, ассимилированные живым веществом, регенерируют; часть их, в форме наиболее трудно растворимых кальциевых солей, остается в донных отложениях. Более или менее постоянное количество фосфатов в море

поддерживается путем компенсации убыли фосфатов, оставшихся в донных отложениях, приносом фосфатов с суши. Однако, в Черном море этот круговорот фосфора значительно усложняется особенностями гидрологических условий.

Значительное возрастание с глубиной солености, а, соответственно, и плотности воды, при постоянной температуре около 9° ниже глубин 150 м ограничивает возможность вертикальной циркуляции слоем приблизительно указанной толщины. Ни концентрацией воды вследствие испарения в летнее время, ни максимальным охлаждением зимой плотность поверхностных вод не может быть доведена до плотности большей, чем имеет вода на глубине 150 м и заставить поверхностные воды опуститься ниже этих глубин (8). Практически же циркуляция вод, как об этом можно судить по распределению кислорода и концентрации водородных ионов, в Черном море заканчивается несколько выше (12, 14).

Отсутствие вертикальной циркуляции вод ниже 150 м и ряд связанных с этим фактом следствий являются важнейшим моментом, определяющим основные черты распределения фосфатов в Черном море и характер процессов, связанных с их круговоротом. Вследствие стагнации вод ниже 150 м продукты минерализации абиосестона, опустившиеся до больших глубин, не могут вновь вступить в состав живого вещества, а остаются и накапливаются в глубинах. Весьма вероятно, что большая часть фосфатов, аккумулярованных в восстановительной зоне, находится в растворе, так как значительное количество угольной кислоты на больших глубинах способствует растворению трудно растворимых солей фосфора (13). Обилие угольной кислоты препятствует, возможно, также осаждению фосфатов из раствора посредством реакции:



имеющей место в море при нормальных условиях (Andrée, 17).

Более определенные представления о количестве фосфора, выведенного из «живой» зоны, может дать сопоставление общих количеств фосфатов, находящихся в обеих зонах. Общее количество фосфатов в данном слое в столбе, сечением в один квадратный метр, может быть вычислено, представляя его, как сумму ряда членов арифметической прогрессии, где число членов равно глубине, выраженной в метрах, а первый и последний члены —

содержание фосфатов в пограничных горизонтах. Вычисляя по средним величинам табл. 4, находим для слоя 0—150 м величину

$$\sum_{150}^0 \text{P}_2\text{O}_5 \sim 20 \text{ г},$$

а для всей толщи Черного моря в 2000 м глубиной получим:

$$\sum_{2000}^0 \text{P}_2\text{O}_5 \sim 1000 \text{ г}.$$

В обоих случаях численные значения $\Sigma \text{P}_2\text{O}_5$ несколько округлены. Отсюда же находим среднее содержание фосфатов в слое 0—150 м = 133 мг и в слое 150—2000 м = 547 мг на куб. м воды. Конечно, все эти расчеты отнесены только к глубоководным частям Черного моря, не принимая во внимание мелководных.

Сопоставляя обе величины $\Sigma \text{P}_2\text{O}_5$ находим, что в слое 0—150 м, где сосредоточено все живое вещество моря (не считая анаэробов восстановительной зоны) и идет интенсивное потребление фосфора, заключается лишь около 2% всего количества фосфатов, имеющихсся в Черном море. Это перенос фосфатов в нижней зоне должно быть целиком отнесено за счет живого вещества верхней зоны. В этом случае имеем для элементов, входящих в состав живого вещества, как бы разрыв непрерывного кругового процесса: продукты распада живого вещества, в данном случае фосфора, на долгий срок выводятся из жизненного цикла; для некоторых же органических элементов этот выход, может быть, совершается навсегда. Однако, было бы ошибочным думать, что такая судьба постигает весь фосфор, заключающийся в отмерших организмах: значительное количество планктонных организмов успевает минерализоваться и выщелочиться водой еще в верхних слоях, отдавая восстановительной зоне лишь трудно растворимые скелетные образования. Это вполне подтверждается наблюдениями Atkins'a (21), отмечающего, что, хотя грунт и является наиболее мощным резервуаром фосфатов, регенерация фосфатов в верхних слоях воды идет быстрее, чем в промежуточных.

Пользуясь результатами экспериментов Apstein'a (18) относительно скорости погружения различных мертвых планктонных организмов и срока,

в течение которого отмершие планктонные организмы остаются в свежем состоянии, можно полагать, что все отмершие *Diatomeae* и *Peridineae*, проходящие свободным падением до появления признаков распада только 4—5 м, успевают, во всяком случае, разложиться еще в пределах окислительной зоны. То же самое следует сказать и относительно фекалий. Иначе стоит вопрос в отношении представителей зоопланктона. По определениям Arstein'a такие формы, как *Sagitta*, *Calanus*, *Evadne*, *Podon*, могут в свежем состоянии пройти свыше 200 м и, следовательно, распад тканей начнется уже по выходе из пределов окислительной зоны. Таким образом, основываясь на данных Arstein'a, приходим к выводу, что фосфор отмерших растительных организмов в своей большей части остается в окислительной зоне, тогда как фосфор большинства животных уносится в восстановительную зону и там накапливается. Особенно большое значение здесь могут иметь явления массового отмирания организмов вследствие изменившихся условий жизни: таково, например, осеннее отмирание *Cladocera*, сопряженное с их быстрым исчезанием из состава планктона вследствие понижения температуры воды (7). Тем не менее, высказывать какие-либо предположения относительно количеств фосфатов, переходящих в восстановительную зону, не располагая данными относительно темпа развития планктонных организмов и общей продуктивности Черного моря, а также количественных соотношений между фито- и зоопланктоном, в настоящее время не представляется возможным. Однако, повидимому, эта величина должна быть довольно значительна, особенно, если допустить, что количество зоопланктона может составлять около 60% общей массы планктона по весу, вычисляя последнюю величину по данным Hensen'a и Johnstone'a (29, 30), а также имея в виду, что содержание фосфора, как в растительных, так и животных морских организмах, по определениям Brandt'a и Raben'a (26), приблизительно одинаково.

Количество фосфора, приносимое в Черное море реками, может быть установлено лишь довольно приближенно. Отсутствие определений содержания P_2O_5 в воде рек, впадающих в Черное море, заставляет воспользоваться средними величинами количества фосфатов в пресных водах вообще. Количество P_2O_5 в пресных водах ряда рек Англии, определенное Atkins'ом (22), не превышает 40 мг P_2O_5 в куб. м воды. По определениям Mc Narque и Peter'a (22) в американских водах в разное время года количество P_2O_5 в среднем составляет около 200 мг на куб. м.

Такого же приблизительно порядка величину содержания фосфатов в пресных водах дает Миггау.¹ Принимая для рек Черноморского бассейна цифру 200 мг P_2O_5 на куб. м, можно полагать, что эта величина будет скорее преувеличенной, чем меньшей относительно действительного содержания P_2O_5 . Принимая количество пресных вод, ежегодно вносимых в Черное море реками, согласно Мерз'у (33) 3.28×10^{11} куб. м и поверхность Черного моря, по вычислениям Шпиндлера и Врангеля (16) 4.11×10^{11} кв. м получим среднее количество фосфатов, поступающих в Черное море в течение года с водой рек — около 160 мг P_2O_5 на кв. м поверхности моря. Относя это количество ко всей массе фосфатов населенного слоя — находим, что ежегодное поступление фосфатов в Черное море составляет меньше 1% фосфатов, находящихся в растворе в окислительной зоне.

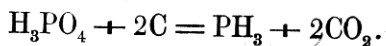
Убыль в фосфатах за счет переноса их в восстановительную зону едва ли может компенсироваться приносом фосфора с суши. Постоянный дефицит в фосфоре должен был бы повлечь за собою постепенное уменьшение общего количества фосфора окислительной зоны — суммы фосфатов, растворенных в воде и фосфора, заключающегося в живом веществе. А это должно было бы сказаться уменьшением количества живого вещества в Черном море (4). Это предположение может косвенно подтверждаться имеющимися в настоящее время, правда немногочисленными, данными о продуктивности Черного моря. Так, Усачев (11) говорит: «Если сравнивать продукции фитопланктона Азовского и Черного морей (по числовым данным), то в среднем она выражается как 1.000.000 : 300—500 или 10.000 : 3—5, а для центральной части халистатической области Черного моря еще меньше особей на 1 литр поверхностных слоев». Иными словами, продуктивность Черного моря в 2000—3000 раз меньше продуктивности Азовского моря. Столь же большая бедность Черного моря подтверждается и нашими определениями массы живого вещества планктона. Незначительная продукция живого вещества в Черном море может вызываться еще тем, что, помимо фосфора, из окислительной зоны уводятся и другие органические элементы, находящиеся в растворе в минимальных количествах.

Циклические процессы элементов в Черном море к настоящему моменту установлены и в общей форме изучены только для серы и азота

¹ По Л. Ж. Гендерсону (1).

(5, 15). Окисленные соединения серы и азота в восстановительной зоне подвергаются процессам восстановления до H_2S и NH_3 . В форме указанных водородных соединений сера и азот диффундируют в верхние, пограничные между восстановительной и окислительной зонами слои и окисляются там при соприкосновении с кислородом до солей серной и азотной кислот. Обе части процесса, — как восстановительная, так и окислительная, — для обоих элементов проходят через ряд промежуточных соединений. Можно предполагать, что и в отношении фосфора в Черном море существует процесс, аналогичный процессам восстановления сульфатов и нитратов — процесс восстановления фосфорной кислоты до менее окисленных соединений фосфора и фосфористого водорода.

Процесс восстановления фосфатов микробиологическим путем установлен в почвах и вообще наблюдался при распаде органических фосфорсодержащих веществ в анаэробных условиях. При разложении навоза Егоров (6) наблюдал потери фосфорной кислоты, доходящие до 18% ее первоначального количества, причем в форме летучих соединений выделялось до 10% всей потери фосфора. Процессу восстановления фосфатов до летучих соединений, по Егорову, обязано присутствие фосфора в атмосфере, установленное еще Менделеевым. Процесс дефосфатизации в почве в последнее время был достаточно подробно исследован Рудаковым (10). Согласно Рудакову фосфорная кислота в анаэробных условиях может восстанавливаться микроорганизмами до фосфористой и фосфорноватистой кислот и даже до фосфористого водорода. Рудаковым, а также Горовиц-Власовой (2), были выделены специфичные для данного процесса микроорганизмы. Процесс дефосфатизации протекает достаточно интенсивно лишь в отсутствии солей азотной кислоты и вообще легко восстанавливающихся веществ. В опытах Рудакова на искусственных средах с $NH_4H_2PO_4$ восстанавливалось до PH_3 в течение 10 дней до 5% общего количества P_2O_5 . В общей форме процесс дефосфатизации может быть выражен уравнением:



В действительности, возможно, процесс идет несколько сложнее в несколько фаз, причем потеря кислорода фосфорной кислотой идет постепенно через промежуточные продукты восстановления, как это имеет место при восстановлении сернокислых солей. Возможно, что этот процесс восстано-

вления фосфатов не менее широко распространен, чем процессы восстановления сульфатов и нитратов и является важным звеном круговорота фосфора в природе.

Возвращаясь к Черному морю, видим, что условия восстановительной зоны вполне благоприятны для процесса восстановления фосфатов. Вся восстановительная зона анаэробна: в глубинах моря совершенно отсутствуют нитраты, наличие столь энергичного восстановителя, как сероводород *in statu nascendi*, исключает возможность присутствия легко восстанавливаемых соединений. Из более легко, чем фосфаты, восстанавливающихся соединений имеются сернокислые соли; однако, как показал Рудаков, присутствие сульфатов не останавливает, а лишь несколько замедляет течение процесса дефосфатизации. Наличие всех необходимых для процесса восстановления фосфорнокислых солей условий позволяет с большой степенью вероятности предполагать существование такого процесса в Черном море.

Интенсивность процесса дефосфатизации возрастает с глубиной, и, вероятно, максимальна в придонных областях, если даже не в самом грунте. Это подтверждается отсутствием значительного скопления фосфатов в придонных слоях воды и грунте. По сообщенным А. Д. Архангельским, еще не опубликованным, результатам анализов грунтов Черного моря, накопление фосфатов в илу незначительно по сравнению с накоплением органического углерода и других элементов. Значительная равномерность в распределении фосфатов в слое 1000—2000 м может объясняться тем, что более энергичное накопление фосфатов с увеличением глубины вследствие минерализации животных остатков, частично компенсируется процессом дефосфатизации, более интенсивным на больших глубинах.

Проводя аналогию между процессами круговорота серы и фосфора дальше, следует допустить возможность обратного дефосфатизации процесса — процесса окисления водородных соединений фосфора, диффундирующих из глубин в верхние слои, на границе восстановительной и окислительной зон при соприкосновении с растворенным в воде кислородом. Этим процессом может быть отчасти объяснено значительно повышенное содержание P_2O_5 в слое 175—200 м, отмеченное выше, подобно накоплению SO_4 в этом же слое за счет окисления сероводорода. С полной достоверностью, однако, установить в Черном море наличие рассмотренных только что процессов круговорота фосфора возможно будет лишь путем обнаружения посредством химического анализа присутствия восстановленных

соединений фосфора и — бактериологически — нахождением дефосфатирующих микроорганизмов в глубинной воде Черного моря. Однако, большие затруднения, связанные, главным образом, с технической стороной исследования, едва ли позволят надеяться на окончательное разрешение вопроса в недалеком будущем.

Октябрь 1929 г.

Севастопольская Биологическая Станция
Академии Наук СССР

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Ж. Гендерсон. Среда жизни. Пер. С. Н. Скадовского и В. Н. Шредер. Москва, 1924.
2. Л. М. Горовиц-Власова. Новые данные по микробиологии почвы в связи с вопросом о круговороте фосфора в природе. Микробиол. Журн., т. VIII, вып. 2. Ленинград, 1929.
3. П. Т. Данильченко и Н. И. Чигирин. Ближайшие задачи химического исследования Черного моря. Тр. Крымск. Научн. Исслед. Инст., т. I, вып. 2, 1927.
4. П. Т. Данильченко и Н. И. Чигирин. К вопросу об обмене веществ в Черном море. Зап. Крымск. О-ва Естествоисп., т. XI, 1929.
5. П. Т. Данильченко и Н. И. Чигирин. К вопросу о происхождении сероводорода в Черном море. Тр. Особ. Зоол. Лаб. и Севаст. Биол. Ст. Акад. Наук СССР, сер. II, № 10, 1926.
6. М. А. Егоров. Элементы круговорота фосфора в природе. Укр. Хемичн. Журн., т. II, кн. 2. Харьков, 1926.
7. В. Н. Никитин. Вертикальное распределение планктона в Черном море. Тр. Особ. Зоол. Лаб. и Севаст. Биол. Ст. Акад. Наук СССР, сер. II, № 9, 1926 и Тр. Севаст. Биол. Ст. Акад. Наук СССР, т. I, 1929.
8. В. Н. Никитин и Е. Ф. Скворцов. Гидрологические разрезы, произведенные на Черном море в августе и ноябре 1923 г. и в марте 1924. Зап. по Гидрографии, т. 49, 1925.
9. В. Н. Никитин и Е. Ф. Скворцов. Непериодические изменения гидрологических элементов и состава планктона у южных берегов Крыма. Зап. Крымск. О-ва Естествоисп., т. IX, 1926.
10. К. И. Рудаков. Восстановление минеральных фосфатов биологическим путем. Вестн. Бактер. Агрон. Станции, № 24. Москва, 1926.
11. П. И. Усачев. О фитопланктоне Азовского моря. (Из работ Азовско-Черноморской Научно-Промысловой Экспедиции). Сборник в честь проф. Н. М. Книповича. Москва, 1927.
12. Н. И. Чигирин. Концентрация водородных ионов в Черном море. Докл. Акад. Наук СССР, А, 1927.
13. Н. И. Чигирин. Концентрация водородных ионов, щелочность и свободная углекислота в Черном море. Тр. II Гидрол. Съезда. Ленинград, 1930.
14. Н. И. Чигирин. Распределение кислорода в Черном море. Тр. II Гидрол. Съезда. Ленинград, 1930.
15. Н. И. Чигирин и П. Т. Данильченко. Азот и его соединения в Черном море. Тр. Севаст. Биол. Ст. Акад. Наук СССР, т. II, 1930.
16. И. Б. Шпиндлер и Ф. Ф. Врангель. Материалы по гидрологии Черного и Азовского морей, собранные в экспедиции 1890—1891 г. Прил. к XX вып. Зап. по Гидрографии 1899.

17. K. Andrée. Geologie des Meeresbodens. Leipzig, 1920.
18. C. Apstein. Hat ein Organismus in der Tiefe gelebt, in der er gefischt ist? Intern. Revue ges. Hydrob. u. Hydrogr., Bd. 3, 1910—1911.
19. W. R. G. Atkins. A quantitative consideration of some factors concerned in plant growth in water, pt. II. Journ. du Cons. Intern., vol. I, № 3, 1926.
20. W. R. G. Atkins. Seasonal changes in the phosphate content of sea water in relation to the growth of algal plancton during 1923 and 1924. Journ. Mar. Biol. Assoc., 1925, vol. XIII, № 3.
21. W. R. G. Atkins. Seasonal variations in the phosphate and silicate content of sea water during 1926 and 1927 in relation to the phytoplankton crop. Journ. Mar. Biol. Assoc., 1928, vol. XV, № 1.
22. W. R. G. Atkins. The phosphate content of fresh and salt waters in its relationship to the growth of the algal plancton. Journ. Mar. Biol. Assoc., 1923, vol. XIII, № 1.
23. W. R. G. Atkins. The phosphate content of sea water in relation to the growth of the algal plancton. Journ. Mar. Biol. Assoc., 1926, vol. XIV, № 2.
24. K. Brandt. Phosphate und Stickstoffverbindungen als Minimumstoffe für die Produktion im Meere. Rapp. et Proc.-Verb. des Réunions, vol. LIII. Cons. Perm. Intern. p. l'explor. de la mer. LIII. Copenhagen, 1929.
25. K. Brandt. Ueber den Stoffwechsel im Meere. 3 Abh. Wiss. Meeresunters., Abt. Kiel, Bd. 18, 1916—1920.
26. K. Brandt und E. Raben. Zur Kenntnis der chemischen Zusammensetzung des Planktons und einiger Bodenorganismen. Wiss. Meeresunters., Abt. Kiel, Bd. 19, 1919—1922.
27. Concerning methods for estimating phosphates and nitrates in solution in sea water. Protocol of the Conference in Oslo in October 1928. Rapp. et Proc.-Verb. des Réunions, vol. LIII. Cons. perm. Intern. p. l'explor. de la mer. Copenhagen, 1929.
28. H. W. Harvey. Biological chemistry and physics of sea water. Cambridge, 1928.
29. V. Hensen. Das Leben im Ozean nach Zählungen seiner Bewohner. Ergebn. der Plankton-Exped. der Humboldt-Stiftung, Bd. V. Kiel u. Leipzig, 1911.
30. J. Johnstone. Conditions of life in the sea. Cambridge, 1908.
31. S. M. Marshall and A. P. Orr. The relation of the plancton to some chemical and physical factors in the Clyde Sea area. Journ. Mar. Biol. Assoc., 1927, vol. XIV, № 4.
32. D. Matthews. On the amount of phosphoric acid in the sea water of Plymouth Sound. Journ. Mar. Biol. Assoc., 1916—1917, vol. XI, № 1 and 2.
33. A. Merz. Hydrographische Untersuchungen im Bosphorus und Dardanellen. Veröffentl. des Inst. f. Meereskunde, H. 18. Berlin, 1928.
34. A. Nathanson. Ueber die allgemeinen Produktionsbedingungen im Meere. Intern. Revue ges. Hydrob. u. Hydrogr., 1908, Bd. I.
35. E. Raben. Quantitative Bestimmung der im Meerwasser gelösten Phosphorsäure. Wiss. Meeresunters., Abt. Kiel, Bd. 18, 1916—1920.
36. H. Wattenberg. Die Deutsche Atlantische Expedition. Bericht über die chemischen Arbeiten. Zeitschr. d. Ges. f. Erdkunde, 1926—1927. Berlin.

PHOSPHORUS IN THE WATER OF THE BLACK SEA

N. ČHIGIRIN (N. Tschigirine)

SUMMARY

The vertical distribution of the organogenous elements and the character of the processes bound with their circular motion are explained by the exceptional hydrological conditions of the Black Sea, the most essential of which is the stagnation of waters, observed below 150—200 *m*. The Black Sea may be considered as consisting of two zones: the upper zone, 100 *m* deep, physico-chemical conditions of which are near to normal sea conditions, and the lower one, where stagnation of waters is observed, oxygen is absent and where the processes of reductive character proceed. According to the mentioned, the distribution of phosphates differs essentially from their distribution in the ocean.

We have analyzed a series of samples of sea water taken during the hydrological expeditions in the Black Sea in 1926—1928 by the Hydrographic Department and the Biological Station of the Academy of Sciences of USSR in Sebastopol.

Analysis was made by the method of Denigès according to the indications of Atkins.

The vertical distribution of phosphates in the Black Sea reminds, in general outlines, the distribution of the sulphureted hydrogen, ammonia, concentration of hydrogen ions — being essentially determined by the hydrological conditions.

On the surface of the sea according to the season 30—80 *mg* of P_2O_5 per m^3 were observed at a depth of 150 *m*, reaching 313 *mg* per m^3 on the limit of the populated zone.

In the layer 175—200 *m* the quantity of P_2O_5 is somewhat increased in comparison with the neighbouring lower layers. This increase is due to the decomposition of abioseston which is accumulated in this layer owing to a considerable increase of the water density as well as a general decay of the plankton in contact with sulphureted hydrogen, often present in considerable quantities already at 150 *m*. Below 200 *m*, after a small decrease, the quantity of P_2O_5 begins to grow again reaching at the depth of 2.000 *m* a value of 625—635 *mg* per m^3 .

The intensity of the quantitative phosphate increasing with depth grows very irregularly. Quantitatively it may be characterized by the value of $\frac{\Delta P_2O_5}{\Delta d}$ where ΔP_2O_5 is the difference of the phosphate content in the limiting horizons and Δd — the thickness of the layer in meters. The value reaches its maximum at the layer of 125—150 *m* at the limit of both zones, where the increase of phosphate content with depth of one meter is equal to 5,2 *mg*, while the minimum of the intensity of the growth of phosphate content is at the layers below 1.500 *m*, where the P_2O_5

content is almost regular — with every meter of depth the phosphate content increases at 0.026 *mg* two hundred times less than in the layer of 125—150 *m*.

It was not possible to watch thoroughly the seasonal variations of phosphate content — the data for the winter period being absent in our observations.

The seasonal variations in the phosphate content of the Black Sea, as far as it was possible to determine, are rather considerable to the depths of about 100 *m* and weaken with the depth of about 150 *m*. The general course of the seasonal variations in the phosphate content is almost the same that Atkins determines for Plymouth. The phosphate regeneration in the Black Sea is considerably complicated owing to the limitation of the vertical circulation by the layer not deeper than 150 *m*.

A part of dead organisms, mostly vegetative ones, has time to be mineralized in the upper zone and leaves its phosphorus in the populated layers. Heavier organisms of the zooplankton, having a more rapid fall, are subjected to the mineralization only at great depths of the stagnant zone. The phosphorus of organisms, mineralized in the lower zone, cannot be carried out in the illuminated zone by the vertical currents and enter into the cycle of life, but remains and accumulates in the sea depths. A comparison of total quantities of phosphates, contained in the layer of 0—150 *m*, and the whole thickness of the waters of the Black Sea shows that the populated layers, where all processes of the phosphate consumption are concentrated, contain about 2% of all the phosphorus found in the Black Sea. The decrease of phosphorus in populated layers is compensated by phosphorus brought by rivers from land, as well as by the lift by convection currents of the water layers 100—150 *m* deep, more enriched by the phosphorus and less populated. Both of these sources can hardly fully compensate the phosphates left in the lower zone. Apparently there is a constant deficit of phosphates in the upper populated layers of the Black Sea, the lower stagnant layers being enriched by phosphates on account of the populated upper layers. This ought to result in the decrease of the quantity of phosphates assimilated by the living matter and thus reduce its production. This suggestion is partly confirmed by some up to date data. The phytoplankton production of the Black Sea is 2.000—3.000 times less than that of the Azov Sea according to the data of Ussachev; this great poverty of the living matter in the Black Sea is also stated by our observations.

To such conclusions we come also on the base of the study of the distribution of the nitrogen compounds as we have already indicated it beforehand. As it is commonly known, the reductive processes are characteristic for the lower zone of the Black Sea (below 150 *m*); until recently there are stated and studied the reductive processes of sulphates to sulphureted hydrogen and nitrates to ammonia and elementary nitrogen. In the limiting zone at the contact with the oxygen there are observed processes contrary to the above mentioned — the oxidation of the reduced compounds to the salts of the sulphuric and nitric acids.

Analogically to this we can expect in the depths of the Black Sea the presence of the reductive process of the phosphoric acid to a less oxydated compounds and phosphureted hydrogen. Such a process was stated by Egorov with the decay in the anaerobic conditions of the organic matters containing phosphorus and Rudakov stated the same for the soil, the latter and Mrs. Gorovitz-Vlasova having determined the microorganisms, specific for this process.

Conditions of the reductive zone in the Black Sea are quite favourable to the course of such a process as the dephosphatisation.

The equalness of the phosphate distribution at great depths and the absence of the accumulation of P_2O_5 in the near bottom waters and bottom deposits, where the reduction of phosphates is more intensive, — may be explained by the process of the reduction of phosphates. The product of reduction of the phosphoric acid — the phosphureted hydrogen — diffuses in the upper oxygenated layers, oxydizes there and increases the phosphate content in the layer of 175—200 m, as it was shown above, closing by this way the process of the circular motion of phosphorus in the Black Sea.
