

ПРОБЛЕМЫ

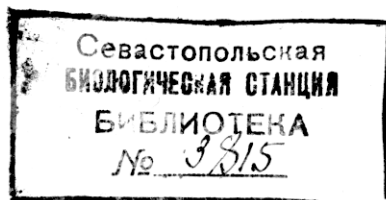
ПРОВ 2810

АКАДЕМИЯ НАУК
СОЮЗА СОВЕТСКИХ СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ РЕСПУБЛИК

Т Р У Д Ы
СЕВАСТОПОЛЬСКОЙ БИОЛОГИЧЕСКОЙ
СТАНЦИИ
ИМЕНИ А. О. КОВАЛЕВСКОГО

Том VI

1872 — 1947



ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА 1948 ЛЕНИНГРАД

М. А. ДОБРЖАНСКАЯ

О СОДЕРЖАНИИ БРОМА В МОРСКОЙ ВОДЕ

Бром составляет заметную часть солевой массы воды океана и по количеству среди элементов, входящих в состав морской воды, занимает седьмое место.

Сведения о количестве брома в водах океана основываются главным образом на определениях В. Диттмара (13) и К. Наттерера (15, 16). Остальные определения в большинстве случаев являются разрозненными и относятся преимущественно к поверхностным слоям. Данные по распределению брома в морях, как видно из таблицы 1, довольно разноречивы и колеблются в значительных пределах.

К числу достоверных данных следует отнести определение Берглунда (18). По его анализам отношение количества брома к хлору составляет: для Атлантического океана от 3.37 до 3.41,¹ для Средиземного моря 3.43, для Северного от 3.30 до 3.44 и для Балтийского от 3.16 до 3.44.

К этому же периоду относятся определения В. Диттмара (13), дающие еще меньшие пределы колебания величины Br/Cl как в горизонтальном направлении, так и по глубинам — в среднем 3.40. На основании полученных данных Диттмар пришел к заключению о постоянстве величины отношения брома к хлору для океана, указывая при этом на возможность некоторого ее отклонения в зависимости от географического положения данного пункта.

К ним же следует отнести и более поздние определения Л. Шелля (9, 10), которым был исследован ряд морей различной солености. Из полученных им результатов (табл. 2) следует, что величина отношения брома к хлору (Br/Cl) может варьировать в более широких пределах, чем предполагали Берглунд и Диттмар; более того: для каждого моря характерна своя величина этого отношения. Шелль же хотя и указывает на возможность колебания этой величины, но также приходит к заключению, что отношение брома к хлору есть величина большого постоянства. Он считает, что количество брома в морской воде составляет приблизительно около трех-четырех тысячных от общего количества хлора.

Данные К. Наттерера (15, 16) относятся преимущественно к восточной части Средиземного моря, для которого он дает (как наиболее вероятную) величину содержания брома около 0.07 г на 1 кг воды; только у африканского берега, вблизи устьев Нила, эта величина падает до 0.036 г. Для Красного моря, по его данным, величина Br/Cl колеблется от 3.31 до 3.34.

¹ Величина Br/Cl для удобства выражения везде приведена умноженной на тысячу. Величина же хлора представляет собой принятую в океанографии величину $\text{Cl}^{\circ}/\text{‰}$ — сумму всех галоидов, перечисленных на хлор, выраженную в граммах на килограмм воды.

Таблица 1

Некоторые данные по распределению брома в морях по определениям
разных авторов

Место взятия пробы	Автор	Cl ‰	Br ‰	Br/Cl·10 ⁴
Атлантический океан	Бибра (3) 1851 г.	20.41	0.3773	18.48
		19.00	0.3966	20.87
		18.57	0.3022	16.27
	Диттмар (13) 1884 г.	19.64	0.0677	3.41
		19.33	0.0657	3.39
		19.53	0.0663	3.39
	Берглунд (18) 1885 г.	—	—	3.37—3.41
	Макен (9) 1898 г.	19.63	0.0633	3.22
	Шлезинг (11) 1906 г.	17.55	0.0604	3.44
	Шелль (9; 10) 1913 г.	19.49	0.0662	3.40
		20.24	0.0762	3.76
		18.05	0.0741	4.10
Тихий океан	Бибра (9)	18.86	0.2329	12.35
	Шелль (9; 10) 1913 г.	18.62	0.0721	3.87
		18.17	0.0800	4.40
Северное море	Бибра (9)	18.51	0.2924	15.79
	Берглунд (18)	—	—	3.30—3.44
Ламани	Маршан (9) 1854 г.	17.86	0.1064	5.93
	Макен (9) 1898 г.	19.06	0.0244	1.29
Средиземное море	Берглунд (18)	—	—	3.43
	Наттерер (15; 16) 1892 г.	21.83	0.070	3.21
		21.40	0.074	3.46
		21.33	0.061	2.86
		21.52	0.037	1.72
	Лоран (9)	20.56	0.0000	0.00
	Шлезинг (11) 1906 г.	21.01	0.0641	3.05
		20.91	0.0719	3.39
		21.00	0.0758	3.61
	Шелль (9) 1913 г.	—	—	—
		—	—	—
		—	—	—
Балтийское море	Шмидт (11) 1878 г.	3.98	0.0094	2.36
	Берглунд (18)	—	—	3.16—3.44
	Шелль (9) 1913 г.	2.70	0.0079	2.92
Азовское море	Гебель (14)	6.56	0.0030	0.46
Каспийское море	Шмидт (8) 1876 г.	5.60	0.0073	1.30
	Лебединцев (8) 1897 г.	5.29	0.0079	1.49
Аральское море	Шмидт (11) 1905 г.	5.99	0.0051	0.85
Мертвое море	Террей (14)	114.5	2.526	22.06
		143.9	5.816	40.42
	Шелль (10) 1914 г.	93.01 *	1.955	21.1

* В данном случае для Мертвого моря приведены оригинальные цифры автора в граммах на литр воды. Остальные данные здесь, как и везде, даны пересчитанными в граммах на килограмм воды.

Таблица 2

Распределение брома по данным Шелля (1913, 1914)

Место взятия проб	Глубина, м	Cl ‰	Br ‰	Br/Cl · 10 ³
Атлантический океан, Биарриц	0	19.23	0.0659	3.42
» » Бахия, Бланка	0	20.34	0.0730	3.58
Тихий океан		18.62	0.0721	3.87
Красное море, Суэцкий рейд	0	23.76	0.0921	3.87
Средиземное море, Тулон	0	27.75	0.0749	3.61
» » $\varphi = 7^{\circ}32'$, $l = 42^{\circ}38'0$	0	21.00	0.0769	3.61
То же	1000	21.25	0.0767	3.61
» »	1200	21.25	0.0758	3.57
Адриатическое море, Венеция	0	19.06	0.0705	3.70
Балтийское море	0	2.70	0.0079	2.92
Черное море, Севастополь	0	9.82	0.0280	2.85

Работы перечисленных авторов создали обобщенное представление, сохранившееся и до настоящего времени (16), что бром связан с хлором постоянным количественным соотношением, величина которого колеблется в узких пределах, а именно от 3.30 до 3.45. Большинство же остальных приводимых данных, отклоняющихся от указанной величины, рассматривается как мало соответствующие действительности, а отмечаемая большая амплитуда колебания их относится главным образом за счет ошибки анализа. В соответствии с этим бром стали считать элементом, не имеющим самостоятельного значения в химии моря и зависящим от количества хлора. Очевидно, последнее явилось причиной того, что изучение содержания и распределения брома в море не вызывало интереса со стороны исследователей в течение многих лет.

Кроме того, следует отметить, что малочисленность и в ряде случаев разнохарактерность имеющихся в литературе данных весьма затрудняют их истолкование и лишают возможности притти к определенным выводам о распределении брома и его роли в химии моря.

Что же касается непосредственно Черного моря, то для него насчитывается всего несколько анализов, полученных в разное время различными исследователями. Результаты, приводимые ими, также не совсем согласны между собою и затрудняют выбор той или иной величины для Черного моря как наиболее достоверной (табл. 3).

Что же касается вертикального распределения количества брома по глубинам, представляющего несомненный интерес в связи с особенностями Черного моря, то весьма малочисленные данные С. Колотова не дают достаточных оснований для сколько-нибудь твердых выводов.

Изучение брома имело своей целью установить абсолютное содержание его в Черном море и изменения его количества по глубинам, выяснить отношение брома к хлору, определить постоянство величины Br/Cl и, по возможности, установить закономерность и причины ее колебаний.

Возникшие при этом методические трудности определения малых количеств брома в морской воде наряду с большим количеством хлора и других элементов заставили особо внимательно отнестись к методической части работы.

При количественных определениях брома в естественных водах, в частности в морской воде, различными авторами применялись методы, в принципе основанные, за небольшим исключением, как метод Дениже —

Таблица 3

Данные по определению брома в Черном море

Автор	Место взятия проб	Глубина, м	Cl ‰	Br ‰	Br/Cl·10 ³
Гебель (14)	У Феодосии, 1834 г.	0	9.57	0.0045	0.47
Гассгаген (5)	Вблизи южн. берега Крыма, 1849 г.	0	8.21	0.0104	1.26
Колотов (7)	Ст. 21.	439	12.15	0.040	3.29
»	Ст. 33.	942	12.26	0.040	3.26
»	Ст. 36.	91	10.03	0.033	3.29
»	То же	183	11.38	0.037	3.25
»	» »	1646	11.93	0.039	3.27
»	Ст. 48.	2012	12.33	0.040	3.24
Шелль (9)	У Севастополя, 1912 г.	0	9.82	0.028	2.85
Караогланов (6)	Порт Варна, 1922 г.	0	9.36	0.0339	3.62
»	Порт Варна, 1922 г.	0	9.78	0.0342	3.49
»	Порт Варна, 1925 г.	0	8.66	0.0329	3.73
»	Берег у Атаноской, 1925 г.	0	9.45	0.0465	4.92
»	» » Анхиолы, 1925 г.	0	9.72	0.0519	5.34
»	» » Сизополя, 1925 г.	0	9.74	0.0448	4.60
»	90 км в открытом море, 1925 г.	0	10.01	0.0358	3.58
»	То же	290	12.07	0.0486	4.03
Коган (3)	Сев.-зап. часть, 1928 г.	—	—	—	2.8

Шелля (9), на способности свободного хлора замещать бром в его соединениях. В дальнейшем количества брома определяются весовым, иодометрическим или колориметрическим путем.

Метод Дениже — Шелля, предложенный в 1912 г., основан на способности обесцвеченного в серной кислоте фуксина при соприкосновении с бромом давать бромпроизводный розаналин, окрашенный в лилово-красный цвет. При небольших концентрациях брома интенсивность окраски пропорциональна количеству брома. Этот метод позволяет открывать количества брома порядка 0.005 мг во взятой пробе. Он рекомендуется авторами и особенно Шеллем, применявшим его в упоминавшейся уже работе при определении брома в морской воде.

Однако при проверке этот метод оказался очень капризным, дающим часто неожиданное увеличение интенсивности окраски пробы при всех прочих равных условиях. Для одной и той же пробы как стандарта, так и морской воды получались довольно значительные различия в содержании брома, в отдельных случаях достигавшие 50%. Выяснить причины, влияющие на интенсивность и постоянство окраски, не удалось.

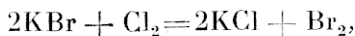
Иодометрический метод определения брома в минеральных водах, предложенный Вешельским, основанный на окислении хлором бромидов в броматы и на способности последних выделять в эквивалентном количестве иод из иодистого калия, также не дал удовлетворительных результатов.

От вытеснения же брома свободным хлором, после осаждения всех галлоидов азотнокислым серебром, путем последующего прокалывания в струе хлора (метод, применявшийся Диттмаром: количество брома вычисляется на основании разницы в весе), также пришлось отказаться ввиду его технической сложности, не обеспечивающей надлежащей точности результатов.

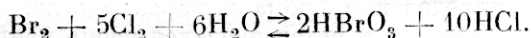
Наконец, применение практически удобных методов, основанных на прямом вытеснении брома из морской воды свободным хлором, и колориметрическое определение его количества также обнаружили ряд недостатков, влияющих на точность получаемых результатов. Осложнения главным образом заключались в следующем. Интенсивность окраски морской воды, вызванная выделившимся свободным бромом, настолько слаба, что сравнение ее в колориметре Вульфа даже при высоте слоя 16—18 см весьма затруднительно и мало надежно. Интенсивность окраски при параллельных опытах с одной и той же пробой морской воды не постоянна: иногда, при равных условиях обработки проб, наблюдается резкое ее увеличение; при работе же с хлороформенной вытяжкой результаты искажаются вследствие неполноты извлечения, помутнения и быстрого обесцвечивания.

В результате изучения условий этой реакции было установлено, что реакция вытеснения свободным хлором в морской воде в некоторой своей части есть реакция фотохимическая и идет во времени, но не всегда с одинаковой скоростью. Необходимо отметить, что это обстоятельство практически на результатах анализов сказывается незначительно. Кроме того, в присутствии солей аммония реакция как в морской воде, так и в стандартном растворе происходит почти мгновенно, причем проба окрашивается много ярче, чем в отсутствии таковых. При этом окраска пропорциональна концентрации брома.

По всей вероятности, здесь происходит следующее: при прибавлении хлорной воды к раствору, содержащему бромистые соли, не весь вытесненный хлором бром остается в свободном состоянии, а некоторая часть его гидролизуеться в гипобромит, нон которого слабо окрашен; равновесие же между свободным бромом и гипобромитом, повидимому, наступает не сразу и, возможно, колеблется в некоторых пределах. Эта реакция, вероятно, протекает по следующей схеме:



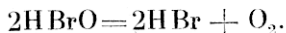
а могущие здесь образоваться броматы, — вследствие того, что окислительный потенциал хлора выше, чем брома, — разлагаются в кислой среде почти нацело с выделением свободного брома



Образовавшийся свободный бром частично гидролизуеться в гипобромит



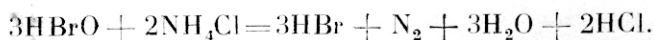
соединение довольно неустойчивое, и при стоянии распадается с выделением кислорода



На прямом солнечном свете эта реакция идет значительно быстрее.

Повидимому, отмеченная выше бледность и непостоянство окраски, а также ее неустойчивость являются следствием изложенного хода реакции.

В присутствии же солей аммония, как указывает Классен (Classen, 1903), эта реакция идет с разрушением гипобромита и с выделением свободного азота



Таким образом, весь вытесненный хлором бром остается в свободном состоянии и делает возможным его точное колориметрическое определение, поскольку интенсивность окраски раствора зависит от количества имеющегося элементарного брома.

На основании указанного выше хода реакции была выработана новая методика определения брома в морской воде.

Предварительное тщательное изучение условий хода этой реакции установило следующее:

1. Реакция вытеснения свободным хлором брома из его соединений в присутствии солей аммония (NH_4Cl) идет как в кислой, так и в слабощелочной среде, причем в кислой протекает быстрее. Оптимальное количество соляной кислоты удельного веса 1.19 на 100 мл морской воды 4—5 капель. Дальнейшее подкисление (до 5 мл HCl уд. веса 1.19) на ход реакции не оказывает заметного влияния.

2. Реакция фотохимическая идет на свету. Действие прямого света почти мгновенно. Достаточное время для полноты реакции на рассеянном свету около двух минут. При дальнейшем стоянии (5, 10, 15 минут) окраска не менялась.

3. В условиях опыта реакция устойчива. В сосуде с хорошо притертой пробкой, во избежание потери легко летучего брома, в течение двух часов изменения окраски не обнаружено.

4. Присутствие других солей не нарушает заметно хода реакции. К морской воде, предварительно освобожденной от содержащегося в ней брома, отгонкой с хлорной водой и хлористым аммонием прибавлялось определенное количество раствора бромистого калия (KBr) и после соответствующей обработки окраска сравнивалась с окраской, вызванной таким же количеством KBr в дистиллированной воде. Результаты сравнения показали точное совпадение.

5. Интенсивность окраски пропорциональна количеству брома. Брались растворы, содержащие различные, но определенные количества KBr , и сравнивались с раствором, содержащим одну и ту же постоянную величину бромистого калия в колориметре Вульфа. Результаты совпали с точностью до 0.0001 г во взятой пробе.

6. Для 100 см³ морской воды достаточно 2 см³ насыщенной хлорной воды. Большие количества влияния не оказывали. Хлорная вода должна быть свежеприготовленной. После двухдневного стояния вода уже не пригодна к употреблению.

7. Для 100 см³ морской воды достаточное количество NH_4Cl —5 см³ 1/10 N; большие количества влияния не оказывали.

Практическое определение брома в морской воде по этому методу сводится к следующему.

К точно отмеренному количеству морской воды (100 мл) в делительной воронке с длинной трубкой добавляется 5 мл NH_4Cl 1/10 N, затем 4 капли HCl уд. в. 1.19 и 2 мл насыщенной хлорной воды. После прибавления каждого реактива проба взбалтывается.

Одновременно (параллельно) готовится стандарт: к 95 мл дистиллированной воды прибавляется 5 мл раствора бромистого калия (0.1190 в 100 мл дистиллированной воды, что соответствует содержанию брома 0.0799 в литре); в остальном все делается точно таким же образом, как с пробой морской воды, с той только разницей, что подкисляется не четырьмя каплями HCl , а тремя. Избыточная капля HCl идет на ней-

Таблица 4

Вертикальное распределение брома в Черном море

Ноябрь 1925 г.

Ст. 397

Глубина, м	Cl ‰	Br ‰	Br/Cl·10 ³
0	10.00	0.0279	2.79
100	11.29	0.0323	2.86
500	12.18	0.0350	2.87
2000	12.35	0.0362	2.93

Ноябрь 1926 г.

Ст. 704

Глубина, м	Cl ‰	Br ‰	Br/Cl·10 ³
0	9.98	0.0272	2.73
100	11.23	0.0303	2.70
200	11.83	0.0315	2.66
300	12.07	0.0342	2.84
500	12.20	0.0356	2.92
1 000	12.35	0.0369	2.99
1 500	12.36	0.0367	2.97
2 000	12.35	0.0374	3.03

Август 1932 г.

Ст. 2

Глубина, м	Cl ‰	Br ‰	Br/Cl·10 ³
0	9.82	0.0280	2.85
50	10.19	0.0290	2.84
100	10.61	0.0298	2.80
150	11.35	0.0315	2.77
200	11.72	0.0315	2.69
250	11.83	0.0325	2.74
300	11.83	0.0335	2.82
1000	12.01	0.0344	2.86
1250	12.04	0.0366	3.04

трализацию морской воды, которая в той или иной степени всегда щелочная.

Затем как проба, так и стандарт оставляются стоять на свету не менее двух минут, после чего осторожно переливаются в цилиндры Генера, причем трубка делительной воронки касается дна цилиндра (во избежание потери брома при переливании), и тотчас сравниваются в колориметре Вульфа. Для получения точных результатов высота столба жидкости при сравнении в колориметре при концентрациях брома 20—50 мг в литре должна быть не менее 12—15 см.

При сравнении необходимо постепенным сливанием того или иного раствора из цилиндра сразу достигнуть совпадения окрасок. В противном случае, при многократном переливании, вследствие летучести брома часть его теряется и искажает результаты.

Стандарт готовится новый, одновременно с каждой пробой. Можно несколько упростить работу, заменив натуральный стандартный раствор брома имитированным.

Метод оказался простым и удобным в работе и вместе с тем достаточно чувствительным.

Описанным способом были обработаны пробы воды Черного моря, а именно: три серии проб, взятых на глубоководных станциях, расположенных в центральной части моря, а также пробы, бравшиеся у здания Биологической станции Академии Наук СССР в Севастополе на протяжении нескольких месяцев. Кроме того, для анализов был использован ряд проб воды из Индийского океана, Босфора, Дарданелл и Каспийского моря. Полученные результаты определений приведены в таблицах 4 и 5.

Таблица 5

Сравнительное содержание брома в морской воде разной солености
(по данным М. А. Добржанской)

Место взятия пробы	Год	Гориз.	Cl ‰	Br ‰	Br/Cl ‰
Индийский океан					
$\varphi = 5^{\circ}34'$ $l = 87^{\circ}02'$	1929	0	18.62	0.0591	3.17
Дарданеллы	1934	0	12.97	0.0393	3.03
Босфор	1934	0	10.01	0.0296	2.96
Черное море (у Севастополя) *	1934	0	9.90	0.0280	2.83
Каспийское море, северная часть . .	1934	0	5.33	0.0058	1.10

По сопоставлению полученных данных как между собою, так и с данными других исследователей можно сказать, что постоянство величины отношения брома к хлору (Br/Cl) для морской воды различной солености не наблюдается, а имеется некоторая, более сложная зависимость между количеством этих галогенов. Так, чем выше содержание хлора в природной воде, тем больше величина Br/Cl, и, наоборот, чем хлора меньше, тем резче падает указанная величина. Это особенно резко выступает при

* Проба бралась у здания Севастопольской биологической станции в течение нескольких месяцев. Количество брома оставалось постоянным.

сравнении между собой величины Br/Cl в высокосолёных и опреснённых бассейнах. Как следует из табл. 1, в водах таких осолоненных бассейнов, как Мертвое море (соляные озера), наблюдается как бы накопление брома по сравнению с хлором. Даже в Средиземном море, обладающем только немного более высокой солёностью, чем океан, величина Br/Cl значительно выше таковой для океана. В морях же с пониженной солёностью — Каспийском, Черном и др. или даже в отдельных участках моря, подверженных сильному опреснению, находим значительно пониженное количество брома относительно хлора. Следовательно, содержание брома в природных водах, в частности в морских, не является величиной прямо пропорциональной солёности или содержанию хлора. С увеличением солёности количество брома обгоняет количество хлора, т. е., другими словами, величина Br/Cl для природных растворов не есть величина постоянная, а зависит от характера и величины концентрации солевой массы воды.

Бром в водах морского характера содержится по сравнению с хлористыми солями в весьма незначительных количествах и представлен в виде хорошо растворимых солей щелочных и щелочно-земельных металлов. В случаях сильного осолонения вод, например, в соляных озерах, хлористые соли, достигая насыщения, выпадают, а бромистые остаются в растворе и тем самым обогащают последний бромом относительно хлора. На увеличение Br/Cl в водах самосадочных бассейнов А. П. Виноградов (1944) указывает как на закономерное явление.

В случае же опреснения морских бассейнов, что наблюдается для ряда морей, а также отдельных участков океана, по всей видимости пресная вода, поступающая в них, несёт столь незначительные количества брома по сравнению с количеством хлора, что вызывает здесь неравномерное разбавление бромистых и хлористых солей. Хлористые разбавляются относительно меньше, так как речная вода содержит довольно ощутимые количества хлора, а бромистые — больше. Этим величина Br/Cl сдвигается в сторону ее уменьшения. Уменьшение Br/Cl вследствие обогащения вод исключительно хлористыми солями, очевидно, возможно лишь в отдельных случаях.

В тех же бассейнах, где имеется выпадение только углекислых и сернокислых солей, как в некоторых соляных озерах, несмотря на высокую концентрацию солей, не будет наблюдаться заметного нарушения величины Br/Cl .

Данные, полученные опытным путем Узилино для вод Средиземного моря, дают представление о порядке и количественных соотношениях этого процесса смещения величины Br/Cl .

В опытах Узилино морская вода (Средиземного моря) концентрировалась, и в различных стадиях концентрации им производились количественные определения состава как выпавших солей, так и маточных рассолов. По его данным, первое выпадение бромистых солей (0.07 от исходного количества его) происходит только тогда, когда половина хлористых солей уже выпала. При выпадении же почти нацело хлористых солей ($^{13}/_{15}$ — $^{14}/_{15}$ от их общего количества) брома выпадает меньше половины ($^{2}/_{5}$).

Более затруднительно обосновать понижение содержания брома в опреснённых морских бассейнах, происходящее, как можно предполагать, вследствие неравномерного разбавления хлористых и бромистых солей. Необходимые для этого данные о содержании брома в речных водах почти совершенно отсутствуют. Очевидно лишь то, что количество брома в них весьма мало.

Увод же брома из раствора в виде каких-либо трудно растворимых органических соединений или, что одно и то же, накопление его в морских осадках не наблюдается. Данные А. П. Виноградова (1934) для Черного моря показывают, что количества брома в донном илу и в морской воде одинаковы.

Изложенное выше позволяет сделать вывод, что такая изменчивость отношения брома к хлору с изменением солености может быть рассматриваема как надежный показатель имеющихся процессов опреснения или осолонения данной водной массы. Так, приняв некоторую условную величину Br/Cl как нормальную для океана (как таковую удобнее всего принять величину отношения брома к хлору в воде Атлантического океана для солености 35‰; она, по всей вероятности, будет очень близка к величине 3.4) и найдя величину Br/Cl в данной пробе по степени отклонения ее в ту или иную сторону от «нормальной» величины Br/Cl , можно утверждать, что данная масса воды подвержена в той или иной степени процессам осолонения или опреснения по сравнению с океаном.

Конечно, ряд причин исключительно местного характера может также влиять на изменение величины Br/Cl , например, массовое развитие водорослей, извлекающих из морской воды бром, и т. д. Однако действие таких причин не может значительно изменять общую закономерность режима брома.

Нужно полагать, что колебания величины Br/Cl для вод океана практически заключаются сравнительно в узких пределах, и утвердившееся мнение о постоянстве величины отношения брома к хлору следует отнести за счет относительно большого постоянства общей суммы солей в водах мирового океана.

Рассматривая полученные для Черного моря результаты по вертикальному распределению брома в нем, можно отметить, что вся масса вод Черного моря несет явные признаки сильного влияния пресных вод. При этом степень опреснения, а также характер солевой массы вод по вертикали не совсем однородны. Более всего сказывается опреснение в верхних 200—300 м. Четко выраженное понижение здесь величины Br/Cl с глубиной, несмотря на увеличение абсолютных значений обеих величин, очевидно обуславливается наибольшей динамичностью и своеобразием физико-химических процессов в этой зоне. Ниже 300 м вся масса вод почти однородна. Изменения в количествах брома и хлора здесь столь постепенны и незначительны, что на графике представляют почти прямую линию. Исключение составляют глубинные слои, где отмечается более резкое увеличение Br и Br/Cl . Воды этих слоев по характеру солевого состава более приближаются к океаническим.

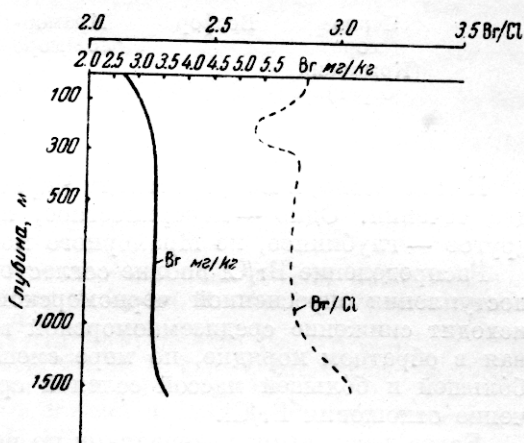
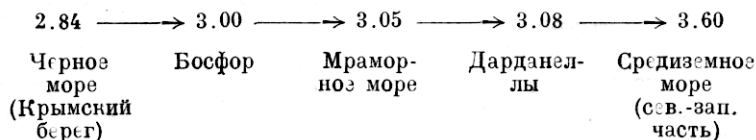


Рис. 1. Схема распределения брома (Br мг/л) и отношения брома к хлору (Br/Cl) в Черном море

Бром в морской воде можно рассматривать как показатель степени опреснения или осолонения данной водной массы. Для иллюстрации этой точки зрения была построена прилагаемая схема² распределения величины Br/Cl на поверхности моря при переходе от Черного моря к Средиземному, хотя и основанная на немногочисленных данных, но тем не менее весьма наглядная.

Схема изменения величины Br/Cl от Черного моря к Средиземному



Как известно, в Босфоре между Черным и Мраморным морями имеются два течения. Одно — поверхностное, из Черного моря в Мраморное, другое — глубинное, из Мраморного моря в Черное.

Распределение Br/Cl вполне согласуется с этим положением. По мере поступления опресненной черноморской воды в Средиземное море происходит снижение средиземноморской величины Br/Cl , или, рассматривая в обратном порядке, по мере смешивания опресненной воды с все большей и большей массой соленой средиземноморской воды, — увеличение отношения Br/Cl .

Более детальными материалами по распределению брома в различных частях Черного моря, в особенности для глубин района Босфор — Дарданеллы и северо-западной части Черного моря, представляющими несомненный интерес, мы не располагаем. Изучение этого вопроса должно стать ближайшей задачей исследования в этом направлении.

Относительно распределения брома в поверхностных слоях сильно подверженных опреснению частей Черного моря заранее можно сказать, что эта величина будет колебаться как в зависимости от района, так, по всей вероятности, и от времени года. Для суждения о роли речных вод в балансе брома особенно необходимо и важно изучение брома в речных водах.

В заключение следует подчеркнуть особенность морской воды, а именно ее способность концентрировать и удерживать бром в растворе. Бром относится к группе так называемых рассеянных элементов, отличающихся отсутствием или редкостью скоплений их химических соединений в природе; его находят преимущественно рассеянным, в виде следов и даже отдельных атомов (В. И. Вернадский, 1934). Вода океана, содержащая в среднем 0.06 г брома на килограмм, является единственным по своей мощности концентратом брома.

В заключение считаю своим долгом выразить глубокую благодарность члену-корреспонденту А. П. Биноградову за ряд ценных указаний, данных им при просмотре статьи.

² Во избежание ложных выводов за счет ошибки анализа, схема построена на основании только наших данных, за исключением западной части Средиземного моря, по которой взяты данные Шелля, весьма близкие к нашим.

ЛИТЕРАТУРА

- Бурксер Е. Солоні озера та лимани України. Всеукраїнськ. Акад. Наук. Тр. Физ.-мат. відділу, 1928, т. VIII, вып. 1. Киев.
- Вернадский В. И. Очерки геохимии. Горгеонефтеиздат. 1934.
- Виноградов А. П. Происхождение иода (и брома) в нефтеносных водах. ДАН СССР, 1934, т. 1. Л.
- Виноградов А. П. О хлор-бромном коэффициенте подземных вод. ДАН СССР, 1944, т. XLIV, № 2.
- Гассгаген Хр. Результаты химического исследования морских, озерных, лиманных вод и грязей Новороссийского края. Одесса, 1852.
- Караогланов З. Химия на Черном море. Тр. на Черном. биохим. ст. Варна. София, 1934.
- Колотов С. О составе соляной массы Черного моря. Журн. Русск. хим. о-ва, 1892, т. 24, вып. 1.
- Лебединцев А. Некоторые данные по химии Каспийского моря. Зап. по гидрогр., 1901, № 23, СПб.
- Chelle L. Les bromures des eaux marines. Bull. de l'Inst. Océanogr., 1913, № 260. Monaco.
- Chelle L. Les bromures des eaux marines. Bull. de l'Inst. Océanogr., 1914, № 281. Monaco.
- Clarke F. The data of geochemistry U. S. geological survey. 1924, Bull. 770. Washington.
- Classen A. Ausgewählte Methoden des Analytischen Chemie. 1903, Bd. 2. Braunschweig.
- Dittmar W. Report of researches into the composition of ocean water. Report of the scientific results of the exploring voyage of H. M. S. Challenger. Physics and Chemistry, 1884, vol. I. London.
- Goebel Fr. Reise in die Steppen des südl. Russland. 1839, Bd. 2. Dcrpat.
- Natterer K. Chem. Untersuchungen Berichte d. Com. f. Erforschung. Oestlichen Mittelmeeres Reiche I, II, III. Wien, 1892, 1893, 1894, 1895.
- Natterer K. Chem. Untersuchungen Berichte d. Com. f. Océanogr. Forschungen in Rothen Meere. Riche VI. Wien, 1898.
- Sverdrup H. U., Johnson M. W., Fleming R. H. The oceans, their physics, chemistry and general biology. New-York, 1942.
- Thompson F., Robinson R. Chemistry of sea. Bull. of the National Research Council, 1939, № 85. Washington.