

ПРОБЛЕМЫ

ПРОВ 2010

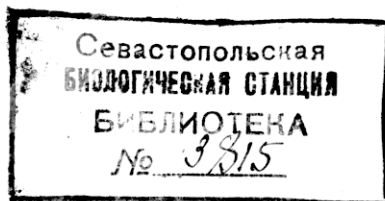
АКАДЕМИЯ НАУК
СОЮЗА СОВЕТСКИХ СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ РЕСПУБЛИК

ТРУДЫ СЕВАСТОПОЛЬСКОЙ БИОЛОГИЧЕСКОЙ СТАНЦИИ

ИМЕНИ А. О. КОВАЛЕВСКОГО

Том VI

1872 — 1947



ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА 1948 ЛЕНИНГРАД

М. А. ДОБРЖАНСКАЯ

О РАСПРЕДЕЛЕНИИ КРЕМНИЯ В ЧЕРНОМ МОРЕ

Кремний относится к числу органогенных элементов и после кальция более всего концентрируется различными организмами, в первую очередь диатомовыми водорослями. Некоторые из них, как *Chaetoceras*, *Rhizosolenia*, содержат кремния более 10% живого веса (Вернадский, 1940). Такого же порядка количество кремния находим и у ряда *Silicoflagellatae* (*Dictyochea* и др.); у некоторых кремневых губок количество кремния достигает 30%.

При столь высокой концентрации кремния организмами (в среднем живое вещество содержит кремния в тысячу раз больше, чем морская вода) огромные количества его постоянно извлекаются из окружающей среды. Часть кремния совершенно уходит из цикла в виде постоянной составной части грунта, часть вновь возвращается в круговорот, преимущественно за счет растворения в толще воды кремнийсодержащих остатков отмерших организмов.

Однако колебания в концентрации кремния в морях нельзя объяснить исключительно одними биохимическими процессами. Мощным источником кремния в морской воде является также материковый сток, воды которого содержат кремния во много раз больше, чем морская вода. Содержание кремния в речной воде приблизительно в 10 раз больше, чем в морской (Clarke, 1924), относительно же хлора — в два раза ($Si/Cl = 2.0$), в то время как для океана отношение кремния к хлору составляет, примерно, 0.002—0.003. В участках мирового океана, подверженных сильному опреснению, содержание кремния, а особенно величина отношения кремния к хлору (Si/Cl) или, что более принято, к общей сумме солей (Si/S^0_{00}), в значительной мере будет зависеть от режима рек. Кроме того, количество кремния частично пополняется за счет глинистых частиц, приносимых с суши ветром либо вымываемых непосредственно морскими волнами у берегов. Следовательно, на концентрации кремния до некоторой степени отражается характер пород, слагающих берега, а также отношение длины береговой линии к площади бассейна.

Цикл кремния в различных морях довольно хорошо изучен. Для Черного моря материалы по кремнию накапливались в течение ряда лет, но только для верхних 200—250 м. Данные по кремнию для всей толщи воды Черного моря от поверхности до дна получены лишь во время глубоководной экспедиции Морской обсерватории Черноморского флота и Севастопольской биологической станции АН СССР в восточную часть Черного моря в сентябре 1946 г. Материалы по кремнию в верхних слоях охватывают почти годовой цикл кремния в районах крымского и кавказского побережий. У крымских берегов наблюдения проводились на восьми

станциях ежемесячных 50-мильных разрезов от Ялты в море в июне, августе, ноябре, декабре 1940 г. и в марте, мае, июне, августе 1941 г. Аналогичные разрезы проводились у кавказских берегов от Туапсе (март—апрель 1941 г.).¹

Глубинное распределение кремния освещено работами указанной глубоководной экспедиции. Кремний определялся на девяти станциях по разрезу Ялта — Батуми, причем на пяти из них до глубины 2000 м и на четырех — до 300 м. Кроме того, имеются данные по распределению кремния в северо-западном районе Черного моря (август 1940 г.) и в Севастопольской бухте.

Определение кремния велось по методу Дизнера — Ванденбульке. Основным стандартом служила навеска пикриновой кислоты 26.8 мг (растворенной в литре дистиллированной воды), которая соответствует, согласно Бруевичу и Блинову (1937), 25 мг Si, а 1 мл основного раствора, разведенного до 100 мл дистиллированной водой, соответствует 250 мг Si/м³. Для верхних слоев до 200—300 м в качестве стандарта бралось 3 мл основного раствора и 97 мл дистиллированной воды. Для более глубоких слоев количество основного стандарта увеличивалось до 4—5 мл. Проба забиралась в склянки, бывшие несколько лет в употреблении с морской водой. Тотчас после взятия проба фиксировалась четырьмя каплями 50% H₂SO₄. Колориметрирование проводилось через несколько часов после взятия пробы. Пробы, содержащие большие количества сероводорода (с глубины 300 м и более), колориметрировались на другой день. Сероводород окислялся кислородом воздуха. Сравнение окрасок производилось в цилиндрах Генера. Результаты выражены в миллиграммах элементарного Si на литр воды. Выражение результатов в миллиграмм-атомах, как это принято в последнее время за границей, не совсем удобно, так как характеризует число атомов, а не абсолютные весовые количества элемента, как это принято в аналитической химии. Это обстоятельство затрудняет сравнение с данными, полученными ранее и выраженными, в преобладающем большинстве случаев, в весовых единицах. При вычислении Si поправка на соленость не вводилась.

При сравнении величин кремния, полученных различными авторами, следует соблюдать некоторую осторожность, так как этот метод не дает вполне идентичных результатов. Так, А. Торки и Д. Бенхем (Tourky a. Bangham, 1936) установили, что интенсивность окраски при реакции с молибдатом не соответствует нарастанию количества коллоидного Si. В то же время для морской воды до сих пор не вполне точно установлены формы нахождения Si, а тем более соотношение истинно растворенного Si к коллоидной его форме. Возможно, что в морской воде постоянная зависимость между этими формами отсутствует и что выходящие иногда из ряда наблюдений величины Si обязаны преобладанием какой-либо одной из этих форм. В некоторых отдельных случаях метод Дизнера — Ванденбульке, при совершенно однообразных условиях, дает весьма отличающиеся величины. Это наблюдалось нами при проведении опытов по выщелачиванию кремния из стекла склянок, когда одна и та же проба, взятая в одну и ту же склянку, при равных прочих условиях давала вдруг значительно выходящую из ряда величину.

¹ Регулярными наблюдениями над кремнием был охвачен значительно больший период (с 1939 г.), а также и район (Феодосия, Новороссийск, Поты, Батуми). Во время Отечественной войны большая часть материалов погибла. Автор позволяет себе делать более широкие обобщения, полагаясь на свою память, так как материалы были собраны в основном им самим.

Содержание кремния в поверхностных слоях Черного моря характеризуется довольно высокими и относительно постоянными величинами. Столь больших расхождений, как это отмечено для некоторых других морей, в Черном море не установлено. По наблюдениям Аткинса (см. Sverdrup и др.) за период с 1922 по 1929 г., количество Si на поверхности у Плимута колебалось от 0.94 до 0.002 мг/л; в проливе Георгия, по данным Люкаса (см. Sverdrup и др.) за 1929 г., от 2.93 до 0.29, и др. Для поверхностных вод Каспийского моря крайние величины Si лежат в пределах от 0.09 до 0.15 мг/л, при средней 0.30 мг/л (Бруевич, 1937).

В Черном море, в различных участках его, количество кремния на поверхности обычно не выходит за пределы 0.9—1.3 мг/л. В узкой, до 1 мили, прибрежной полосе оно почти всегда несколько больше (до 1.3 мг/л), чем в районах, расположенных мористее. Здесь, очевидно, на содержании кремния больше сказывается влияние берега. В этой полосе обычно отмечается и наименьшая прозрачность воды. В тех районах моря, где поблизости расположены небольшие реки, воды которых в основной своей массе проходят поодаль от берега (Сухуми, Поты, Батуми), количество кремния по ходу пресных вод может быть даже несколько больше, чем в прибрежной полосе. Общего порядка количество кремния найдено и в районах, подверженных сильному опреснению, как северо-западная часть Черного моря. Однако необходимо оговорить, что наблюдения здесь относятся только к августу, т. е. ко времени года, когда влияние берегового стока наименьшее и соленость не ниже 14‰. Возможно, что в период наибольшего опреснения: в мае — первой половине июня, при соленостях значительно более низких (до 5—3‰), вблизи выхода вод Днепровского лимана, а также у устья Дуная следует ждать более высоких величин Si.

Несмотря на относительную однородность абсолютного содержания кремния по всему морю, влияние пресных вод весьма сказывается на величине отношения кремния к солености ($Si/S^0_{\text{‰}}$). Если для солености 17.5—18.3‰ (наиболее характерные солености для поверхностного слоя Черного моря) это отношение колеблется в пределах 0.05—0.06, то для солености 14‰ оно уже возрастает до 0.09. Очевидно, биологические процессы не могут полностью нивелировать влияние пресных вод.

Строгой закономерности в распределении кремния в поверхностном слое Черного моря не установлено. Оно более беспорядочно, чем распределение ряда других показателей. Возможно, что ряд налагающихся друг на друга процессов несколько ступеневывает и затрудняет установление четкой зависимости в распределении его. Также возможны некоторые отклонения за счет ошибки анализа. Однако влияние пресных вод в распределении кремния всегда сохраняет свое основное значение и выражается в увеличении $Si/S^0_{\text{‰}}$. В этом отношении величина $Si/S^0_{\text{‰}}$ служит хорошим показателем опреснения.

Вертикальное распределение кремния в Черном море отличается неизменным нарастанием кремния с глубиной. Количество его на глубине 2000 м составляет около 6.0—7.0 мг/л. Исключение составляет слой 10—25 м, где в большинстве случаев кремния меньше на 0.1—0.2 мг, чем на поверхности. Уменьшение Si в этом слое, очевидно, связано с наибольшей интенсивностью развития здесь диатомовых водорослей. По наблюдениям Н. В. Морозовой-Водяницкой (1940), максимум количества диатомовых в открытом море сосредоточен преимущественно в этих слоях.

Накопление кремния с глубиной следует отнести за счет большего поступления его, по сравнению с расходом, как с материковыми водами, так и вследствие растворения медленно опускающихся остатков отмер-

Таблица 1

Распределение кремния (Si) и величины отношения кремния к солености (Si/S⁰/_∞) по глубинам в Черном море

Ст. 2. 11/IX 1946 г.				Ст. 3. 11/IX 1946 г.				Ст. 4. 11/IX 1946 г.				Ст. 5. 12/IX 1946 г.				Севастопольская бухта Ст. 23. 2/III 1941 г.			
Глубина, м	Si, мг/л	S ‰	Si/S ‰	Глубина, м	Si, мг/л	S ‰	Si/S ‰	Глубина, м	Si, мг/л	S ‰	Si/S ‰	Глубина, м	Si, мг/л	S ‰	Si/S ‰	Глубина, м	Si, мг/л	S ‰	Si/S ‰
0	1.32	18.45	0.072	0	0.97	18.44	0.053	0	—	—	—	0	1.12	17.92	0.062	Ст. 23			
10	1.03	18.44	0.056	10	0.97	18.44	0.053	10	0.89	18.02	0.049	10	0.93	17.92	0.055	0	1.27	14.25	0.089
25	0.89	18.42	0.048	25	1.60	—	—	25	0.96	18.19	0.053	25	0.88	18.06	0.049	7	0.98	17.86	0.055
50	1.07	19.27	0.055	50	1.83	19.43	0.094	50	1.23	18.35	0.067	50	0.83	18.15	0.046	9	0.94	17.94	0.052
75	1.25	20.24	0.056	75	1.97	19.98	0.099	75	1.42	19.24	0.074	100	1.25	18.73	0.067	Ст. 30			
100	1.29	20.70	0.062	125	2.34	20.91	0.112	100	1.60	20.14	0.079	150	1.36	20.26	0.067	0	1.25	14.62	0.086
125	1.97	20.99	0.094	150	2.50	21.15	0.118	150	1.74	20.68	0.084	200	1.70	21.00	0.081	3	1.44	17.64	0.081
150	2.08	21.21	0.098	175	2.78	21.31	0.130	200	1.88	21.31	0.088	225	1.83	21.27	0.086	7	1.16	17.86	0.065
200	2.42	21.53	0.112	200	2.88	21.44	0.134	225	2.34	21.44	0.109	250	3.03	21.38	0.142	—	—	—	—
250	2.70	21.65	0.125	250	2.97	21.62	0.137	250	2.59	21.55	0.120	500	4.00	21.97	0.182	—	—	—	—
300	2.86	21.65	0.132	300	3.79	21.76	0.174	300	3.26	21.62	0.151	1000	4.34	22.21	0.195	—	—	—	—
500	3.57	22.00	0.162	750	3.95	22.23	0.178	500	3.85	21.92	0.176	2000	6.67	22.27	0.300	—	—	—	—
1000	4.54	22.25	0.204	1000	4.54	22.27	0.204	750	4.00	22.14	0.181	—	—	—	—	—	—	—	—
1250	4.76	22.27	0.214	1250	4.69	22.28	0.210	1000	4.54	22.25	0.204	—	—	—	—	—	—	—	—
1500	5.00	—	—	1500	5.00	22.30	0.224	1250	5.00	22.29	0.224	—	—	—	—	—	—	—	—
1750	5.56	22.34	0.249	2000	5.56	22.32	0.249	1500	5.26	22.29	0.236	—	—	—	—	—	—	—	—
2000	5.89	22.32	0.264	—	—	—	—	1750	5.55	22.29	0.240	—	—	—	—	—	—	—	—
2160	6.67	22.32	0.299	—	—	—	—	2000	7.69	22.29	0.345	—	—	—	—	—	—	—	—

(придонная)

ших организмов и накопления их в придонном слое. Е. Кинг и В. Дэвидсон (King a. Davidson) (1933) установили, что полное растворение организмов происходит через пять месяцев. В придонных слоях возможен также переход кремния в раствор из грунта. Возвращение кремния с глубин вновь в цикл хотя и происходит в Черном море согласно новой концепции В. А. Водяницкого (1948), но этот процесс, очевидно, идет значительно медленнее по сравнению с процессами накопления Si.

Увеличение кремния с глубиной и накопление его в придонном слое отмечается и в мелководных районах, а также и в отдельных бухтах (Севастопольская бухта).

Накопление кремния на глубинах более отчетливо выступает в возрастании величины $Si/S^0_{\text{‰}}$ (табл. 1). Хотя Черное море характеризуется

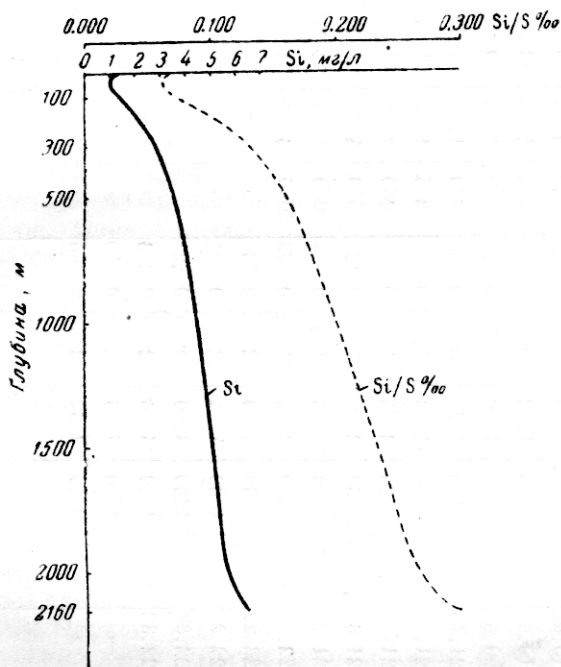


Рис. 2. Схема распределения кремния (Si) и величины отношения кремния к солености ($Si/S^0_{\text{‰}}$) по глубинам в Черном море

также повышением солености с глубиной, но увеличение кремния значительно опережает последнее, и отношение Si к $S^0_{\text{‰}}$ на глубине 2000 м достигает 0.30, т. е. количество кремния относительно общей суммы солей поверхностного слоя возрастает здесь, примерно, в 5—6 раз (рис. 1).

В этом отношении мелководные опресненные районы противостоят более глубоким участкам моря. В мелководных, с общей глубиной до 30—40 м, опресненных участках количество кремния с глубиной также увеличивается, но величина $Si/S^0_{\text{‰}}$ вследствие имеющегося здесь еще более резкого возрастания солености, в придонном слое часто меньше, чем в поверхностном.

Четкого сезонного хода кремния в Черном море нам установить не удалось. И в этом отношении режим его отличается от режима фосфора и азота. В то время как последние весной достигают минимума (аналитического нуля) и могут служить лимитирующим началом развития планктона, количество кремния всегда избыточно. Недостаток кремния в растворе, очевидно, также не всегда может служить препятствием для развития диатомовых, так как источником кремния для них, возможно, является не только кремний, растворенный в морской воде, но также содержащийся в твердых частицах. Еще И. Меррей и Р. Ирвин (Murray a. Irvine, 1891) во время экспедиции «Челленджера» высказывали предположение об использовании диатомовыми водорослями кремния из мельчайшей мути, взвешенной в океане. Это предположение подтвердилось

лабораторными наблюдениями названных авторов. В дальнейшем работами других авторов и в последнее время А. П. Виноградовым (1932) эта способность расщеплять каолиновое ядро была доказана для ряда родов и видов диатомовых.

Возможно, что недостаток растворенного кремния, по сравнению с продуктивностью планктона в Английском канале, о чем упоминает Свердруп (Т. Sverdrup, 1942), компенсируется непосредственным разложением диатомовыми водорослями взвешенных глинистых частиц. Продуктивность планктона в Английском канале была вычислена на основании разности между зимним максимумом и летним минимумом в $\text{PO}_4 - \text{P}$, $\text{NO}_3 - \text{N}$ и $\text{SiO}_2 - \text{Si}$. Найдено, что, примерно, $\frac{1}{15}$ от общего количества Si из SiO_2 получена планктоном из других источников. Купер (Cooper), как цитирует Свердруп (1942), высказал предположение, что эта нехватка кремния восполняется скоростью прохождения им своего цикла.

Следует отметить, что наблюдаемое в Английском канале уменьшение кремния и на больших глубинах является частным случаем и возможно лишь в отдельных участках мирового океана как следствие создавшихся здесь, очевидно, особых условий. Для океана в целом характерны увеличение кремния с глубиной и накопление его в придонных слоях (очевидно, и в грунте). Исключения составляют верхние слои, где часть кремния уводится организмами. Согласно В. И. Вернадскому, кремний относится к числу элементов, которыми обогащаются воды мирового океана.

ЛИТЕРАТУРА

- Бруевич С. В. Методика химической океанографии. ЦУГМС СССР, М., 1933.
 Бруевич С. В. Гидрохимия среднего и южного Каспия. Акад. Наук СССР. Л., 1937.
 Вернадский В. И. Очерки геохимии. Горгеонефтеиздат, 1934.
 Вернадский В. И. Биологические очерки. Акад. Наук СССР. М.—Л., 1940.
 Виноградов А. П. Геохимия живого вещества. Акад. Наук СССР. Л., 1932.
 Водяницкий В. А. Основы водообмена и истории формирования солености в Черном море. Тр. Севаст. биол. ст. АН СССР, 1948, т. VI.
 Морозова-Водяницкая Н. В. Некоторые результаты количественных исследований фитопланктона в Черном море. Тр. Новоросс. биол. ст., 1940, т. II, вып. 3. Новороссийск.
 Clarke F. W. Data of Geochemistry. Washington, 1924.
 King E. I. and Davidson Viola. The biochemistry of silica acid. IV. Relation of silica to the growth of phytoplankton. Biochem. Journ., 1933, vol. 27.
 Murray J. and Irvine R. Proc. R. Soc., 1891, vol. 18, p. 245. Edinburgh.
 Thompson T. G. and Robinson R. J. Chemistry of the Sea. Bull. Nat. Res. Council, 1932, 85.
 Tourky A. B. and Bangham D. H. Colloidal silica in natural waters and the «silicemolybdate» colour test. Nature, 1936, vol. 138, p. 587—588.
 Sverdrup H. U., Johnson M. W. and Fleming R. H. The oceans, their physics, chemistry and general biology. New-York, 1942.