

Весной с пробуждением жизнедеятельности содержание нитратов вверху уменьшается и летом в период интенсивного развития планктона они совсем исчезают.

Только иногда в зоне плотностного скачка концентрация нитритов увеличивается в связи с накоплением здесь опускающихся органических остатков. Осенью содержание нитритов повышается и распределение их по вертикали становится сравнительно равномерным.

Содержание нитритов в Среднем и Южном Каспии по данным экспедиционных исследований за 1933-34 гг. (Бруевич, 1937) не превышало 1 мкг/л; наибольшие количества отмечены зимой в деятельном слое (до 100 м). На разрезах о. Чечень — п-ов Мангышлак нитриты составляли 0,1—0,4 мг/м³, о. Жилой — маяк Куули — от следов до 0,1 мг/м³ и о. Куринский Камень — о. Огурчинский — от следов до 0,9 мг/м³. Ниже 100 м нитриты не обнаружены. Летом в Среднем Каспии нитриты отсутствовали за исключением Апшеронского района, где их содержание составляло 0,3—0,7 мг/м³. В Южном Каспии, в слое 50—100 м, наблюдалось 1,3—0,5 мг/м³ нитритов. Здесь, по Бруевичу, находится нитритная подзона, где скапливаются органические остатки и происходит их разрушение. Распределение нитритов в толще воды Среднего и Южного Каспия показывает их уменьшение по вертикали.

Содержание нитритов, по материалам наблюдений в 1960—1962 гг., уменьшилось по сравнению с 1934 г. — оно не достигает 1 мкгN/л. Зимой, когда жизнь в Среднем Каспии затухает, а в Южном ослабевает, и биогенные элементы, как правило, не потребляются, заметны только следы нитритов. Даже количества их, выраженные долями мкгN/л, встречаются очень редко, в феврале 1962 г. в западной части Апшеронского порога отмечено 0,6—0,7 мкгN/л. Все летние съемки показали отсутствие нитритов в открытой части моря. Иногда нитриты обнаруживаются в мелководных прибрежных участках на западе против устьев рек в связи с выносом органического вещества.

Таким образом, нитриты, как и другие рассмотренные выше биогенные вещества, за последние годы уменьшились.

Глава VI

ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО

В природных водах постоянно содержится в растворенной и взвешенной форме органическое вещество. Это комплекс разнообразных и сложных органических соединений, присутствие которых, как отмечает Скопинцев (1950), обуславливает появление новых физико-химических свойств воды. Количество и качественный состав органического вещества определяется протекающими в воде гидробиологическими, биохимическими, физико-хи-

мическими процессами. Существует генетическая взаимосвязь между органическим веществом и растворенными в воде биогенными компонентами. Поэтому гидрохимическая характеристика может быть полной только, если она освещает минеральные и органические составные части воды.

Первая в нашей стране обобщающая монография, посвященная изучению органического вещества в природных водах, написана Скопинцевым (1950). В ней приведены результаты исследований самого Скопинцева и наиболее надежные литературные данные. Предварительно критически рассмотрены и методы определения органического вещества.

До последних лет о содержании органического вещества в морских водах судили по величине окисляемости, выраженной количественно в миллиграммах кислорода, затраченного на окисление органического вещества. Этот метод в разных условиях среды (нейтральной, щелочной, кислой) дает различные показания и в практике морских исследований не является перспективным.

Расчет содержания органического вещества по данным окисляемости дан в работе Скопинцева (1950). Соотношение между кислородом перманганатной окисляемости в кислой среде и органическим углеродом составляет в среднем 1,0. Величины щелочной и кислой перманганатной окисляемости мало различаются, а значение нейтральной окисляемости составляет 50% щелочной. Так как органический углерод составляет около 50% общей массы органического вещества, то содержание органического вещества можно считать равным удвоенной величине окисляемости ($\text{мг O}_2/\text{л}$).

Интересны пересчеты, сделанные Скопинцевым, щелочной окисляемости на органический углерод и органическое вещество для вод океанов и морей (табл. 131).

Скопинцев из этих данных делает вывод, что наименьшее количество органического вещества содержится в воде океанов и в морях с хорошим обменом с океаном. Больше органического вещества отмечено в морях с затрудненным водообменом. Внутренние моря богаты органическим веществом за счет накопления его в самом водоеме.

Как видно из табл. 132 (более поздних надежных материалов по окисляемости, чем за 1936 г., мы не имели), величина окисляемости уменьшается с глубиной и от берега к открытой части моря. В южной части моря повышенная окисляемость отмечена на прибрежной ст. 42, расположенной на запад от Красноводской косы. Высокие величины окисляемости на поверхности найдены в заливах восточного побережья моря. Так, в Красноводском заливе она составляет 3,3—3,6 $\text{мг O}_2/\text{л}$, а в заливе Кара-Богаз-Гол — 24,1—25,4 $\text{мг O}_2/\text{л}$, т. е. в 10 раз больше, чем в открытой части моря (данные Скопинцева). Этим же исследо-

вателем определялась окисляемость в морской пене, собранной в юго-восточной части Южного Каспия. Окисляемость пены

Таблица 131

Величины окисляемости, содержания органического углерода и органического вещества в морских водах (по Скопинцеву) ¹

Водоем	Средняя окисляемость в щелочной среде, мг O ₂ /л	Содержание, мг/л	
		органический углерод	органическое вещество
Атлантический океан	1,0	1,0	2,0
Тихий океан	1,0	1,0	2,0
Баренцево море	0,8	1,0	2,0
Балтийское море	2,6	2,6—3,0	5,5
Каспийское море (средняя и южная части)	2,4	2,4	5,0—6,0
Азовское море	5,0	5,0	10,0

¹ При анализе морских вод применяется перманганатная окисляемость.

Таблица 132

Окисляемость воды в Среднем и Южном Каспии (мг O₂/л) 1936 г.

Горизонт, м	Средний Каспий, август—сентябрь ¹		Южный Каспий, декабрь*					
	ст. 46	ст. 46а	ст. 43, глубина 450 м		ст. 44, глубина 130 м		ст. 42, глубина 25 м	
	щелочная		щелочная	нейтральная	щелочная	нейтральная	щелочная	нейтральная
0	3,05	2,60	—	1,72	2,81	1,60	3,00	1,64
25	—	—	2,77	1,60	2,57	1,48	3,16	1,79
50	2,62	—	—	2,25	2,38	1,33	—	—
100	2,24	—	—	1,13	—	—	—	—
125	—	—	—	—	2,18	1,29	—	—
200	—	2,14	—	—	—	—	—	—
238	2,14	—	—	—	—	—	—	—
300	—	—	—	1,19	—	—	—	—
400	—	2,01	—	—	—	—	—	—
420	—	—	1,91	1,05	—	—	—	—
570	—	2,01	—	—	—	—	—	—

¹ По данным В. Г. Дацко (1959).

² По данным Б. А. Скопинцева (1938).

почти в 20 раз больше окисляемости морской воды, так как взвешенные вещества, находящиеся в пене, адсорбируют коллоидное и даже истинно растворенное органическое вещество.

В районе между Средним и Северным Каспием (разрез о. Чечень — п-ов Мангышлак), по данным Иванова 1936 г., окисляемость изменялась от 4,41 до 6,78 мг O_2 /л, т. е. она была выше, чем в глубоководной части Каспийского моря и ниже, чем в предустьевом пространстве Волги, где отмечены колебания в течение 1936 г. в пределах 5,86—8,09 мг O_2 /л. Высокая окисляемость в северной части моря объясняется влиянием стока Волги и большой продуктивностью этого района моря, благодаря доходящей до дна вертикальной циркуляции вод.

По мнению Скопинцева, Дацко и др., для суждения об общем содержании органического вещества в морских водах наиболее надежными являются данные по содержанию органического углерода. Первые определения органического углерода в морской воде применил Дацко сначала методом Крога и Кейса (Дацко, 1939), а затем в 1950 г. он предложил метод сжигания органического вещества в плаве калийной селитры. В Среднем и Южном Каспии, по материалам 1937 г., для всей толщи воды получено в среднем 5,6 мг O_2 /л. Учитывая некоторую потерю органического вещества при подготовке проб воды перед сжиганием, исследователь принял среднее содержание углерода равным 6 или 12 мг/л органического вещества.

Кроме того, Дацко предложил колориметрический метод определения органического углерода, основанный на свойстве водного органического вещества окрашиваться при нагревании с серной кислотой. Как указывает Дацко, этот метод применим для морских вод, подверженных действию речных вод, богатых гумусом терригенного происхождения. Формирование органического вещества каспийских вод происходит под влиянием мощного волжского стока, содержащего большое количество гумусовых веществ. Колориметрический метод использован Дацко для определения содержания органического углерода в пробах каспийской воды. Интенсивность окраски проб проверялась с помощью фотоэлектроколориметра. Для построения калибровочной кривой бралась вода, в которой органический углерод определен методом Крога и Кейса. Результаты определения органического углерода приведены в табл. 133.

Среднее содержание углерода в Южном Каспии составляет около 6 мг/л. В Среднем Каспии оно несколько выше, 6,7 мг/л; пробы воды на анализ взяты в западной прибрежной части, где еще сказывается волжский сток. Распределение органического углерода в толще воды относительно равномерное.

Таким образом, двумя разными методами получены близкие данные по содержанию органического углерода в каспийской воде (6 мг/л), что дает основание исследователю считать их для периода 1934—1936 гг. достоверными и соответствующими 12—13 мг/л органического вещества.

Таблица 133

Содержание органического углерода в водах Среднего и Южного Каспия, по Дацко (1959)

Координаты станций		Дата	Глубина станции, м	Горизонт, м	Содержание углерода, мг/л
с. ш.	в. д.				
Средний Каспий, 1936 г.					
40°37,5'	50°14,5'	31 VIII	20	10	6,2
				18	6,8
40 42,0	50 50,0		38	0	7,0
				25	6,4
				36	6,8
40 47,0	50 50,5	1 IX	108	0	6,2
				25	6,7
				105	6,2
41 32,8	48 57,0	5 IX	8	0	7,9
				6	6,7
41 35,5	49 02,0		45	0	6,4
				25	6,2
				41	6,2
41 36,5	49 05,5		114	0	7,3
				25	6,2
				50	6,2
				110	7,0
42 08,0	48 27,0	6 IX	35	0	7,0
				33	7,3
				Среднее	6,67
Южный Каспий, 1934 г.					
39°17,0'	49°25,0'	16 II	12	0	9,9
				10	6,7
39 02,0	49 20,5		25	0	7,8
				10	6,6
				23	6,2
38 59,7	49 37,2		325	0	6,4
				10	6,4
				25	6,7
				50	5,6
				100	5,2
				200	6,2
				300	6,4
39 00,8	49 48,0		754	0	5,8
				10	5,6
				25	6,4
				50	5,6
				100	5,8
				200	5,6
				400	5,4
				750	5,8

Координаты станций		Дата	Глубина станции, м	Горизонт, м	Содержание углерода, мг/л
с. ш.	в. д.				
39°00,0'	50°42,5'	19 II	948	0	6,2
				10	6,4
				25	6,8
				50	6,7
				100	6,2
				200	6,1
				400	5,6
				600	5,6
				800	5,4
41 48,0	51 46,5	1 III	103	940	6,4
				0	6,2
				10	6,7
				100	6,1
				Среднее	6,27

В последнее время Б. А. Скопинцев совместно с С. Н. Тимофеевой разработал новый метод определения органического углерода в морской воде, основанный на принципе сухого сжигания (1961). При этом происходит термическое разложение органического вещества, образующиеся продукты пиролиза окисляются и улавливаются соответствующими поглотителями. Очищенная от всех примесей двуокись углерода улавливается баритовой водой, и избыток последней оттитровывается кислотой. По оценке Скопинцева метод достаточно чувствителен и точен: в пробе можно обнаружить даже 10 мкг углерода с точностью $\pm 10\%$. Метод широко используется многими лабораториями при анализе природных вод.

Нами при определении органического углерода в каспийских водах также применен указанный метод. Пробы воды в объеме 40 мл собраны в Среднем и Южном Каспии в августе 1963 г. Сразу после взятия проб к ним прибавлялось рассчитанное по щелочности воды количество серной кислоты 0,1 нормальности для разрушения карбонатов и удаления таким образом в виде CO_2 углерода минеральных солей. Затем пробы воды выпаривались в сушильном шкафу при температуре 50—60°. Углерод определялся в лаборатории по методике, которая соответствовала описанной в работе Скопинцева и Тимофеевой (1961). Предварительно на чистых органических соединениях тщательно проверялась работа вновь составленного прибора. Органическое вещество сжигалось сотрудником лаборатории химии моря ГОИНа М. А. Деевым.

На судне одновременно с отбором проб на углерод на большинстве станций определялась окисляемость по методике, описанной в Руководстве по морским гидрохимическим исследованиям.

ниям (1959), расположение станций дано на рис. 38. Все результаты анализов сведены в табл. 134.

Содержание углерода по полученным данным колеблется в пределах 6,65—10,70 мг/л и составляет в среднем 8,27 мг/л. Соотношение между углеродом и кислородом при окисляемости выражается средней величиной 2,05, т. е. оно сохраняется таким же, какое установлено ранее исследователями органического вещества в каспийских водах и водах других морей и океанов. Это дает основание полагать, что полученные величины углерода согласуются с определениями окисляемости. Увеличивая вдвое величину органического углерода — 8,27 мг/л, получаем среднее содержание органического вещества в каспийских водах по данным 1963 г. около 16,5 мг/л.

Наибольшие количества углерода 9—10 мг/л наблюдаются на мелководных станциях 12, 15, 39, 58, 76, расположенных в западной части моря, где сказывается материковый сток. Повышенное содержание отмечено и на восточных прибрежных участках (станции 64, 83 и др.), что можно объяснить концентрацией растворенного органического вещества при испарении воды с поверхности. Прибрежные участки отличаются хорошей перемешиваемостью вод, интенсивностью процессов фотосинтеза, высокой продуктивностью, вообще, благоприятными условиями для образования органического вещества.

В открытой части моря на поверхности органического углерода меньше, чем у берегов. Распределение углерода в толще воды Среднего Каспия показывает его увеличение по вертикали. На глубоководных станциях 23, 32, 41, 52 меридионального разреза средняя величина углерода в верхней зоне (0—100 м) составляет 8,2 мг/л, а в нижней (200—750 м) — 9,2 мг/л. В Южном Каспии имеется меньше наблюдений, но и здесь картина такая же (станции 79, 80), как и в средней части моря.

Сравнивая новые данные по содержанию органического углерода с прежними (1934—1936 гг.), можно сделать следующий вывод. Содержание органического углерода увеличилось с 6 до 8,3 мг/л, или с 12 до 16,5 мг/л, если выразить в органическом веществе. Правда, определения велись разными методами. Возможно, колориметрический метод, который был применен Дацко, учитывал органический углерод недостаточно полно. Но, по нашему мнению, увеличение растворимого органического вещества является результатом изменившихся условий газового и биогенного режима глубоководной части моря. Благодаря возросшей концентрации кислорода в глубинных слоях, органическое вещество быстрее окисляется и переходит в растворимые органические соединения. Усиление вертикальной циркуляции и перемешивания влечет за собой более быстрый обмен в толще воды. Усиливается интенсивность физико-химических и биохимических процессов, в цикл круговорота питательных солей

Содержание органического углерода в водах Среднего и Южного Каспия по данным 1963 г.

Станция	Дата взятия пробы	Глубина станции, м	Горизонт, м	Углерод, мг/л	Окисляемость, мг O ₂ /л	C _{орг} мг O ₂ /л
12	20 VIII	12	0	10,40	5,53	1,88
15	20 VIII	21	0	9,57	3,73	2,57
17	21 VIII	17	0	6,68	3,60	1,86
23	26 VIII	46	0	7,80	3,18	2,45
			45	7,92	3,61	2,19
29		—	0	7,65	4,00	1,91
32		625	0	6,65	4,28	1,56
			30	6,80	—	—
			50	7,36	—	—
			100	8,45	—	—
			620	10,37	4,83	1,94
39	17 VIII	57	0	9,57	4,12	2,32
			55	9,60	3,61	2,66
41		750	0	7,80	4,12	1,89
			30	8,60	—	—
			50	7,71	—	—
			100	9,19	—	—
			400	7,98	—	—
			745	9,34	6,02	1,55
42		630	0	7,71	3,97	1,94
			625	9,19	3,97	2,31
45	16 VIII	31	0	7,36	5,30	1,39
			30	7,12	3,30	2,16
52	27 VIII	117	0	6,65	5,01	1,33
			50	7,00	—	—
			100	7,36	(4,40)	1,67
58	13 VIII	87	0	10,49	4,58	2,29
			84	10,70	3,09	3,46
60		180	0	7,57	3,86	1,96
			178	8,33	4,37	1,91
63	12 VIII	52	0	8,16	3,63	2,25
			50	8,73	—	—
64		32	0	9,10	2,55	(3,57)
76	8 VIII	260	0	8,81	—	—
			255	9,01	—	—
79	9 VIII	805	0	6,97	2,54	2,74
			200	7,27	—	—
			800	7,30	—	—
80		760	0	7,27	—	—
			100	7,09	—	—
			755	8,51	—	—
82	10 VIII	60	0	8,12	—	—
			58	8,48	—	—
83		32	0	9,93	—	—
			Среднее	8,27	4,05	2,05

включаются глубинные слои, как источник запасов органического вещества.

Выше было сказано, что растворенные в воде биогенные элементы и органическое вещество генетически связаны. Минеральные биогенные соединения и органические соединения углерода являются продуктами разложения органического вещества при участии растворенного в воде кислорода. При стабильных физико-химических условиях среды, которые в море наблюдаются ниже зоны фотосинтеза, концентрация вновь образующихся веществ возрастает с глубиной, а содержание кислорода, наоборот, падает. Построенные по наблюдениям кривые распределения гидрохимических показателей выражают количественную

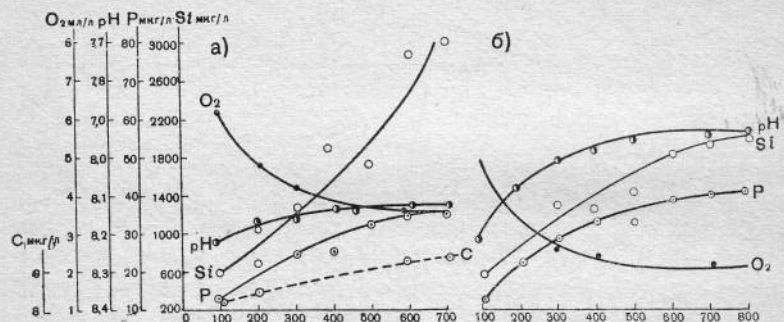


Рис. 76. Распределение фосфора, кремния, pH, кислорода и органического вещества по глубинам.

а — Средний Каспий, б — Южный Каспий.

связь между содержанием отдельных компонентов, устанавливается закономерность их распределения.

Графики типичного (ниже 100 м) распределения по глубине азота, фосфора, кремния, величин pH и растворенного кислорода в Каспийском и Черном морях приведены в работе Блинова (1950). Анализ их позволил Блинову выявить количественные зависимости между гидрохимическими показателями и глубиной.

По данным 1958—1963 гг., построены графики вертикального распределения растворенного кислорода, величины pH, фосфора, кремния и органического углерода в Каспийском море (рис. 76). Все компоненты возрастают с глубиной, кроме кислорода, содержание которого уменьшается. Между содержанием фосфора и содержанием кислорода найдена количественная зависимость (см. раздел «Фосфаты»). Вместе с тем между содержанием органического углерода и фосфора, как видно из рис. 76, обнаруживается также тесная связь.

