

ПРОВ 98
АКАДЕМИЯ НАУК
СОЮЗА СОВЕТСКИХ СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ РЕСПУБЛИК

ПРОВ 2010

ТРУДЫ СЕВАСТОПОЛЬСКОЙ БИОЛОГИЧЕСКОЙ СТАНЦИИ

ИМЕНИ А. О. КОВАЛЕВСКОГО

Том VII

Севастопольская
БИОЛОГИЧЕСКАЯ СТАНЦИЯ
БИБЛИОТЕКА
№ 4400



ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА 1949 ЛЕНИНГРАД

М. А. ДОБРЖАНСКАЯ

К ВОПРОСУ О РАСПРЕДЕЛЕНИИ БОРА В МОРЯХ

В последние годы цикл бора привлек внимание многих исследователей. Установлено, что бор концентрируется рядом животных и растительных организмов. Накопление бора организмами ведет к увеличению его в почвах и илах. Морские илы, в зависимости от их характера, содержат бора в 10—100 раз больше, чем морская вода. По данным Гольдшмидта и Петерса (Goldschmidt u. Peters, 1932), наиболее высокой концентрацией бора — порядка $8.54 \times 10^{-2}\%$ — отличаются бурые илы.

Поскольку происхождение нефти связано с органическим веществом, бор является характерным элементом типичной нефтяной воды. По данным Цейтлин (1936), Тагеевой (1934) и др., нефтяные воды содержат значительно больше бора, чем морские, — от 0.5 до 6% (по весу к минеральной части раствора).

Количество бора в морской воде относительно велико и, не считая растворенных в ней газов, занимает в ряду элементов десятое место. Находится он, очевидно, не в свободном состоянии, а в виде легкорастворимых неорганических соединений.

В настоящее время при определении бора в морской воде пользуются объемным методом Фута (Foote, 1932). Борная кислота, как очень слабая, при титровании щелочью остается полностью в свободном состоянии. Прибавление маннита повышает константу диссоциации борной кислоты, после чего она легко оттитровывается с фенолфталеином.

В настоящей работе при определении бора в морях автором за основу был принят метод Фута.

Определение бора велось следующим образом. В первой своей части проба на бор обрабатывалась так же, как и на щелочность, т. е. в 100 мл пробы, в которую предварительно добавлялся избыток соляной кислоты (10 мл $\text{HCl } 1/_{15} N$). Кислота отмеривалась пипеткой Кнудсена, кипятилась 15 минут в колбе Эрленмейера емкостью в 300 мл для полного удаления CO_2 . После охлаждения пробы избыток HCl оттитровывался без доступа воздуха из микробюретки $1/_{15} N \text{ Ba(OH)}_2$ в присутствии двух капель метилроta до слабожелтого окрашивания. После этого тотчас добавлялось 1.5 г маннита и две капли фенолфталеина и дотитровывалось тем же раствором едкого бария до первого появления устойчивого слабозеленого окрашивания. По окончании титрования, для контроля полноты перевода борной кислоты в маннито-борную, добавлялось еще 0.5 г маннита. При исчезновении розовой окраски пробу необходимо дотитровывать. В наших условиях необходимость повторного титрования не возникала.

Титр устанавливался по буре: 10 мл $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 0.1 N в 100 мл дистиллированной воды кипятилось 15 минут. После охлаждения оттитровывалась $1/_{15} \text{Ba(OH)}_2$ в присутствии 1.5 г маннита и двух капель фенолфталеина. Также

добавлялись контрольные 0.5 г. маннита. Так как продажный маннит часто имеет кислую реакцию, то при вычислении бора вводилась поправка на так называемую «бланковую пробу». Для этого 1.5 г маннита растворялось в 100 мл дистиллированной воды и оттитровывалось с фенолфталеином $\frac{1}{15} N$ $Ba(OH)_2$. Полученный отсчет вычитался из отсчета бюретки, полученного при титровании пробы с фенолфталеином. Установка титра $Ba(OH)_2$ и дальнейшие вычисления велись обычным образом.

Титрование необходимо вести в хорошо охлажденной пробе, так как с повышением температуры устойчивость маннито-борной кислоты снижается, что ведет к пониженным результатам. Кроме того, при низких температурах происходит более четкое изменение окраски индикатора. Желательно охлаждать все пробы до одной постоянной температуры. Разность в температуре проб может дать разность в отсчете бюретки.

Недостатком применявшегося нами метода является слишком высокая концентрация $Ba(OH)_2$. Раствор едкого бария не должен быть выше $\frac{1}{100} - \frac{1}{50}$.

Первые указания на присутствие бора в морской воде относятся к 1857 г. (Veatch, 1858—1862). В 1877 г. Дьелафе (Dieulafoy) первый провел количественное определение бора в морской воде. Он нашел, что в воде Средиземного моря количество бора составляет не менее 0.2 г в 1 м³. Ему же принадлежат первые указания на широкое распространение бора в морях.

Более поздние работы Бертрана и Агулона (Bertrand et Agulhon, 1914) дают для Средиземного же моря 9.85 г в 1 м³ элементарного бора. Эта величина хорошо согласуется с более современными данными Гольдшмидта и Петерса (1932) для вод Атлантического океана. Однако это совпадение следует рассматривать как случайное, так как спектральный метод, которым пользовались Гольдшмидт и Петерс, не дает абсолютно точных величин и позволяет говорить лишь об их пределах.

Многие авторы — (Buch, 1933), Igelsrud (1938), Moberg a. Harding (1933), Rakestrow a. Mahncke (1935) и другие, позднейших лет, применявшие более совершенные методы, дают отличную от вышеприведенной величину. За последние 10—15 лет насчитывается не менее 500 определений бора в морской воде (не считая Черного моря), проведенных различными авторами в разных участках мирового океана. Полученные величины относительно мало отличаются между собой и в преобладающем большинстве случаев не выходят за пределы 4.0—5.0 мг элементарного бора в литре воды.

Первые определения бора в Черном море были проведены автором данной работы в 1935 г. на Севастопольской биологической станции АН СССР. В настоящее время имеется более 200 определений, относящихся как к открытой части моря, так и к прибрежной его полосе. Бор определялся по отдельным горизонтам от поверхности до дна (0.50, 100, 150, 200, 300, 500, 1000, 1500 и 2000 м, а в некоторых случаях были дополнительные горизонты — 10, 25, 60, 75, 125, 250 м). Проведены определения бора также в разных пунктах Азовского моря при различной солености (10 проб). Единичные определения бора в Черном море (район Карадага и Евпатории — 3 пробы) проводились также Биогеохимической лабораторией АН СССР в 1937—1938 гг.

Нами также определялся бор в воде Северного Полярного бассейна, для чего был использован материал высокоширотной экспедиции 1935 г. на л/п. «Садко». Всего обработано пять станций (23, 29, 40, 41 и 42).

В современной литературе установлен совершенно определенный взгляд на бор в морской воде как на элемент, весьма устойчивый в своих

величинах и связанный постоянным числовым соотношением с хлором. На это находим указание не только у отдельных авторов (Buch, 1933; Watenberg, 1933 и др.), но и в последних, более обобщающего характера работах (Глебович, 1946; Sverdrup и др., 1942).

Однако этот распространенный в настоящее время взгляд требует некоторых оговорок. При сопоставлении имеющихся данных по распределению бора в морях с различной соленостью (табл. 1) выявляются значительные расхождения как в общем содержании бора, так и в величинах отношения бора к хлору (B/Cl). Даже если отбросить заведомо неверные цифры Дьелафе (Dieulafoy, 1877) и других, то разногласие в величинах в большинстве случаев, при современных, почти однородных методах определения бора в морской воде, больше возможной ошибки анализа.

Колебания в величинах бора в различных морях, как следует из приводимой табл. 2, лишь относительно пропорциональны хлору. В действительности нарастание в обеих величинах не для всех морей строго одинаково. Это четко выступает в водах с резко пониженным содержанием хлора, например в Азовском и Черном морях и некоторых других водоемах. Здесь количество бора относительно хлора превышает таковое в воде открытой части океана. Если принять величину B/Cl , найденную Бухом, — 0.000244 (для хлора — 19‰) как наиболее характерную, то в опресненных морях эта величина значительно превосходит указанную. Очевидно, даже воды открытого океана, в зависимости от их происхождения (северного или южного) имеют тенденцию разниться по величине B/C . Для вод северных, подверженных большему опреснению, величина B/Cl равна 25.0—26.0, в то время как для южных, с несколько повышенной соленостью, эта величина колеблется в пределах 23.0—24.0. Согласно данным Ракистроу и Манке (Rakestrow a. Mahncke, 1933) для различных пунктов побережья Атлантического океана воды северного происхождения имеют величину B/Cl , равную 25.5, южного — 24.0. Эти величины хорошо согласуются с данными, полученными нами для Северного Полярного бассейна (табл. 2), где найденная величина B/Cl равна 25.0—26.0.

В Черном море, в связи с значительными колебаниями солености в отдельных районах, более четко выступают и изменения в величинах B/Cl . В северо-западном районе, где соленость значительно ниже, чем в остальной части моря, величина отношения бора к хлору в отдельных случаях достигает 29.0. В поверхностных слоях открытой глубокой части моря эта величина ниже 27.0. В Азовском море непостоянство величины B/Cl является еще резче (табл. 4). В Каспийском и Аральском морях, по данным Н. В. Тагеевой и др. (1934), Глебович (1946) и в единичных наших определениях содержание бора особенно высокое и отношение бора к хлору достигает 66.0 (табл. 3).

Следует отметить, что высокое содержание бора в Каспийском море связано, очевидно, не только с обильным и постоянным поступлением сюда пресных вод, но и с наличием нефтяных вод, в которых содержание бора, как указывалось, весьма велико.

Глебович (1946) в своих выводах также указывает на значительные колебания бора в морях с различной соленостью — от 0.23×10^{-4} до $9.32 \times 10^{-4}\%$, т. е. более чем в десять раз. В то же время колебания в величине хлора в Каспийском и Аральском морях гораздо меньшие.

Что же касается вертикального распределения бора, то в Черном море находим лишнее подтверждение зависимости величины B/Cl от местных условий. Вертикальное распределение бора в Черном море резко отличается от такового в океане. Если для океана наблюдается либо полная однородность (отклонения в пределах точности анализа), как в наших данных для

Таблица 1

Содержание бора в морях с различной соленостью (поверхность)

Cl, ‰	B, мг/л	B/Cl	Автор
Тихий океан			
—	4.32	—	Igelsrud, 1938
—	4.76	—	»
—	4.71	—	Moberg a. Harding, 1933
Атлантический океан			
—	5.07	25.5	Rakestrov u. Mahneke, 1935
—	4.31	24.1	» » »
—	5.06	—	Wattenberg, 1933
—	4.90	—	» »
Японское море			
19.38	4.01	20.7	Н. В. Тагеева и др. (1934)
—	4.41	—	Т. А. Глебович (1946)
Гренландское море			
19.17	5.08	26.5	М. А. Добржанская
19.20	5.01	26.1	»
Баренцово море			
17.30	4.08	23.5	Т. А. Глебович (1946)
17.30	4.11	23.7	»
17.70	3.94	22.2	Н. В. Тагеева и др. (1934)
18.27	4.81	26.3	М. А. Добржанская
17.05	4.54	26.7	»
Черное море			
10.09	2.57	25.5	М. А. Добржанская
2.60	0.74	28.5	»
10.10	2.43	24.0	Т. А. Глебович
—	2.23	22.0 ¹	»
Азовское море			
9.41	2.53	27.4	М. А. Добржанская
4.22	1.86	44.0	»
5.87	1.50	25.5	Т. А. Глебович (1946)
Каспийское море			
5.24	3.47	66.2	Т. А. Глебович (1946)
5.30	3.32	62.6	М. А. Добржанская
—	3.4	64	С. В. Бруевич (1937)
Аральское море			
3.47	2.10	50.5	Т. А. Глебович (1946)

¹ К сожалению, авторы не приводят данных по хлору, но на основании наиболее вероятной солености для этого района для приводимых авторами величин бора B/Cl будет здесь около 22.0.

Таблица 2

Вертикальное распределение бора в морях

Атлантический океан			Гренландское море				Черное море								Средние (из 6 станций)*			
39°27'—58°38' Rakestrow a. Mahncke			л/п. «Садко», 1935, ст. 23				г/с. «Гидрограф», 1935, ст. 152				Северо-западный район							
Глубина, м	В, мг/л	В/Cl	Глубина, м	В, мг/л	Cl, ‰	В/Cl	Глубина, м	В, мг/л	C, ‰	В/Cl	Глубина, м	В, мг/л	Cl, ‰	В/Cl	Глубина, м	В, мг/л	Cl, ‰	В/Cl
0	5.07	25.4	0	5.08	19.17	25.5	0	2.64	10.08	26.2	г/с. «Гидрограф» 1936, станция 10				0	2.68	10.06	26.6
50	5.01	24.3	50	5.01	19.35	25.8	25	2.71	10.08	26.9	0 2.50 9.29 26.9				25	2.64	10.04	26.3
175	4.76	23.6	100	5.01	19.35	25.8	50	2.71	10.08	26.9	10 2.71 9.88 27.4				50	2.69	10.16	26.5
365	4.72	23.4	150	5.01	19.35	25.8	100	3.11	11.00	28.3	40 2.57 9.95 25.8				75	2.79	10.53	26.5
550	4.61	22.9	200	4.94	19.33	25.6	200	3.32	11.76	28.2	Станция 15				100	3.00	11.07	27.2
1550	4.48	23.2	250	4.94	19.32	25.6	225	3.39	11.83	28.6	0 2.44 9.40 26.0				125	3.08	11.15	27.6
2000	4.66	24.1	300	4.94	19.32	25.6	300	3.52	12.00	28.8	10 2.57 9.69 26.5				150	3.18	11.47	27.7
3500	4.47	23.1	400	4.94	19.32	25.6	500	3.53	12.14	29.0	18 2.84 9.86 28.8				200	3.26	11.57	28.2
			500	4.94	19.32	25.6	1000	3.55	12.24	29.0	Станция 210				225	3.31	11.82	28.0
			750	4.94	19.32	25.6	1250	3.55	12.25	29.0	0 0.74 2.60 28.5				300	3.40	11.95	28.5
			1500	4.94	19.33	25.6	1500	3.72	12.26	30.3	5 2.23 8.60 25.9				500	3.61	12.08	29.6
			2000	4.94	19.33	25.6	1650	3.99	12.29	32.4	8 2.57 9.07 28.3				750	3.52	12.25	28.7
											э/с. «Вал», 1940				1000	3.61	12.23	29.5
											Станция 41				1500	3.65	12.31	29.7
											0 2.37 8.06 29.4				Прил. 3.66 12.29 30.0			
											15 2.58 9.55 27.0							

* «Гидрограф», 1935, ст. 151, 152, 143, 269, 40, 39.

Таблица 3

Распределение бора в Каспийском море (поверхность)

Cl, ‰	В, мг/л	В/Cl	Автор
5.30	3.32	62.6	М. А. Добержанская
—	3.4	64	С. В. Бруевич
6.85	1.57	22.9	Н. В. Тагеева и др.
5.24	3.47	66.2	Т. А. Глебович
5.36	3.39	63.2	»
5.56	3.21	62.0	»
5.20	2.86	55.0	»

Северного Полярного бассейна, либо даже некоторое уменьшение бора с глубиной по данным Ракистроу и Манке, то для Черного моря характерно неуклонное увеличение с глубиной абсолютных и относительных количеств бора (табл. 2). Заметное накопление бора отмечается уже с глубины 150—200 м, где В/Cl составляет в среднем около 28.0, а на глубинах 1500—2000 м (в зависимости от общей глубины места) величина В/Cl достигает 30.0.

Такое распределение бора в Черном море по глубинам, повидимому, находится в тесной связи с чрезвычайно затрудненным вертикальным

Таблица 4

Распределение бора в Азовском море (поверхность)

Cl, ‰	B, мг/л	B/Cl	Автор
9.41	2.58	27.4	М. А. Добржанская
8.63	2.58	29.8	»
6.17	1.94	31.4	»
5.20	1.65	31.7	»
4.34	1.72	35.5	»
4.22	1.36	44.0	»
5.87	1.50	25.5	Т. А. Глебович

обменом вод и отсутствием, начиная с некоторых глубин (примерно с 150—200 м), потребления бора, что и ведет к накоплению его в глубинных слоях. Возможен также частичный переход бора из грунта в раствор. Последним, очевидно, объясняется относительно резкое увеличение бора на горизонтах вблизи дна вне зависимости от общей глубины.

Несколько отличается вертикальное распределение бора в северо-западном районе. Непосредственно в тех участках его, где имеется сильное опреснение поверхностных слоев, наблюдались случаи более высокой величины B/Cl на поверхности, чем на нижележащих горизонтах (табл. 2).

На основании изложенных данных нам кажется более вероятным допустить, что как абсолютные, так и относительные количества бора не столь постоянны и однородны и зависят от ряда условий, в первую очередь — от континентального стока. Для некоторых морей характерно увеличение количества бора с уменьшением хлора.

Очевидно, в водах мирового океана возможны отклонения в величинах B/Cl, и тем значительнее, чем больше данный участок подвержен влиянию местных условий. В таких водоемах, как Азовское, Каспийское, Черное моря и др., величина B/Cl со всей очевидностью связана с материковым стоком. Так, в северо-западной части Черного моря и в Азовском море, в участках, наименее устойчивых по своим химическим константам, из-за обильного притока пресных вод величина B/Cl не только заметно разнится от таковой океана, но и не является постоянной для данного пункта.

Неизменное количественное соотношение между бором и хлором отнюдь не распространяется на все моря; оно характерно главным образом для океана, где те или иные местные особенности элиминируются огромной массой воды, находящейся в постоянном обмене. В отдельных континентальных морях могут преобладать местные процессы.

В водоемах с затрудненным горизонтальным и вертикальным обменом (как Черное море) или вовсе лишенных связи с океаном (Каспийское) и в то же время подверженных значительному опреснению, наблюдается накопление бора относительно хлора, т. е. увеличение величины B/Cl. Такое накопление бора здесь обуславливается большим поступлением бора с речными водами как в растворенном виде, так, возможно, и во взвешенном состоянии (с частицами). В реках B/Cl значительно больше, чем в морской воде. По данным Биогеохимической лаборатории АН СССР за 1934 г., содержание бора в речных водах колеблется в пределах от 2×10^{-4} до $3.12 \times 10^{-6} \%$ (к минеральной части).

Обогащение рек бором, очевидно, в основном происходит за счет выщелачивания пород, по которым они протекают, главным образом осадочных.

В последних содержание бора достигает $2.32 \times 10^{-2} \%$ — почти в 100 раз больше, чем в морской воде.

Повидимому, мощным источником бора в морской воде, кроме вулканических и поствулканических процессов, является материковый сток, влияние которого в обычных условиях компенсируется, с одной стороны, обменом вод, с другой — биологическими процессами. Извлечение организмами бора из окружающей среды и концентрация его в них ведет к накоплению бора в илах и в то же время устанавливает некоторое динамическое равновесие его в море. Нарушение одного из условий вызывает отклонения в обеих величинах — в абсолютных количествах бора и в величине отношения бора к хлору.

Присутствие большого количества бора в морской воде, в свою очередь, оказывает влияние на физико-химические условия моря, главным образом на систему равновесия угольной кислоты. На величине щелочного резерва как такового те или иные количества бора не отражаются.

ЛИТЕРАТУРА

- Бруевич С. В. Гидрохимия среднего и южного Каспия. 1937.
 Глебович Т. А. Бор в море. Тр. Биогеохим. лабор. АН СССР, 1946, т. 8.
 Тареева Н. В., Цейтлин С. Г. и Морозова А. И. О содержании бора в природных водах. ДАН СССР, 1934, т. 3, № 5.
 Цейтлин С. Г. Содержание бора в нефтяных водах. ДАН СССР, 1936, т. 1, № 3.
 Bertrand G. et Agulhon. Bull. Soc. Chim. de France, 4-e sér., 1914, v. 15.
 Buch K. Über d. Börsäuregehalt im Meerwasser. Rap. et Proc. Verb. Cons. perm., 1933, v. 80.
 Dieulaufait L. Ann. Chim. Phys., 5-e sér., 1877, v. 12.
 Foote F. Anal. Ed. Ind. Eng. Chem., 1932, v. 41, 39.
 Goldschmidt V. M. u. Peters Cl. Zur Geochemie des Bors. Nachr. Ges. Wiss. zu Göttingen, 1932.
 Igelsrud I., Thomas G., Trompson, a. B. M. G. Zwicker. The boron content of sea water a. of marine organisms. Amer. Journ. Sci., 1938, v. 35.
 Moberg E. G. a. Harding M. W. The boron content of sea water. Science, 1933, v. 77, № 2004.
 Rakestraw N. W. a. Mahncke H. E. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 1935, v. 7.
 Sverdrup H. U., Johnson M. W. and Fleming R. H. The oceans, their physics, chemistry a general biology, New-York, 1942.
 Veatch J. A. Proceedings of the California Academy of Natural Sciences, 1858—1862, v. 2, № 7-8.
 Wattenberg H. Wissenschaftliche Ergebnisse d. Deutschen Atlantischen Expedition a. «Meteor», 1933, Bd. 8.