

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ ОКЕАНОЛОГИИ ИМ. П.П. ШИРШОВА

В.Д. Корж

**ГЕОХИМИЯ
ЭЛЕМЕНТНОГО
СОСТАВА
ГИДРОСФЕРЫ**



МОСКВА • НАУКА • 1991

УДК 550.4(26):550.42

Геохимия элементного состава гидросферы / В.Д.Корж. — М.: Наука, 1991. — 243 с.

ISBN 5-02-001566-0

В книге представлены методы и результаты исследования практически всех химических элементов в океане, речной воде и морской атмосфере. Автором разработана новая методология геохимических исследований, позволившая выявить общие закономерности миграции элементов в барьерных зонах гидросферы (океан-атмосфера, океан-литосфера, река-море и т.д.). Исследована роль этих процессов в геохимии отдельных элементов.

Изучены и определены возможности построения моделей трансформации веществ в морях и океанах с использованием законов химической кинетики. Автором выявлены основные закономерности формирования элементного состава гидросферы и литосферы. Создана геохимическая система элементов в океане, содержащая основные геохимические сведения о 65 элементах в гидросфере и обладающая большими прогностическими свойствами.

Для геохимиков, океанологов, гидрохимиков, экологов и других специалистов, интересующихся процессами в гидросфере, литосфере и атмосфере.

Geochemistry of elements in hydrosphere / V.D.Korzh. — М.: Nauka Publishers, 1991.

The book summarizes the methods and results of study of almost all chemical elements in the ocean, rivers and atmosphere. The author has elaborated new methods of geochemical research which permitted to reveal general laws of migration of elements in barrier zones in hydrosphere (ocean-atmosphere, ocean-lithosphere, river-sea, etc). The role of these processes in geochemistry of some elements has been analysed.

Possibilities of creation of models of substance transformation in seas and oceans using laws of chemical kinetics has been explored and defined. The author opened the main laws of the formation of elements composition in hydro- and lithospheres. The author has created a geochemical system of elements in the ocean. The system includes main geochemical data about 65 elements in hydrosphere and has considerable forecasting properties.

The book is intended for geochemists, oceanologists, hydrochemists, ecologists and other specialists engaged in study of processes in hydro-, litho-, and atmospheres.

Ответственный редактор
доктор химических наук
И. И. ВОЛКОВ

Рецензенты:
Н. П. МОРОЗОВ, А. Г. РОЗАНОВ

к 18042000-305 361-91, I полугодие
042(02)-91

ISBN 5-02-005166-0

© Издательство "Наука", 1991

ПРЕДИСЛОВИЕ

В широчайшем спектре химических знаний в настоящее время первое место по актуальности и важности занимает знание фундаментальных закономерностей формирования состава и функционирования природных систем и объектов. Следует подчеркнуть, что уровень фундаментальных знаний в этой области явно недостаточен, неадекватен остроте и масштабам сегодняшних химико-экологических проблем. Одной из главных причин такого опасного дефицита знаний является значительное доминирование потребительской психологии, пустившей свои корни во все поры общественной жизни.

Современные общества часто проявляют сугубо утилитарное отношение не только к самой природе, но и к научному знанию о ней, что создает бесчисленные преграды на пути решения фундаментальных природоведческих проблем. Наука о химии Земли — геохимия, — подвергаясь воздействию прагматизма, рассматривала свой предмет исследования (включая гидросферу) как неисчерпаемый кладезь сокрытых богатств, которые следует найти и взять у природы. Активно используя умение химиков выдавать результаты анализов, природоведческие науки не замечали существования фундаментальных химических проблем в геохимии и экологии.

Есть немало примеров успешного применения системного химического мышления при изучении геосферных объектов, которое не было в свое время адекватно воспринято. До 40-х годов XX в. бурно развивался новый класс биосферно-экологического знания. Это учение о биосфере и ее химическом строении (Зюсс, Вернадский), о ноосфере (Вернадский, Ле Руа, Шарден), геохимия ландшафтов (Полынов), учение о солнечно-земных связях (Чижевский) и т. д. Позиция таких исследований выражена в философских обобщениях русского космизма, который гармонично связан с

решением практических задач (Менделеев, Чаянов). Идеи Вернадского о химическом строении биосферы находились долгое время под прессом потребительской психологии и не получили должного развития. В результате мы остались практически безоружными перед современными глобальными химико-экологическими проблемами. И в настоящее время необходимо уделять особое внимание и оказывать всевозможную поддержку работам, позволяющим успешно решать коренные химико-экологические проблемы.

Книга В. Д. Коржа "Геохимия элементного состава гидросферы" относится к классу биосферно-экологических фундаментальных исследований. Она интересна своим новым методологическим подходом, основанным на применении химического мышления к исследованию глобальных геохимических процессов и исходящим из неусеченного восприятия природы глазами химика, выявляющего своеобразие геохимических закономерностей и связей. Вторая особенность книги — это пристальный взгляд на геохимические границы или барьерные зоны. Наконец третья особенность — химико-технологический подход к биосферному объекту, а именно — использование методологий химической кинетики и химической кибернетики.

В. Д. Коржу удалось создать геохимическую систему, которая связывает основные характеристики элементов в гидросфере: их концентрации в речном стоке и в океане, тип распределения и время пребывания в океане. Геохимическая система обладает большими прогностическими возможностями, что удалось подтвердить на примере многих химических элементов. Время покажет, останется ли геохимическая система элементов В. Д. Коржа в неизменном виде или модифицируется, но как система упорядоченного обобщенного знания об элементном составе гидросферы и ее равновесном состоянии в процессах обмена, она безусловно полезна каждому, кто заинтересован в решении проблем химии биосферы.

Президент Всесоюзного Химического
Общества им. Д. И. Менделеева
академик А. В. ФОКИН

*"Хочется в общей, стройной картине
передать современное состояние вопроса о
соотношении между составом и свойствами"*

В. И. Вернадский

из дневника 26 ноября 1890 г.

*"... можно сказать, таким образом,
что всякий раз, когда мы внимательно
всматриваемся в мир, мы теоретизируем"*

И. В. Гёте

ВВЕДЕНИЕ

Химическая наука получила мощное развитие, когда в ее основу была положена Периодическая система элементов Д. И. Менделеева. Все более широкое применение стали находить химические методы исследования в геологических науках. Широкое распространение получил поиск зависимостей геохимических свойств элементов от их химических свойств. При этом четко обозначилась проблема выделения специфики геохимических процессов, специфики реализации химических свойств элементов в природных условиях. По этому поводу известный геохимик А. И. Тугаринов заметил: "Я много думал над тем, что отличает геохимию — в общем-то земную науку, от всех других областей родственного знания. В геохимии нет "сосуда": нельзя вычленишь, скажем, вулканический процесс — корни, стенки — все либо участвует в процессе, либо служит катализатором. По подходу к изучаемым явлениям геохимия ближе всего, наверное, к химической технологии. Там, как известно, начиная с лабораторного стола, идет постоянное увеличение масштабов установки, причем далеко не по обычным законам пропорций, пока, наконец, она не достигнет реальной величины. У нас масштабные превращения обратные: от реального явления к лабораторному столу, к автоклаву, а затем обратно к природным образованиям. Как знают химики, что с каждым увеличением масштаба процесс может быть неуправляемым, так и мы понимаем: выделяя, уменьшая, упрощая, рискуем упустить суть явления" (Тугаринов, 1972. С. 51).

Раскрытие сути геохимических явлений требует разработки новых методологических подходов и новой стратегии геохимических исследований. До определенного этапа развития общества проблемы геохимии могли исчерпываться решением частных задач, которые сводились в основном к химической инвентаризации, т. е. к получению эмпирической информации о распределении химических соединений в литосфере, Мировом океане, донных осадках, водотоках и водоемах суши, в атмосферных осадках и т. п. В последние два десятилетия к этому добавилась актуальная задача инвентаризации в геосферных объектах антропогенных веществ, число которых огромно и непрерывно растет. Так как объекты исследования, а также количества веществ, подлежащих инвентаризации, грандиозны по масштабам, изменчивы во времени и пространстве, эта работа может занять многие поколения исследователей, однако сама по себе она не решает все обостряющихся геохимических и экологических проблем.

В настоящее время сложился новый характер отношения человека и геосферы вследствие достигнутой сопоставимости общей мощности антропогенного химического пресса на биосферу с масштабами глобальных естественных геохимических процессов. В связи с этим решение даже частных задач геохимии и экологической безопасности все более настоятельно требует изучения глобальных геохимических циклов, создания моделей глобальных процессов массообмена и трансформации веществ.

Выявление общих глобальных геохимических закономерностей В. И. Вернадский связывал с проблемой создания естественной классификации, которая "... всегда лежит в основе всякой наблюдательной науки ... Для такой классификации необходима одна предпосылка — отсутствие в ее построении всякой гипотезы. «Естественная классификация» — всегда строго эмпирическое обобщение, основанное исключительно на научно установленных фактах. Геохимические факты не были приняты во внимание при построении периодической системы элементов. Поэтому геохимическая классификация элементов не может быть заменена их химической классификацией" (Вернадский, 1983. С. 38).

Попытки построения геохимических классификационных систем элементов, предпринятые Гольдшмидтом (Goldschmidt, 1954), Вернадским (1983), Ферсманом (1934) и др. были основаны на

данных о содержании химических элементов в литосфере. Вопрос о построении геохимической классификационной системы элементов в гидросфере до недавнего времени оставался открытым и не исследованным.

В монографии представлены результаты работы автора по проблеме "Химический баланс Мирового океана и закономерности формирования его солевого состава", поставленной в Институте океанологии АН СССР. Эта задача по мере ее решения выросла в задачу более общего плана — исследование закономерностей формирования элементного состава гидросферы и литосферы. Решение названных проблем потребовало разработки новых методологических подходов, новых методических приемов, которые позволили автору создать геохимическую классификационную систему элементов в гидросфере.

Материал настоящей работы расположен следующим образом. Вначале даются сведения о изученности элементного состава отдельных частей гидросферы: океан, речной сток, атмосферная влага. Затем представлены результаты исследования обмена химическими элементами в барьерных зонах гидросферы, основные закономерности формирования элементного состава гидросферы и литосферы.

Автор выражает признательность и благодарность всем, кто оказал помощь в осуществлении настоящей работы. Особая роль в этом отношении принадлежит профессору, доктору химических наук С. В. Бруевичу — пионеру и основоположнику многих фундаментальных работ по химии океана. Основные проблемы, затронутые в книге, были поставлены, а некоторые и сформулированы С. В. Бруевичем, который был их руководителем в совместной с автором работе в Институте океанологии. Важную роль в становлении и развитии темы сыграла поддержка работы и ее исполнителя со стороны профессора, доктора химических наук Э. А. Остроумова и доктора химических наук И. И. Волкова. Автор неоднократно пользовался советами доктора геолого-минералогических наук Г. Н. Батурина. Наиболее существенной, результативной и неизменной была помощь и поддержка автора Т. А. Айзатулиным — человеком, обладающим энциклопедическими знаниями в различных областях природоведения, в том числе химии, гидрохимии, океанологии и экологии. Некоторые важные оригинальные решения методологических вопросов родились в результате обсуждения геохимических проблем с док-

тором техническим наук Ю. И. Ломоносовым. Существенную роль в судьбе работ по исследованию химического обмена океана с атмосферой сыграла поддержка со стороны академика К. Я. Кондратьева. Значительную часть работы над текстом книги и над ее оформлением разделили с автором О. С. Поволоцкая и К. В. Мальцева.

Геохимическая классификация элементов

Элементы и их свойства	Строение иона
Атмофильные: H, He, N, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn	В большинстве случаев находятся в виде неионизированных дискретных атомов или молекул
Литофильные: Li, Be, B, C, O, F, Na, Mg, Al, Si, P, (S), Cl, K, Ca, Se, Ti, V, Cr, Mn, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, I, Cs, Ba, Hf, Ta, W, Ra, U, Th	Ионы, построенные по модели атома благородных газов, наружная оболочка из восьми электронов (2s и 6p электронов)
Халькофильные: S, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Rb, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, Au, Hg, Tl, Pb, Bi	Ионы построены по модели атома благородных газов, наружная оболочка из 18 электронов (2s, 6p, 10d электронов). Исключение составляют S, Se, Te, частично As, Sb
Сидерофильные: Fe, Co, Ni, Mo, Ru, Rh, Os, Ir, Pt, (P)	Ионы переходного типа с числом электронов в наружной оболочке между 8 и 18

сификации на основе периодической системы элементов. Ферсман (1934) с помощью развернутой таблицы Менделеева выделяет элементы, содержащиеся в магматических горных породах (кислых, средних, ультраосновных) и в сульфидных месторождениях (табл. 3).

Классификация Заварицкого (1944) также основана на периодической системе Менделеева (табл. 4). Здесь выделяются следующие группы химических элементов:

1. Благородные газы (от He до Rn).
2. Элементы горных пород (Li, Be, Na, Mg, Al, Si и др.).
3. Элементы магматических эманаций (B, C, N, O, F и др.).
4. Элементы группы железа (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni).
5. Редкие элементы (Sc, редкие земли, Nb, Ta и др.).
6. Радиоактивные элементы (Ra, Th, U и др.).
7. Элементы металлические рудные (Cu, Zn, Sn, Hg, Ag и др.).

по Гольдшмидту с дополнениями Щербины (1939)

Расположение на кривой атомных объемов	Магнитные свойства	Специфическое химическое средство	Другие свойства
На участках максимальных значений	Большинство диамагнитны	Обычно встречаются в природе в виде простых тел (элементов)	Характерно газообразное состояние
На убывающих ветвях	Парамагнитны	Средство к O, F, Cl	Удельный вес окислов сравнительно невысок
На возрастающих ветвях	Диамагнитные. Диамагнетизм в пределах каждой группы периодической системы возрастает с порядковым номером	Средство к S, Se, Te	Расплавленные сульфиды растворимы в расплаве FeS. Образуют комплексные сульфиды
На участках минимальных значений	ферромагнитны и парамагнитны	Средство к C, P, As, (Sb)	Большой удельный вес. Часто встречаются в самородном состоянии

8. Элементы металлоидные и металлогенные (As, Sb, Bi, Se и др.).

9. Элементы группы платины (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt).

10. Тяжелые галогены (Br, I).

В представленных классификационных системах использована методология обычной инвентаризации со слабо формализованной, отчасти произвольной "сортировкой" элементов. Эта "сортировка" имеет некоторые не очень строгие ограничения лишь в случае использования таблицы Менделеева в качестве структурной основы. Такой методологический подход сложился с первых шагов геохимии, поскольку основным объектом ее исследования был материал, находящийся в литосфере в виде захоронений.

Гораздо более высокий уровень методологии заложен в основу построения геохимической классификации В.И. Вернадского (1983), (табл. 5).

Геохимическая классификация элементов по
Садецки-Кардошу (1952)

Группы	Элементы	Среда концентраций
Сидерофильные	Au, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt	Накопление в металличе- ской фазе
Сульфато-халь- кофильные	Cu, Ag, Zn(?), Cd(?), Hg, As, Sb, S, Se, Te, P(?)	Свойственны сульфидной (троилитовой) фазе
Окси-халько- фильные	Ce, Sn, Rb, Ga, In, Tl, Tl, Zn(?), Cd(?), P(?)	Оксиды и сульфиды
Литофильные	Li(?), Na, K, Rb, Cs, Be(?), Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Si	Чаще накапливаются в период главной крист- таллизации
Пегматито- фильные	Ti, V, Zr, Mn-переход- ные элементы Sc, Y, La-Lu, Th, U, Hf(?), Nb, Ta, W, Mo - типичные пегматитовые	Пегматиты
Седименто- фильные	B, C, (N), F, Cl, Br(?), I(?)	Легколетучие, хими- чески активные "агенты минерализации"
Атмофильные	H(?), N(?), He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn	Легколетучие, инертные

Исследуя основные принципы его классификации, можно выде-
лать три критерия разделения элементов на группы:

1. Наличие или отсутствие у химических элементов радио-
активных свойств — ядерные характеристики.
2. Термодинамические характеристики.
3. Кинетические характеристики.

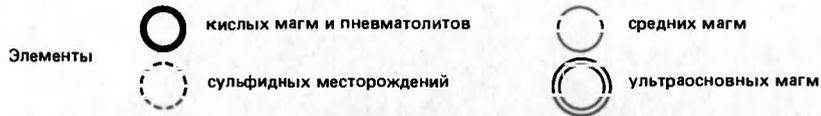
Важнейшим новым методологическим принципом геохимической
классификации, имеющим фундаментальное значение, является
использование кинетических характеристик для ее построения.
К этому отметим, что 99,7% всей массы земной коры составляют
элементы, выделенные Вернадским в отдельную группу "цикличе-
ских" именно по кинетическим характеристикам.

Исследованию процессов обмена веществом между отдель-
ными объектами биосферы Вернадский придавал исключитель-

Геохимическая классификация элементов по Ферману (1934)

Т а б л и ц а 3

Период	Группы элементов															
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1	—	—	—	—	—	—	○	○	○	○	—	—	—	—	—	—
2	—	—	○	○	○	○	○	○	○	○	—	—	—	—	—	—
3	—	—	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
4	—	—	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
5	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
6	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
7	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
8	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
9	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○



Т а б л и ц а 4
 Геохимическая классификация элементов
 по Заварицкому (1944)

	Н																
He	Li	Be	B C		N O		F										
Ne	Na	Mg	Al	Si	P S		Cl										
Ar	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
Kr	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
Xe	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At
Ra	Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U											

Т а б л и ц а 5
 Геохимические группы элементов по Вернадскому (1983)

Группа	Название группы	Элементы	Кол-во эл-тов	%
I	Благородные газы	He, Ne, Ar, Kr, Xe	5	5,4
II	Благородные металлы	Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Au	7	7,7
III	Циклические элементы	H, Be, B, C, N, O, F, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ge(?), As, Se, Sr, Mo, Zr(?), Ag, Cd, Sn, Sb, Te, Ba, Hf, W, Re, Hg, Tl, Pb, Bi	44	47,82
IV	Рассеянные элементы	Li, Sc, Ga, Br, Rb, Y, Nb, In, I, Cs, Ta,	11	12,0
V	Элементы сильно радиоактивные	Po, Rn, Ra, Ac, Th, Pa, U	7	7,7
VI	Элементы редких земель	La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb	14	15,4

но большое значение. Он полагал также, что для раскрытия закономерностей формирования элементного состава земной коры существенную роль могут играть и исследования процессов обмена веществом между наружными оболочками всех тел космоса.

Эти революционные чрезвычайно плодотворные идеи Вернадского долгое время не находили адекватной оценки и развития. Когда объектом геохимических исследований стала гидросфера,

к ней подошли со старыми принципами и стереотипами мышления. Мировой океан рассматривали как полезное ископаемое с неисчерпаемым запасом химических элементов.

Начало ломки старых стереотипов, тормозивших развитие работ по геохимии гидросферы, положил С. В. Бруевич. Он писал: "Геохимия моря неразрывно связана с общей геохимией. Характерной особенностью химического состава океана является его динамичность: вещество, составляющее Мировой океан, приходит и уходит из него. Наиболее консервативные элементы его состава находятся в нем несколько сотен миллионов лет, наиболее динамичные — в миллион раз меньше" (Бруевич, 1966. С. 3). В другой работе он сообщает, что расчеты баланса океанских солей позволили установить "как велика роль химического обмена с атмосферой, какой напряженной жизнью живет вся гидросфера планеты и, в частности, такая на первый взгляд "кислая" химическая система, как солевой состав Мирового океана" (Бруевич, Кулик, 1967. С. 3).

Вернадский и Бруевич подготовили почву для появления новой позиции в отношении океана как объекта геохимического исследования. В настоящей работе мы рассматриваем гидросферу как сложную динамическую систему, которая наиболее полно и ясно раскрывает свою природу в процессах обмена веществом через геохимические барьеры.

Для изучения процессов обмена веществом между отдельными частями гидросферы необходимо знать элементный состав от-

Т а б л и ц а 6
Объем воды в различных частях гидросферы

Объект гидросферы	Объем воды, п. 10^3 км^3	% от общего объема
Мировой океан	1370323	93,96
Подземные воды	60000	4,12
Ледники	24000	1,65
Озера	280	0,019
Почвенная влага	85	0,006
Пары атмосферы	14	0,001
Речные воды	1,2	0,0001
Итого	1458703	100,0

П р и м е ч а н и е. Речной сток в океан оценивается величинами в интервале от 35000 до 42000 км³/год (Львович, 1974).

дельных ее частей. Наиболее общие сведения о гидросфере представлены в табл. 6.

ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ ОКЕАНСКОЙ ВОДЫ

История вопроса и методы исследования

До недавнего времени образование гидросферы обычно связывали только с процессом конденсации воды на поверхности Земли по мере ее остывания. Эту гипотезу высказывали Кант, Лаплас и позднее Гольдшmidt. Во второй половине XX века внимание исследователей было обращено на глубинные слои Земли, как на возможный источник воды, находящейся на ее поверхности (Rubey, 1961, Виноградов, 1959). О мощности этого источника можно судить, исходя из того, что при выплавлении базальта земной коры и дегазации мантии выделяется около 7% воды от общей массы базальта или 20% от его объема.

История изучения основного солевого состава океанской воды достаточно подробно освещена в работе С. В. Бруевича (1965). Остановимся на основных ее этапах. Первые данные по количественной характеристике суммы солей в океане принадлежат Бойлю, опубликовавшему в 1676 году "Трактат о наблюдениях над соленостью моря". Определение плотного остатка производилось выпариванием проб морской воды. Первые анализы солевого состава морской воды были произведены в конце XVIII века знаменитым французским химиком А. Лавуазье в 1772 г. и шведским химиком Т. Бергманом в 1777 г. В XIX веке значительно возросли темпы исследования солевого состава морской воды. В кругосветном плавании под командованием Коцебу в 1823-1826 гг. регулярные наблюдения над соленостью вод Мирового океана проводил методом ареометрирования Э. Х. Ленц (Ленц, 1950). Несколько ранее Ленца соленость морской воды исследовал Гей-Люссак в 1812 г. Ленц, знакомый с работами Гей-Люссака, в отчете о морской экспедиции 1823-1826 гг., напечатанном в 1831 г., указывал на то, что соотношение различных солей, содержащихся в морской воде на всех широтах одинаково и только общее их содержание по отношению к воде, в которой они растворены, изменяется в зависимости от географического положения местности.

Работы по уточнению солевого состава океанской воды проводили Фреми в 1837 г., Морен в 1843 г., Хейс в 1861 г. В

1855 г. американский исследователь Мори подтвердил мнение Гей-Люссака и Ленца о постоянстве солевого состава океанской воды.

В 1865 г. датским геологом и химиком Г. Форххаммером был опубликован большой материал по анализам основного солевого состава Мирового океана и некоторых морей (Forchhammer, 1865). Следующим крупнейшим этапом в изучении солевого состава океана было исследование 77 проб воды, отобранных в кругосветной экспедиции НИС "Челенджер" (1873-1876 гг.). Пробы были отобраны химиком Томпсоном и затем переданы проф. В. Диттмару. Из этих 77 проб 12 были взяты с поверхности, 10 — с глубины 46-183 м, 21 — с глубины 183-1830 м, 34 — с глубин более 1830 м. Пробы, проанализированные в 1878-1882 гг. с большой точностью Диттмаром, и до настоящего времени остаются наиболее репрезентативной характеристикой основного солевого состава Мирового океана (Dittmar, 1884). Подробный разбор данных Диттмара произведен Лейменом и Флемингом (Luman, Fleming, 1940), а затем Кэрритом и Карпентером (Carritt, Carpenter, 1959). Обзор данных по солевому составу морских вод до экспедиции "Челенджера", включая работы Форххаммера, выполнен Ротом (Roth, 1879), а затем Кларком (Clarke, 1924).

Наиболее полную для своего времени сводку по отношению катионов и анионов морских вод к хлорности привели Томпсон и Робертсон (Thompson, Robertson, 1932). По мере накопления нового материала по элементному составу океанской воды появились обобщающие работы Гольдшмидта (Goldschmidt, 1954), Виноградова (1944, 1967), Ваттенберга (Wattenberg, 1938), Вернадского (1983), Свердрупа, Джонсона, Флеминга (Sverdrup et al., 1942), Бруевича (1965), Бревера (Brewer, 1975). Последние наиболее полные сведения по элементному составу океанской воды приведены в работах Бруланда (Bruland, 1983), Попова и др. (1979) и в общем виде представлены в табл. 7.

Лимитирующим условием изучения элементного состава океана часто является сложность выделения и определения элементов, содержащихся в воде в микроконцентрациях. Со времени появления обобщающей работы Бревера (Brewer, 1975a) было установлено, что некоторые микроэлементы в океане имеют концентрации в 100-1000 раз меньшие, чем отмечалось прежде. В основном это было следствием преодоления ошибок отбора проб воды.

Формы химических элементов в океанской воде, их

Атомный номер, элемент	Основные химические формы	Интервалы концентраций и средние концентрации при солености 35‰
1	2	3
3 Li	Li^+	25 мкмоль/л
4 Be	BeOH^+ , $\text{Be}(\text{OH})_2$	4-30, 20 пмоль/л
5 B	H_3BO_3	0,416 ммоль/л
6 C	HCO_3^- , CO_3^{2-}	2,0-2,5; 2,3 ммоль/л
7 N	NO_3^- (также N_2)	0,1-45; 30 мкмоль/л
8 O	H_2O (также O_2)	-
9 F	F^- , MgF^+	68 мкмоль/л
11 Na	Na^+	0,468 моль/л
12 Mg	Mg^{2+}	53,2 ммоль/л
13 Al	$\text{Al}(\text{OH})_4^-$, $\text{Al}(\text{OH})_3$	(5-40; 20 нмоль/л)
14 Si	H_4SiO_4	<1-180; 100 мкмоль/л
15 P	HPO_4^{2-} , NaHPO_4^- , MgHPO_4	<1-3,5; 2,3 мкмоль/л
16 S	SO_4^{2-} , NaSO_4^- , MgSO_4	28,2 ммоль/л
17 Cl	Cl^-	0,546 моль/л
19 K	K^+	10,2 ммоль/л
20 Ca	Ca^{2+}	10,3 ммоль/л
21 Sc	$\text{Sc}(\text{OH})_3$	8-20; 15 пмоль/л
22 Ti	$\text{Ti}(\text{OH})_4$	(<20 нмоль/л)
23 V	HVO_4^{2-} , H_2VO_4^- , NaHVO_4^-	20-35; 30 нмоль/л
24 Cr	CrO_4^{2-} , NaCrO_4^-	2-5; 4 нмоль/л
25 Mn	Mn^{2+} , MnCl^+	0,2-3; 0,5 нмоль/л
26 Fe	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	0,1-2,5; 1 нмоль/л
27 Co	Co^{2+} , CoCO_3 , CoCl^+	(0,01-0,1; 0,02 нмоль/л)
28 Ni	Ni^{2+} , NiCO_3 , NiCl^+	2-12; 8 нмоль/л
29 Cu	CuCO_3 , CuOH^+ , Cu^{2+}	0,5-6; 4 нмоль/л
30 Zn	Zn^{2+} , $\text{Zn}(\text{OH})^+$, ZnCO_3	0,05-9; 6 нмоль/л
31 Ga	$\text{Ga}(\text{OH})_4^-$	(0,3 нмоль/л)
32 Ge	H_4GeO_4 , H_3GeO_4^-	≤ 7-115; 70 пмоль/л

концентрации и классификационная принадлежность

Тип распределения (по: Bruland, 1983)	Классификация по геохимической модели океана (по: Корж, 1990а, б)
4	5
Консервативный	Консервативный
Биогенный	Биогенный
Консервативный	Консервативный
Биогенный	Консервативный
Биогенный	Биогенный
—	—
Консервативный	Консервативный
Консервативный	Консервативный
Консервативный	Консервативный
Минимум на средних глубинах	Литогенный
Биогенный	Биогенный
Биогенный	Биогенный
Консервативный	Консервативный
Консервативный	Консервативный
Консервативный	Консервативный
Незначительное уменьшение концентраций в поверхностных водах	Консервативный
Исчезает в поверхностных водах	Биогенный-литогенный
—	—
Незначительное уменьшение концентраций в поверхностных водах	Биогенный
Биогенный	Биогенный
Уменьшение концентрации в глубинных водах	Литогенный
Уменьшение концентраций в поверхностных и глубинных водах	Биогенный-литогенный
Уменьшение концентрации в поверхностных и глубинных водах	Биогенный-литогенный
Биогенный	Биогенный
Биогенный	Литогенный
Биогенный	Биогенный
—	Биогенный-литогенный
Биогенный	Биогенный

1	2	3
33 As	HASO_4^{2-}	15-25; 23 нмоль/л
34 Se	SeO_4^{2-} , SeO_3^{-} , HSeO_3^{-}	0,5-2,3; 1,7 нмоль/л
35 Br	Br^{-}	0,84 ммоль/л
37 Rb	Rb^{+}	1,4 мкмоль/л
38 Sr	Sr^{2+}	90 мкмоль/л
39 Y	YCO_3^{+} , YOH^{2+} , Y^{3+}	(0,15 нмоль/л)
40 Zr	$\text{Zr}(\text{OH})_4$, $\text{Zr}(\text{OH})_5^{-}$	(0,3 нмоль/л)
41 Nb	$\text{Nb}(\text{OH})^{-}$, $\text{Nb}(\text{OH})$	(\leq 50 пмоль/л)
42 Mo	MoO_4^{-}	0,11 мкмоль/л
43 (Tc)	TcO_4^{-}	нет стабильных изотопов
44 Ru	—	—
45 Rh	—	—
46 Rd	—	—
47 Ag	AgCl_2^{-}	(0,5-35; 25 пмоль/л)
48 Cd	CdCl_2	0,001-1,1; 0,7 нмоль/л
49 In	$\text{In}(\text{OH})_3$	(1 пмоль/л)
50 Sn	$\text{SnO}(\text{OH})_3^{-}$	(1-12; 4 пмоль/л)
51 Sb	$\text{Sb}(\text{OH})_6^{-}$	(1,2 нмоль/л)
52 Te	TeO_3^{2-} , HTeO_3^{-}	—
53 I	IO_3^{-} , I^{-}	0,2-0,5; 0,4 мкмоль/л
55 Cs	Cs^{+}	2,2 нмоль/л
56 Ba	Ba^{2+}	32-150; 100 нмоль/л
57 La	La^{3+} , LaCO_3^{+} , LaCl_2^{+}	13-37; 30 пмоль/л
58 Ce	CeCO_3^{+} , Ce^{3+} , CeCl_2^{+}	16-26; 20 пмоль/л
59 Pr	PrCO_3^{+} , Pr^{3+} , PrSO_4^{+}	(4 пмоль/л)
60 Nd	NdCO_3^{+} , Nd^{3+} , NdSO_4^{+}	12-25 20 пмоль/л
62 Sm	SmCO_3^{+} , Sm^{3+} , SmSO_4^{+}	2,7-4,8; 4 пмоль/л
63 Eu	EuCO_3^{+} , Eu^{3+} , EuOH^{2+}	0,6-1,0; 0,9 пмоль/л
64 Gd	GdCO_3 , Gd	3,4-7,2; , пмоль/л
65 Tb	TbCO_3^{+} , Tb^{3+} , TbOH^{2+}	(0,9 пмоль/л)
66 Dy	DyCO_3^{+} , Dy^{3+} , DyOH^{2+}	(4,8-6,1; 6 пмоль/л)
67 Ho	HoCO_3^{+} , Ho^{3+} , HoOH^{2+}	(1,9 пмоль/л)
68 Er	ErCO_3^{+} , ErOH^{2+} , Er^{3+}	4,1-5,8; 5 пмоль/л
69 Tm	TmCO_3^{+} , TmOH^{2+} , Tm^{3+}	(0,8 пмоль/л)

Т а б л и ц а 7 (продолжение)

4	5
Биогенный	Биогенный
Биогенный	Биогенный
Консервативный	Консервативный
Консервативный	Консервативный
Незначительное уменьшение кон- центраций в поверхностных водах	Консервативный
—	—
—	Литогенный
—	Биогенный
Консервативный	Консервативный
—	—
—	—
—	—
Биогенный	Биогенный
Биогенный	Биогенный
—	—
Увеличение концентрации в поверхностных водах	Литогенный
—	Биогенный
—	—
Биогенный	Биогенный
Консервативный	Консервативный
Биогенный	Биогенный
Исчезает в поверхностных водах	Литогенный
Исчезает в поверхностных водах	Биогенный
Исчезает в поверхностных водах	Литогенный
Исчезает в поверхностных водах	—
Исчезает в поверхностных водах	Биогенный-литогенный
Исчезает в поверхностных водах	Биогенный-литогенный
Исчезает в поверхностных водах	Биогенный-литогенный

1	2	3
70 Yb	$YbCO_3^+$, $YbOH^{2+}$	3,5-5,4; 5 пмоль/л
71 Lu	$LuCO_3^+$, $LuOH^{2+}$	(0,9 пмоль/л)
72 Hf	$Hf(OH)_4$, $Hf(OH)_5^-$	(<40 пмоль/л)
73 Ta	$Ta(OH)_5$	(<14 пмоль/л)
74 W	WO_4^{2-}	0,5 нмоль/л
75 Re	ReO_4^-	(14-30; 20 пмоль/л)
76 Os	?	?
77 Ir	?	?
78 Pt	?	?
79 Au	$AuCl_2^-$	(25 пмоль/л)
80 Hg	$HgCl_4^{2-}$	(2-10; 5 пмоль/л)
81 Tl	Tl^+ , $TlCl$, $Tl(OH)_3$	60 пмоль/л
82 Pb	$PbCO_3$, $Pb(CO_3)_2^{2-}$	5-175; 10 пмоль/л
83 Bi	BiO^+ , $Bi(OH)_2^+$	$\leq 0,015-0,24$ пмоль/л
92 U	UO_2CO_3 , $UO_3(CO_3)_2^{2-}$	12 нмоль/л

Примечание. Концентрации, которые определены недостаточно надежно и точно, заключены в скобки.

и подготовки ее к исследованию. Значительно усовершенствованы в последнее время инструментальные методы анализа, такие как атомно-абсорбционная спектрометрия, плазменная индукционная спектрометрия, газовая хроматография, жидкостная хроматография, масс-спектрометрия и т. д. Наряду с достижением высокой чувствительности определения элементов с помощью новой техники получили развитие методы отбора проб и предварительного концентрирования. Среди них можно, например, отметить получение гидридов для выделения следовых количеств металлоидов, электрохимические методы концентрирования, жидкостная экстракция с хелатирующими агентами, такими как дитиокарбаматы, 8-гидроксихинолин и дитизон, ионный обмен и соосаждение.

Требования к технике отбора и контролю за источниками загрязнения для разных элементов различны. Это в основном связано с различной растворимостью и распределением элементов в морской воде, а также с задачами исследований. Напри-

Т а б л и ц а 7 (окончание)

4	5
Исчезает в поверхностных водах	Биогенный-литогенный
Исчезает в поверхностных водах	Биогенный-литогенный
—	—
—	—
—	Консервативный
—	—
—	—
—	—
—	—
—	Консервативный
—	Литогенный
Консервативный	Консервативный
Больше в поверхностных водах, исчезает с глубиной	Литогенный
Уменьшение концентрации в глубинных водах	—
	Консервативный

мер, во время отбора проб морской воды используемый сосуд может быть источником загрязнения для многих микроэлементов (от парового дыма, стальных лопастей, краски, медного оборудования, гальванических элементов, отходов цинковых анодов и т. д.). Для некоторых микроэлементов (например, Ва, As, Sc) можно относительно легко обеспечить контроль за загрязнением, однако для других (например, Pb, Zn, Fe) нужно тщательно соблюдать сверхчистые условия для того, чтобы получить надежные результаты. Понижение оценки концентрации свинца в морской воде на три порядка за последние четыре десятилетия является результатом уменьшения загрязнения во время отбора глубоководных проб, контроля за уровнем загрязнения во время отбора, хранения и анализа проб (Schaule, Patterson, 1981).

Шауле и Паттерсон (Schaule, Patterson, 1983) создали глубоководный пробоотборник для сбора воды незагрязненной свинцом. Имеются образцы пробоотборников, способные отбирать

воду незагрязненную другими микроэлементами. Например, Бруланд с соавторами (Bruland et al., 1979) сравнили пробы, отобранные пробоотборником Паттерсона и 30-литровым тефлоновым пробоотборником, смонтированным на неметаллической гидрролинии, и не нашли никаких существенных отличий для Zn, Cu, Ni и Cd. Эти пробы были перенесены из пробоотборников в банки для хранения и подкислены на борту судна. Такие системы уже были использованы для отбора незагрязненных проб для исследования Mn (Landing, Bruland, 1980). Подобные системы успешно использовались и некоторыми другими исследователями (Knauer, Martin, 1981; Wallace et al., 1981; Piotrowicz et al., 1983).

Во время выполнения программы GEOSECS несколько исследовательских групп получили большой объем результатов для меди (Boyle et al., 1977), кадмия (Boyle et al., 1976), никеля (Schlater et al., 1976), марганца (Klinkhammer, Bender, 1980), бария (Chan et al., 1977) и селена (Measures et al., 1980), используя пробы, отобранные 30-литровым стандартным пробоотборником Нискина. Однако эта система отбора не позволяет получить незагрязненные пробы для некоторых элементов, например, Zn, Fe, Pb.

Большинство проб для исследования элементов, таких как Pb, Hg, Cd, Cu, Zn и Ni на границе раздела вода-поверхность океана были получены либо вручную с плотов, находящихся далеко от исследовательского судна (Bruland, 1980; Schaule, Patterson, 1981; Fitzgerald et al., 1983), либо путем протягивания шеста с борта судна, скорость которого около 2-х узлов (Boyle et al., 1981). Наиболее важными факторами для любой пробоотборной системы являются предварительная ее очистка и особая аккуратность в сложных экспедиционных условиях для того, чтобы не допустить потенциального загрязнения.

Было проведено сравнение двух современных морских пробоотборных устройств (Bewers, Windom, 1982; Wong et al., 1983). Эти работы содержат подробное описание разных пробоотборных систем. Пробы, отобранные с помощью каждой из систем, были проанализированы различными лабораториями, каждая из которых использовала свои аналитические методы. Для некоторых микроэлементов, таких как Cu, Ni, Cd, результаты отбора проб различными методами существенно не отличались. Разница между

Т а б л и ц а 8

Составление результатов анализа морской воды (С, мг/л),
выполненных различными методами.

Эле- мент	ААС		ИСПЭ	МСРИИ	
	Непосред- ственное определе- ние	Предварительная обработка			
		экстракция хелатных комплексов	ионнооб- менные смоли	ионнооб- менные смоли	ионнооб- менные смоли
Fe	3,7	3,2	3,4	3,2	3,3
Mn	2,5	1,9	2,2	2,3	н. о.
Cd	0,05	0,06	0,053	н. о.	0,07
Zn	1,8	1,8	2,0	1,6	1,9
Cu	н. о.	0,5	0,51	0,73	0,61
Ni	"-	0,46	0,45	0,38	0,43
Pb	"-	0,06	0,10	н. о.	0,11
Cr	"-	0,29	0,25	"-	н. о.
Co	"-	0,015	0,018	"-	0,028

П р и м е ч а н и е. н. о. - не определено.

результатами, полученными различными лабораториями при ис-
следовании одних и тех же проб, оказывалась более заметной.

Успехи морской геохимии в значительной мере определяются
возможностями количественного определения элементов и форм
их нахождения в океане (Химический ..., 1988). Среди анали-
тических методов определения элементного состава морской
воды наибольшее распространение и развитие получили методы
атомно-абсорбционной спектроскопии с графитовой печью (Slav-
vin, 1980). Обычно для исследования необходимо проводить
предварительную экстракцию органическим растворителем. Одна-
ко есть обнадеживающие результаты прямого определения этим
методом некоторых микроэлементов. В табл. 8 сопоставлены
результаты исследования морской воды, проведенные различными
методами: атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) с графи-
товой печью, эмиссионного анализа индуктивно связанной плазмы
(ИСПЭ), масс-спектрометрии с изотопным разбавлением и искро-
вым источником (МСИРИИ) (Sturgeon et al., 1980).

Обращает на себя внимание тот факт, что прямое определе-
ние железа и марганца дает заметно большие величины концент-
раций, чем при предварительной обработке пробы ионообменными
смолами или экстракции хелатными комплексами. Как считают

авторы (Sturgeon et al., 1980), это различие не связано с потерями при подготовке проб к анализу, а находится в пределах точности метода определения.

Выбор методов подготовки образцов к анализу при атомноабсорбционном определении с графитовой печью зависит как от самого определяемого элемента, так и от постановки задачи: необходимо определить общее содержание элемента или одну из его форм - растворенную или взвешенную.

Поверхностная морская вода и вода эстуариев содержит широкий спектр взвешенных веществ, различающихся как по химическому, так и дисперсному составу. Если происходит бурный рост планктона, то содержание растворенных форм микроэлементов резко уменьшается, достигая величин, ниже аналитических возможностей методов. Существенным является вопрос о сохранности образцов воды с момента их получения до аналитического исследования. С этой целью Пелленбарг и Чурч (Pellenberg, Church, 1978) анализировали после длительного хранения отфильтрованные, подкисленные и замороженные образцы морской воды на содержание в них железа и меди. Полученные результаты оказались сопоставимы и близки результатам анализа, проведенного сразу же после взятия образцов морской воды.

Содержание микроэлементов в образцах глубинной воды обычно определяют после экстракции растворителем (Bruland et al., 1979; Sturgeon et al., 1980; Jan, Young, 1978). После добавления хелатообразователя комплексное соединение с металлом экстрагируется органическим растворителем, который не смешивается с водой. В результате, анализируемые металлы отделяются от солевого фона и одновременно происходит концентрирование микроэлементов. Существуют системы, с помощью которых можно одновременно экстрагировать большое число металлов. Использование экстракции растворителем не позволяет измерить содержание той части металла, которая связана со взвесью в неотфильтрованных образцах.

Другим перспективным методом подготовки образцов к анализу является сорбция микроэлементов на ионообменных смолах, таких как Хелекс-100 (Muzzarelli, Rocchetti, 1974; Bruland et al., 1979; Sturgeon et al., 1980). Адсорбированные микроэлементы затем вымываются с помощью раствора азотной кислоты, при этом происходит вымывание и части металла, находящегося во взвеси. Хотя частицы взвеси и слишком велики, чтобы

пройти через слой смолы, тем не менее они частично разрушаются и вымываются раствором HNO_3 . Обычно в результате этого метода происходит перенос больших количеств основных компонентов морской воды в раствор азотной кислоты, однако с помощью методики Стежена и др. (Sturgeon et al., 1980) эту проблему можно решить.

Бойле и Эдмонд (Boyle, Edmond, 1977) описали методы осаждения. Раствор, содержащий обычно кобальт или железо, добавляли к морской воде, чтобы затем вывести эти элементы в осадок. Осадок отфильтровывают и растворяют обычно в HNO_3 . Недостатком этого метода является необходимость постановки холостых опытов для контроля процессов фильтрования и осаждения.

Смитс с соавторами (Smits et al., 1979) исследовали несколько методов предварительного концентрирования с использованием изотопных добавок для определения эффективности каждого из методов: экстракции, ионного обмена и осаждения. Батлей и Матоусек (Batley, Matousek, 1977) описали методы электролиза, используемые для концентрирования микроэлементов на электродах с последующим переносом полученного концентрата в печь.

Для определения микроэлементов в морской воде использовались также методы анодной вольтамперометрии. Они привлекательны тем, что почти не требуют подготовки образца к анализу и позволяют получить данные о различных степенях окисления элемента в соединениях. Однако большинство металлов, представляющих интерес, не могут быть определены этим методом из-за его недостаточно высокой чувствительности. Проверка этого метода была проведена Найгаардом и Хиллом (Nigaard, Hill, 1979), которые определяли Cd, Pb и Cu в прибрежных поверхностных водах.

Перспективным является метод рентгеновской флуоресценции (Smits et al., 1979). Этот метод требует большого объема образца для исследования, что не является серьезным ограничением при изучении прибрежных вод, но становится проблемой для изучения воды в открытом океане. Метод нейтронной активации также может найти применение для определения микроэлементов в морской воде (Lee et al., 1977), однако проведение таких анализов дорого по сравнению с другими методами.

Метод эмиссии индуктивно связанной плазмы (ИСПЭ) имеет более высокую чувствительность, по сравнению с плазменной ААС для большей части исследуемых элементов, хотя и менее чувствителен, чем метод ААС с печью. Некоторые системы ИСПЭ можно приспособить к одновременному многоэлементному анализу. Это может оказаться очень существенным для исследований в морских условиях. Такие системы гораздо дороже, чем системы ААС с печью. Берман и др. (Berman et al., 1980) в своих исследованиях использовали этот метод совместно с аэрозольной десольвацией для анализа морской воды с предварительным концентрированием с помощью ионного обмена. При помощи этого способа была достигнута достаточно высокая чувствительность определения Fe, Mn, Cu, Zn и Ni, однако она оказалась недостаточной для Cr, Cd, Co и Pb.

В некоторых случаях определение микроэлементов необходимо проводить из очень малых объемов воды. В этих определениях важна абсолютная чувствительность по массе вещества в пробе, а не его концентрация. При решении вопросов такого рода, по-видимому оптимальным методом является использование ААС с графитовой печью. В одной из своих ранних работ Сегар и Гонсалес (Segar, Gonzales, 1972) определили Fe в морской воде прямым анализом методом ААС с графитовой печью. Этим методом были определены также Pb, Cd, Zn в незагрязненных морских водах. В дальнейшем Сегар и Кантилло (Segar, Cantillo, 1975) улучшили методы прямого определения и добились хороших результатов при определении также Cd и Mn.

На основе литературных данных сложно выяснить возможность применения графитовой печи для исследования содержания металлов в морской воде вследствие медленного развития методов контроля примесей в самой печи. Проблемы, существующие для одной конструкции графитовой печи, нельзя автоматически переносить на другую конструкцию.

Некоторые методические усовершенствования оказались эффективными для исследования микроэлементов в морской воде. Необходимо использовать соответствующую коррекцию, чтобы при проведении прямого определения исключить действие солевого фона. Для более трудно определяемых металлов, например Mn, Fe, Cu и Cr, быстрое нагревание улучшает чувствительность метода (Fernandez, Iannarone, 1978). Печи фирмы Перкин-Элмер включаются на максимальную мощность и работают до тех пор,

пока оптический сенсор не укажет на то, что температура достигла установленного значения. Точность температурной регулировки позволяет использовать высокую температуру обжига без риска улетучивания анализируемого вещества. Это уменьшает солевой фон в результате селективной летучести.

Некоторые металлы, такие как Pb, Cd, Cu и Mn при нагревании соли образуют летучие хлориды. Метод модификации матрицы, предложенный Эдайгером (Ediger et al., 1974; Ediger, 1975) заключается в добавлении к образцу вещества, которое способствует переводу в газовую фазу отдельных компонентов пробы. Особенно рекомендуется использование нитрата аммония для NaCl-матрицы, что приводит к следующей обменной реакции:



Было показано (Manning, Slavin, 1978), что NH_4NO_3 очень удобен для этих целей при определении свинца в морской воде. Добавление нитрата аммония или азотной кислоты очень помогает в определении тугоплавких металлов, например марганца (McArthur, 1977).

Некоторые авторы использовали в качестве модификатора аскорбиновую кислоту (Manning, Slavin, 1978; Regan, Warren, 1976), Стежен и др. (Sturgeon et al., 1980) нашли, что она удобна для определения Cd и Zn в морской воде.

Предел определения, достигаемый при использовании ААС с графитовой печью зависит от объема воды, отобранной для исследования. Работа с большими образцами исследуемой воды обостряет проблему выделения сигнала на большом фоне. Были найдены хорошие возможности коррекции фона с помощью эффекта Зеемана для анализа микроэлементов (Fernandez et al., 1980). Это позволяет увеличить пределы определения элементов в морской воде в 3-5 раз.

Наиболее надежно разработанным методом подготовки образца к исследованию является экстракция растворителем с использованием хелатирующего агента в органическом растворителе с последующей обратной экстракцией азотной кислотой. Полученный раствор анализируют методами атомно-абсорбционной спектроскопии с графитовой печью. Бруланд и др. (Bruland et al., 1979) использовали этот метод для определения Cu, Cd, Zn и Ni в морской воде. Образец морской воды до начала анализа консервировали подкислением соляной кислотой (4 мл 6 M рас-

твора на 1 л морской воды). Авторы следовали рекомендации Кинрада и Ван Лоона (Kinrade, Van Loon, 1974) и использовали смесь аммоний-1-пирролидиндитиокарбамата (АПДК) и диэтиламмоний-диэтилдитиокарбамата (ДДДК) при двойной экстракции четыреххлористым углеродом. Образец, содержащий 250 мл подкисленной морской воды доводили до pH=4 ацетатом аммония. Затем добавляли экстрагент (1 мл 1%-ного раствора АПДК, 1 мл 1%-ного раствора ДДДК в 8 мл CCl_4). После отделения органическую фракцию переносили в делительную воронку и добавляли 4 мл 7,5 М раствора HNO_3 . Повторную экстракцию из морской воды проводили путем добавления 6 мл CCl_4 . Отделенную CCl_4 -фазу объединяли с подкисленной первой порцией, затем водную фазу упаривали досуха. Остаток растворяли в 1,25 мл 1 М растворе HNO_3 (при этом достигается увеличение концентрации элементов в 200 раз). Полученный раствор анализировали методом ААС с графитовой печью.

Этот метод экстракции был использован Стеженом с соавторами (Sturgeon et al., 1980) для исследования прибрежных вод. Путем экстракции растворителем и концентрирования на ионнообменной смоле было определено девять металлов. Образец фильтровали через фильтр (0,45 мкм) и подкисляли до pH=1,6. К образцу объемом 100 мл добавляли 1 мл 1 N р-ра ацетата аммония; 0,5 мл 5%-ного АПДК и 0,5 мл 2%-ного оксина. Смесь доводили до pH=4, нагревали до 80° С, чтобы связать Cr в комплекс, добавляли 15 мл метилизобутилкетона (МИБК) и переносили в делительную воронку. Водную фазу отделяли, доводили pH до 9,2 и прибавляли к МИБК-фазе для экстракции Mn. Для обратной экстракции элементов МИБК-фазу встряхивали с HNO_3 . После разделения фаз получали водный слой, который и анализировали, при этом получали увеличение концентрации элементов примерно в 33 раза. МИБК-фазу анализировали на Co, так как этот элемент экстрагируется неэффективно.

Стежен с сотрудниками (Sturgeon et al., 1980) использовали также концентрирование элементов с помощью ионообменных смол. Колонки со смолой Хелекс-100 очищали и заполняли 100 мл морской воды забуференной до pH=5,4 с добавлением 4 мл 1 М раствора ацетата аммония. После промывания колонки 1М раствором ацетата аммония при pH=5,2 (для удаления щелочных и щелочноземельных элементов) вымывали микроэлементы 2,5 М раствором HNO_3 . Смит и Уиндом (Smith, Windom, 1980) описали

бранный в нескольких километрах от берега, фильтровали через фильтр (0,45 мкм), доводили до pH=4, пропускали через колонку со смолой и проводили прямое определение в графитовой печи, объемом 100 мл экстрагировали дитизином в хлороформе, проводили обратную экстракцию 2 мл HNO_3 и определяли микроэлементы в графитовой печи.

Совершенствуя ранее предложенный метод Даниельсона и др. (Danielsson et al., 1978) Бенгтссон и др. (Bengtsson et al., 1979) нашли, что 0,1% раствор $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, добавленный к экстрактам, содержащим 2% HNO_3 , уменьшает содержание примесей и повышает чувствительность определения Pb и Cd.

Марганец определялся Клинкхаммером (Klinkhammer, 1980) во многих образцах глубинной и поверхностной океанской, а также прибрежной водах. Он сравнил методы прямого определения ААС с печью с методами, использующими экстракцию на смоле Хелекс-100 и экстракцию 8-оксихинолином с последующим определением методом ААС с графитовой печью. Сходимость результатов оказалась очень хорошей.

Ванадий определяли Музарелли и Рочетти (Muzzarelli, Rocchetti, 1974) пропуская 1 л морской воды через смолу хитозан. Смолу затем отмывали кислотой и проводили прямое определение в графитовой печи. Образец поверхностной морской воды, собранный в нескольких километрах от берега, фильтровали через фильтр (0,45 мкм), доводили до pH=4, пропускали через колонку со смолой и проводили прямое определение в графитовой печи сжиганием 5 мг смолы. Было обнаружено 600 нг/л ванадия. Такой же метод авторы использовали для определения меди и молибдена (Muzzarelli, Rocchetti, 1973). Они нашли, что в прибрежной воде содержание меди составляет 6 мкг/л, а молибдена - 10 мкг/л.

Со времени опубликования первых работ по использованию графитовой печи для исследования морской воды появилась надежда на определение микроэлементов прямым способом. Сигар и Гонзалес (Segar, Gonzales, 1972) при определении Cd, Zn, Pb и Ag пытались найти условия селективной летучести микроэлементов при температурах более низких, чем те, при которых летят морские соли. Авторы пытались удалить морские соли с помощью обжига до стадии атомизации Co, V, Cu, Fe, Mn, Ni и Cr. Это удалось осуществить лишь для железа, тогда как для других металлов метод оказался неприемлемым в связи с низким содержанием этих элементов в морской воде.

Едайгер с сотрудниками (Ediger et al., 1974) определяли медь в прибрежной морской воде прямым анализом в графитовой печи. Полученные результаты анализов образцов, собранных на судне, отфильтрованных и подкисленных, варьировались от 0,5 до 4 мкг/л Cu по сравнению с результатами АПДК-МИБК с последующим ААС-анализом. Авторы сообщили, что смогли определить в морской воде до 1,0 мкг/л Fe, 0,5 мкг/л Mn и 2 мкг/л As.

Кадмий и цинк определяли в морской воде Кэмпбелл и Оттауэй (Campbell, Ottaway, 1977) прямым впрыскиваем в графитовую печь. Используя метод стандартных добавок, они проводили атомизацию обоих элементов при 1490⁰ С и смогли определить 40 нг/л Cd и 1,7 мкг/л Zn. В образцах морской воды обычно содержится Cd 100-230 нг/л и Zn 10-20 мкг/л.

Более широкое исследование прямого определения микроэлементов в морской воде, используя значительно более чувствительный метод ААС с графитовой печью, проведено Стеженом и др. (Sturgeon et al., 1979), которые определили Fe, Mn и Zn в морской воде прямым анализом. Образец морской воды, объемом 0,8 мл переносили в дозатор автоматической системы марки Перкин-Элмер. Для образцов, в которых определяли железо и марганец, использовали метод стандартных добавок. Для определения цинка к образцу добавляли нитрат аммония (Ediger, 1975). Указанным методом определили 200 нг/л железа и марганца и 400 нг/л цинка. В случае необходимости этот метод позволяет определять более низкие концентрации, путем увеличения объема анализируемого образца.

Кадмий определялся Гуврмонтом с сотрудниками (Guevre-mont et al., 1980) путем прямого впрыскивания 20 мкл морской воды, в которую добавляли раствор ЭДТА в качестве модификатора. Авторы смогли определить до 10 нг/л кадмия. В образце прибрежной морской воды они нашли 48 нг/л кадмия и подтвердили это значение методом экстракции растворителем и масс-спектроскопией с изотопным разбавлением.

Спирлинг (Sperling, 1977) также определял кадмий в морской воде прямым способом, используя в качестве модификатора персульфат аммония. Он определял до 100 нг/л кадмия в морской воде. Используя графитовую печь Макартур (McArtur, 1977) смог определить до 40 нг/л марганца в 50 мкл морской воды. Анализ проводился прямым методом. Для того чтобы пре-

дотратить потерю марганца при температурах селективного испарения солей (1600°C) добавляли HNO_3 или NH_4NO_3 .

Большой фактический материал по химическому составу морской воды позволил объединить элементы в отдельные группы по характеру распределения их концентраций в океане (см. табл. 7).

Консервативный тип распределения

Тип распределения элемента в океане называется консервативным, если его концентрация, отнесенная к солёности воды, неизменна во времени и пространстве. Изначально складывалось представление о том, что консервативный тип распределения является особенностью, присущей только макро составу океанской воды. Однако кроме макрокомпонентов Cl, Na, Mg, S, K, Ca, Br, B, Sr и F (концентрации $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л), консервативно в океане распределены Li, Rb, Cs, Mo, U, Tl, имеющие концентрации в интервале $10^{-5} - 10^{-10}$ моль/л.

Геохимия и гидрохимия основного солевого состава океанской воды подробно описана во многих статьях и монографиях (Бруевич, 1961, 1965; Виноградов, 1967; Хорн, 1972; Алекин, Ляхин, 1984). Рассмотрим изученность консервативно распределённых в океане элементов с концентрациями ниже 10^{-4} моль/л в порядке увеличения их атомного номера.

Л и т и й. Шо и Гольдберг (Chow, Goldberg, 1962) исследовали литий в четырнадцати образцах воды, отобранных в Тихом океане. Содержание в них лития составляло $(2,49 \pm 0,03) \cdot 10^{-5}$ моль/л при $35,0^{\circ}/_{\infty}$ солёности. Райли и Тонгудаи (Riley, Tongudai, 1964), выделяя литий океанской воды на ионообменных колонках, исследовали его содержание методом пламенной спектрофотометрии. Они установили концентрацию лития $(2,64 \pm 0,04) \cdot 10^{-5}$ моль/л (при $35,0^{\circ}/_{\infty}$ солёности). Различие результатов исследований, представленных в этих работах, составляет 5% и находится в пределах ошибки методов анализа.

Р у б и д и й. Смолес и Сальмон (Smales, Salmon, 1955), используя метод нейтронно-активационного анализа первыми с хорошей точностью определили содержание рубидия в океанской воде. В северной части Атлантического океана концентрация рубидия была равна $1,4 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Больтер с соавторами (Bolter et al., 1964) проанализировали большое число образ-

цов морской соли, полученной вымораживанием океанской воды, используя метод нейтронной активации. Согласно их анализам, средняя величина концентрации рубидия в океане равна $1,46 \cdot 10^{-6}$ моль/л (при $35,0\text{‰}$ солености). Райли и Тонгудай (Riley, Tongudai, 1966), выделив рубидий с помощью катионного обмена, определили на спектрофотометре концентрацию рубидия $(1,39 \pm 0,05) \cdot 10^{-6}$ моль/л при $35,0\text{‰}$ солености для воды, отобранной из северной Атлантики и Ирландского моря. Спенсер с соавторами (Spenser et al., 1970) сообщили о результатах исследований, проведенных по программе GEOSECS в северо-восточной части Тихого океана. В среднем концентрация рубидия в тихоокеанской воде $(1,42 \pm 0,07) \cdot 10^{-6}$ моль/л.

Цезий. Болтер с соавторами (Bolter et al., 1964), используя нейтронно-активационный анализ, установили среднюю концентрацию цезия в океанской воде $2,3 \cdot 10^{-9}$ моль/л при $35,0\text{‰}$ солености. Спенсер с соавторами (Spenser et al., 1970) представили результаты исследования содержания цезия в водах северо-восточной части Тихого океана; Фольсон, используя пламенную спектрофотометрию, определил $(2,11 \pm 0,02) \cdot 10^{-9}$ моль/л; Робертсон, используя нейтронную активацию, нашел в сухом остатке после выпаривания океанской воды $(2,18 \pm 0,11) \cdot 10^{-9}$ моль/л. Турекиан (Turekian, 1977) с помощью нейтронно-активационного анализа образцов соли, полученных вымораживанием океанской воды, определил $(2,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-9}$ моль/л цезия. Бревнер с соавторами (Brewer et al., 1972) сообщили об исследовании Робертсоном распределения цезия в Саргассовом море. В результате этих работ установлена средняя величина концентраций цезия в морской воде $(2,14 \pm 0,07) \cdot 10^{-9}$ моль/л. Во всех работах результаты исследования указывают на консервативный характер распределения концентрации цезия в океане. Некоторые различия в оценке величины средней концентрации цезия в океане следует отнести на счет различия методов анализа и подготовки образцов к исследованию.

Молибден. В океане этот элемент находится в виде молибдат-иона. Сугавара и Окабе (Sugawara, Okabe, 1966) в северной части Тихого океана определили содержание молибдена в интервале $(0,91-1,18) \cdot 10^{-7}$ моль/л и в среднем $1,03 \cdot 10^{-7}$ моль/л. В центральной части Тихого океана концентрация молибдена была практически такой же - $(1,00-1,18) \cdot 10^{-7}$ моль/л и в среднем - $1,07 \cdot 10^{-7}$ моль/л. В эстуарии и прибреж-

ных водах северо-восточной Атлантики распределение молибдена было также как и в Тихом океане консервативно. Моррис (Morris, 1975), исследуя 75 образцов воды из северо-восточной Атлантики, взятой с различных глубин до 1000 м, установил, что средняя концентрация молибдена в океане представляет величину $(1,09 \pm 0,09) \cdot 10^{-7}$ моль/л.

Т а л л и й. Таллий имеет консервативный тип распределения в океане и его концентрация находится в пределах $(5-6,5) \cdot 10^{-11}$ моль/л. Матью и Райли (Matthews, Riley, 1970) определяли таллий методом нейтронно-активационного анализа с предварительным концентрированием на ионообменных смолах. Образцы воды брали в Бискайском заливе с различных глубин вплоть до 2500 м. Концентрация таллия во всех образцах была практически одной и той же и в среднем равна $(4,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-11}$ моль/л. Такая же концентрация таллия была обнаружена в Ирландском море. Мурацуми и Накамура (Murozumí, Nakamura, 1980) в северной части Тихого океана измерили содержание таллия, которое было одинаково во всех образцах и равно $(6,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-11}$ моль/л.

У р а н. Уран в океанской воде распределен консервативно. Его средняя концентрация приблизительно равна $1,2 \cdot 10^{-8}$ моль/л. Сугимура с соавторами (Sugimura et al., 1964), изучая уран в водах пролива Дрейка, получили следующие результаты:

Глубина (м)	0	48	96	192	384	693	932	1420	1903
Концентрация	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,5	1,4	1,5	1,4
	$(n \cdot 10^{-8} \text{ моль/л})$								

На больших глубинах до 7000 м наблюдается небольшое увеличение концентрации урана (Miyake et al., 1964). Основное количество урана в океане находится в виде окисленной шестивалентной формы, входящей в состав карбонатов, бикарбонатов и трикарбонатов: UO_2CO_3 ; $UO_2(CO_3)_2 \cdot (H_2O)_2^{2-}$; $UO_2(CO_3)_3^{4-}$. При pH=8 наиболее устойчив трикарбонат, который в более кислой среде может переходить в другие соединения уранат-иона и восстанавливаться до U^{4+} .

Биогенный тип распределения

Тип распределения концентраций элементов в океане, отличный от консервативного и также хорошо изученный, принято называть биогенным (Nutrient type).

В книге "Химия океана" Алекин и Ляхин дают определение биогенным элементам, которое соответствует общим представлениям, сложившимся в гидрохимии к настоящему времени: "Биогенными элементами можно считать все химические элементы, которые входят в состав органических соединений и требуются живым организмам для обеспечения процессов метаболизма: Н, О, С, N, P, Si, S, Mg, Ca, K, Fe, Al, Mn и др. Большую часть из перечня этих элементов морская вода содержит в достаточных количествах, даже ничтожные концентрации тяжелых металлов вполне удовлетворяют потребности организмов. Однако неорганические соединения азота, фосфора и кремния в случае их исчерпания лимитируют фотосинтез, а дополнительное их поступление стимулирует развитие фитопланктона. Поэтому неорганические соединения азота, фосфора и кремния выделяются в группу главных биогенных веществ." (Алекин, Ляхин, 1984. С. 93).

На рисунках 2-4 представлен характер распределения концентраций фосфора, азота и кремния от поверхности до дна в различных регионах Мирового океана. Сезонные изменения влияют на содержание фосфора, азота и кремния только в поверхностных слоях океана. Зимой их концентрации на поверхности увеличиваются, а в летнее время уменьшаются вплоть до полного исчезновения.

Распределение концентраций биогенных элементов в океане зависит также от гидрологических особенностей некоторых регионов. Например, в юго-восточной части Тихого океана максимальное содержание кремний-кислоты, фосфатов и нитратов в поверхностном слое (соответственно 18 мкг-ат Si/л; 1 мкг-ат P/л; 0,5 мкг-ат N/л) отмечено в зонах подъема вод в непосредственной близости от берега. За пределами шельфа концентрация этих компонентов с глубиной постепенно возрастает. В подповерхностных (50-200 м) экваториальных водах содержание кремний-кислоты составляет приблизительно 20 мкг-ат/л, а на глубина 600 м достигает 60 мкг-ат/л (Богоявлинский, Шишкина, 1971).

Характер распределения концентраций, представленный рисунками 2-4, который принято называть биогенным, присущ не только фосфору, азоту и кремнию. Рассмотрим элементы, имеющие в океане биогенный тип распределения концентраций, в порядке увеличения их атомного номера.

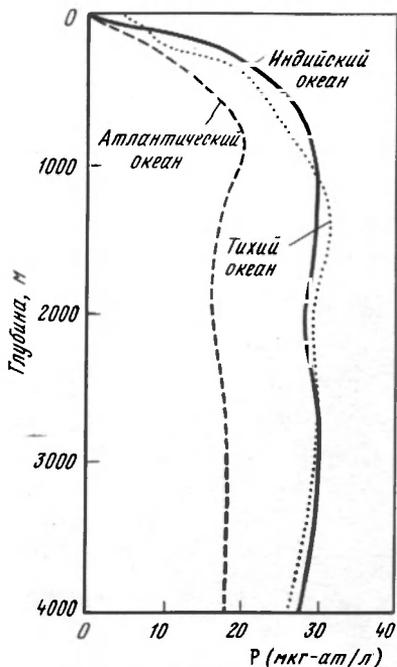
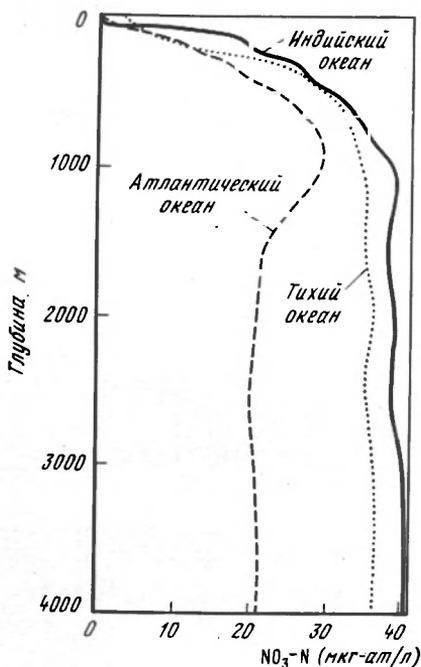


Рис. 2. Типичный профиль концентраций ортофосфатов в Мировом океане (по: Swerdrup et. al., 1942)

Рис. 3. Типичный профиль концентраций нитратного азота в Мировом океане (по: Swerdrup et. al., 1942)

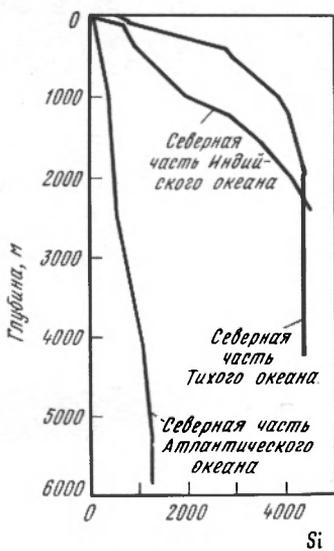
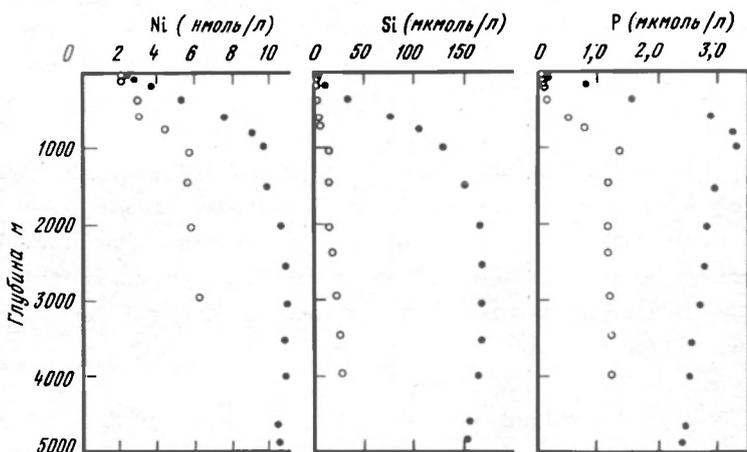


Рис. 4. Типичный профиль концентрации растворенной кремниевой кислоты в Мировом океане (по: Armstrong, 1965)

Б е р и л л и й. Месурес и Эдмонд (Measures, Edmond, 1981, 1982) исследовали содержание бериллия в северной акватории Тихого океана. Авторы разработали методику, позволяющую определять до $3 \cdot 10^{-12}$ моль/л с точностью до $\pm 5\%$. В поверхностных водах они обнаружили концентрацию бериллия $(4-5) \cdot 10^{-12}$ моль/л, которая возрастала с глубиной и в районе главного термоклина достигала $(2,5-3,0) \cdot 10^{-11}$ моль/л. На больших глубинах она изменялась незначительно и в среднем представляла величину $2 \cdot 10^{-11}$ моль/л.

В а н а д и й. В океанской воде ванадий встречается в форме HVO_4^{2-} , H_2VO_4^- и NaHVO_4^- (Turner, 1981). Моррис (Morris, 1975) представил результаты исследования профиля концентраций ванадия в северо-восточной части Атлантического океана. Им установлена величина средней концентрации ванадия $2,3 \cdot 10^{-8}$ моль/л. Бруланд (Bruland, 1983) приводит результаты исследования Мартина и Коллера, которые обнаружили в поверхностных водах северной части Тихого океана $(0,3-1,0) \cdot 10^{-8}$ моль/л, а в глубинных $(3,0-3,5) \cdot 10^{-8}$ моль/л ванадия.

Н и к е л ь. Никель в океанской воде находится в форме свободного иона Ni^{2+} и связанного NiCO_3 , NiCl^+ . Тип распределения никеля в океане биогенный с концентрациями в интервале $(0,2-1,2) \cdot 10^{-8}$ моль/л. Склатер с сотрудниками (Sklatet et al., 1976) выделили никель из океанской воды методом соосаждения с Со-пиролидин дитиокарбаматом и затем измерили его содержание на спектрофотометре с графитовой кюветой. Исследования, проведенные на четырех станциях по Международной программе GEOSECS в северных и экваториальных районах Атлантического и Тихого океанов, выявили содержание никеля от $0,3 \cdot 10^{-8}$ моль/л на поверхности океана до $1,2 \cdot 10^{-8}$ моль/л в глубинных водах. Бруланд (Bruland, 1980) определял никель на станциях, расположенных в северной части Тихого океана. Предварительное концентрирование проводилось путем экстракции дитиокарбаматом, затем определяли концентрацию никеля на спектрофотометре с использованием графитовой кюветы. Поверхностные воды имели концентрацию никеля $2,1 \cdot 10^{-9}$ моль/л и несколько выше - $3,7 \cdot 10^{-9}$ моль/л - в зоне, граничащей с водами Калифорнийского течения. Распределение концентрации никеля хорошо коррелирует с распределением в тех же водах фосфатов. Бойлем с сотрудниками (Boyle et al., 1981), были представлены свидетельства того, что концентрация никеля в по-



• 1 ○ 2

Рис. 5. Вертикальный профиль концентраций никеля в северной части Тихого океана (1) и Северной Атлантике (2) в сопоставлении с профилями концентраций кремния и фосфора (по: Bruland, Franks, 1983)

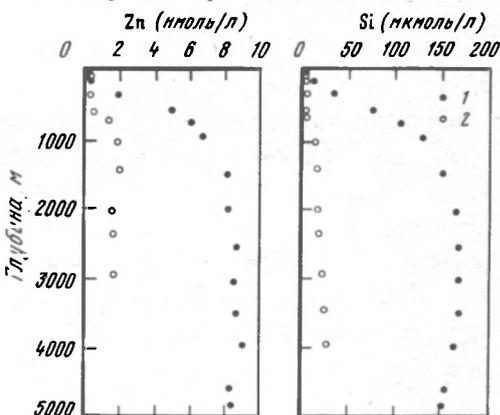


Рис. 6. Вертикальный профиль концентраций цинка в северной части Тихого океана (1) и Северной Атлантике (2) в сопоставлении с профилями концентраций кремния (по: Bruland, 1980; Bruland, Franks, 1983)

верхностных водах повышается в районах дивергенции, апвеллинга и вблизи субполярных фронтов. Бруланд и Франкс (Bruland, Franks, 1983) сопоставили результаты собственных исследований содержания никеля в Саргассовом море с подобными исследованиями в северной части Тихого океана (рис. 5). Общий характер профиля распределения концентрации никеля аналогичен профилю распределения в тех же водах кремния и фосфора.

Ц и н к. Концентрация цинка в океане по оценке Бруланда (Bruland, 1983) находится в интервале $(0,05-9) \cdot 10^{-8}$ моль/л. Бревнер (Brewer, 1975) нашел, что концентрация цинка находится в интервале $(1,5-46) \cdot 10^{-8}$ моль/л и в среднем равна приблизительно $5,0 \cdot 10^{-8}$ моль/л. Бруланд и др. (Bruland et al., 1978)

полагают, что высокие значения концентраций цинка в океане, найденные Бревером, следует отнести на счет загрязнений, возможных при отборе проб и проведении анализов. В этой работе выявлена высокая корреляция между содержанием в воде цинка и кремния. В другой работе Бруланда с соавторами (Bruland et al., 1979) детально описаны методы отбора образцов воды, подготовки к исследованию и ход анализа. Было проведено исследование одной и той же пробы различными методами, которые показали совпадающие результаты, что, по мнению авторов, является доказательством верности полученных ими результатов.

В результате исследования большого числа образцов воды северной части Тихого океана Бруланду (Bruland, 1980) удалось установить линейную зависимость между содержанием в пробе цинка и кремния:

$$[Zn] = (0,0535 \pm 0,0008) \cdot [Si] + (0,02 \pm 0,009) \quad (1)$$

Коэффициент корреляции, рассчитанный по результатам исследования распределения концентраций цинка и кремния, равен 0,996. Бруланд и Франкс (Bruland, Franks, 1983) сравнили распределение цинка в северной Атлантике с его распределением в северной части Тихого океана (рис. 6). Цинк практически исчезает в поверхностных водах обоих океанов. Его средняя концентрация на поверхности равна 610^{-11} моль/л, на глубинах 1-3 км в северной Атлантике - $1,7 \cdot 10^{-9}$ моль/л, что составляет 1/5 средней концентрации цинка в северной части Тихого океана.

Германий. Концентрация германия в океане изменяется в интервале от $7 \cdot 10^{-12}$ моль/л на поверхности до $1,2 \cdot 10^{-10}$ моль/л в глубинных водах. Андреа и Фроелих (Andreae, Froelich, 1981) разработали методику определения германия в морской воде с использованием атомного абсорбционного спектрофотометра с графитовой кюветой. Они применили этот метод для исследования образцов, отобранных из северо-западной части Тихого океана, и первыми получили профиль распределения концентраций германия в морской воде (рис. 7). Минимальная концентрация германия на поверхности океана была $7 \cdot 10^{-12}$ моль/л, а в глубинных слоях - $1,2 \cdot 10^{-10}$ моль/л. Профиль распределения германия подобен профилю распределения кремния при сохранении отношения концентраций $[Ge]:[Si]$

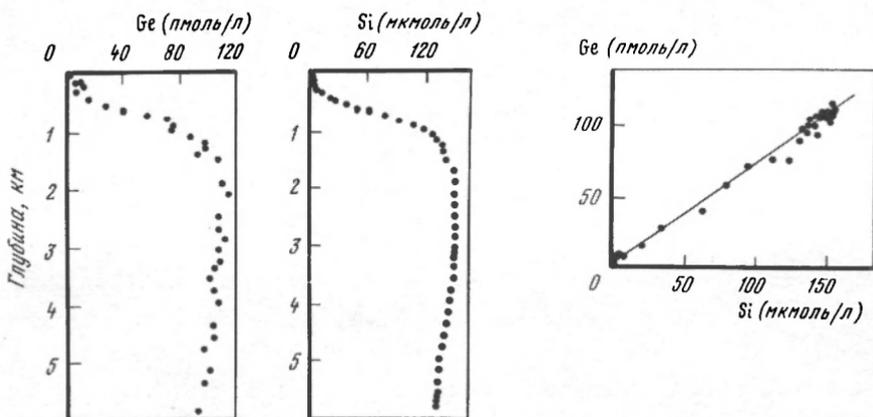


Рис. 7. Вертикальные профили концентраций растворенных германия и кремния в северо-западной части Тихого океана (по: Froelich, Andrea, 1981)

Рис. 8. Соотношение концентраций германия и кремния (по: Froelich, Andrea, 1981)

равным $0,7 \cdot 10^{-6}$ (рис. 8). Подобие распределения в океане концентраций германия и кремния возможно в значительной мере определяется сходством химических свойств этих элементов, связанным с их положением в Периодической системе.

Мышьяк. Концентрации мышьяка в океане находятся в интервале $(1,5-2,5) \cdot 10^{-8}$ моль/л. Методические работы по анализу мышьяка в морской воде (Braman et al., 1977; Andreea, 1977) позволили детально изучить содержание этого элемента в океане. Андреа (Andreea, 1978, 1979) установил закономерности распределения в океане мышьяка. Он также определил, что мышьяк в океане существует в четырех формах — арсенатов HAsO_4^{2-} , арсенитов HAsO_2 , метиларсенатов $\text{CH}_3\text{AsO}(\text{OH})\text{O}^-$ и диметиларсенатов $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}^-$.

Арсенаты — термодинамически стабильная форма мышьяка в океане, которая преобладает по сравнению с другими формами. В северной части Тихого океана Андреа (Andreea, 1979) установил стабильное содержание арсенатов $(2,4 \pm 0,08) \cdot 10^{-8}$ моль/л на глубине ниже 1000 м в результате анализа 136 образцов воды. Однако в поверхностных водах концентрация арсенатов изменяется от $1,47 \cdot 10^{-8}$ моль/л в северной части Тихого океана до $2,0 \cdot 10^{-8}$ в водах Калифорнийского течения. Метиларсеновая кислота обычно встречается в поверхностных водах фотической

зоны. Максимум концентрации арсенатов $(0,2-3,0) \cdot 10^{-9}$ моль/л встречается в зоне первичной продукции.

Атомное отношение арсенаты/фосфаты в олиготрофных поверхностных водах превышает 1,0. Следовательно, потенциально могут быть токсичными для планктонных водорослей. По-видимому, планктон стремится уменьшить токсичность, переводя арсенаты в арсениты (Andreae, 1979). Ниже 400 м седняя концентрация арсенитов составляет $(0,11 \pm 0,08) \cdot 10^{-9}$ моль/л, т.е. около 0,5% от общего содержания мышьяка. Значительные концентрации метиларсената и диметиларсената установлены в поверхностной фотической зоне. Диметиларсенаты имеют концентрации $(1-2) \cdot 10^{-9}$ моль/л (5-10% от всего содержания мышьяка), концентрации метиларсенатов обычно в 10 раз меньше (Andreae, 1979). Андреа и Клумп (Andreae, Klump, 1979) указывали, что морские планктонные водоросли могут производить соединения метиларсенатов, которые в свою очередь могут восстанавливать арсенаты до арсенитов.

С е л е н. Селен имеет концентрацию в океане в интервале $(0,5-2,3) \cdot 10^{-9}$ моль/л. Методы определения селена в морской воде описаны Месуресом, Бартоном и Каттером (Measures, Burton, 1980a; Catter, 1978). Были проведены многочисленные определения четырехвалентного и общего селена в образцах воды, отобранной из Атлантического, Индийского и Тихого океанов (Measures, Barton, 1980a; Measures et al., 1980). В указанных выше работах представлены детально исследованные профили для четырех- и шестивалентного селена в каждом из океанов. Один из таких профилей для северной части Тихого океана приведен на рисунке 9. Селениты имеют концентрацию в пределах $(0,5-8) \cdot 10^{-10}$ моль/л, селенаты - $(0,5-1,5) \cdot 10^{-9}$ моль/л. Селениты в морской воде кинетически достаточно стабильны и составляют существенную часть общего селена в глубинных слоях океана (приблизительно 35% от общего селена). Селен - единственный элемент из изученных в настоящее время, который имеет два окисленных состояния с близкими значениями концентраций в глубинных слоях океана. Обе формы селена встречаются в больших концентрациях в глубинных слоях Тихого океана, чем на тех же глубинах в Атлантическом океане в соответствии с подобными соотношениями концентраций фосфатов и силикатов в этих океанах.

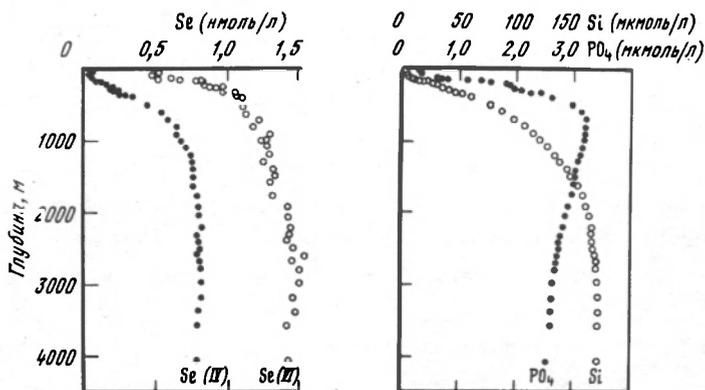


Рис. 9. Вертикальный профиль концентраций селена в северной части Тихого океана в сопоставлении с профилями концентраций фосфатов и силикатов (по: Mesuares, Burton, 1980)

Месурес с сотрудниками (Measures et al., 1983) отметили также наличие свидетельств существования процесса деселенификации, проходящей наряду с денитрификацией в восточных тропиках Тихого океана. Дефицит селенатов был замечен в зоне кислородного минимума, однако соответственного максимума селенита не наблюдалось.

С е р е б р о. Серебро существует в океане в форме AgCl_2^- . Муруцуми (Murozumi, 1981) представил результаты исследования содержания серебра в 8 образцах воды, взятых в Тихом океане. Серебро определяли методом изотопного разбавления с помощью масс-спектрометра с предварительным концентрированием экстракцией дитизон-хлороформовой смесью. Профили пяти глубин в южной части Тихого океана (20° ю.ш., 160° з.д) показали возрастание концентраций серебра с $0,5 \cdot 10^{-12}$ моль/л в поверхностных водах до $34 \cdot 10^{-12}$ моль/л на глубине 3500 м. Поверхностные воды северной части Тихого океана содержат $1 \cdot 10^{-12}$ моль/л серебра. Распределение концентраций серебра в изученных районах напоминает биогенный тип, однако необходимы более основательные исследования для окончательного решения этого вопроса.

К а д м и й. Концентрация кадмия в океане находится в пределах $1 \cdot 10^{-12}$ – $1,1 \cdot 10^{-9}$ моль/л. Боиль с сотрудниками (Boyle et al., 1976) определили распределение кадмия на трех станциях в Тихом океане, используя метод, основанный на соосаждении с Со-пирилодин дитиокарбаматом. Измерение прово-

дилось на атомно-абсорбционном спектрометре с графитовой кюветой. Они установили, что содержание кадмия в поверхностных водах уменьшается по отношению к содержанию в глубинных водах по крайней мере в десять раз — от $(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-9}$ до $(0,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-9}$ моль/л. Профиль концентраций кадмия очень похож на профиль фосфатов с отношением $[P]:[Cd] = 1:3,5 \cdot 10^{-4}$.

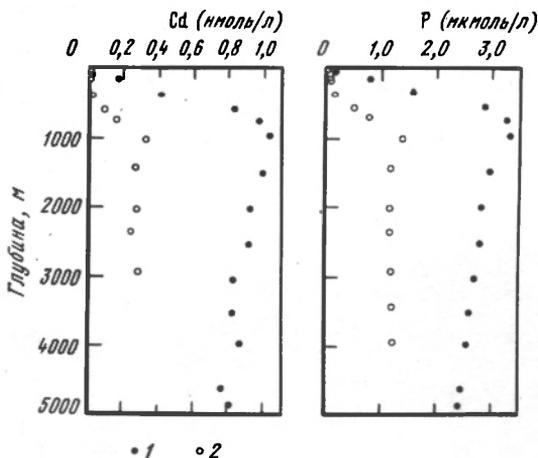
Мартин с сотрудниками (Martin et al., 1976) исследовали содержание кадмия в верхнем стометровом слое восточной части Тихого океана. Концентрация кадмия менялась в пределах $(0,03-0,6) \cdot 10^{-9}$ моль/л и строго соотносилась с содержанием других биогенных элементов. Методом экстраполяции авторы определили концентрацию кадмия в глубинных водах как $1 \cdot 10^{-9}$ моль/л. Бруланд с сотрудниками (Bruland et al., 1978a) представили детальное исследование распределения кадмия в Калифорнийском течении и восточных тропиках Тихого океана, используя метод, описанный позже в работе (Bruland et al., 1979). Они нашли, что концентрация кадмия варьируется от $0,04 \cdot 10^{-9}$ моль/л в поверхностных водах до максимального значения $1,1 \cdot 10^{-9}$ на тех же глубинах, где максимально и содержание фосфатов и нитратов. На всех глубинах имеет место хорошая корреляция между содержанием кадмия и содержанием фосфатов и нитратов. Бруланд и др. (Bruland et al., 1978a) определяли содержание кадмия в 38 образцах микропланктона и установили среднее отношение $[Cd]:[P]$ равным $4,9 \cdot 10^{-4}$, $3,3 \cdot 10^{-4}$ и $3,4 \cdot 10^{-4}$ для трех различных групп планктона.

Бруланд (Bruland, 1980) установил, что в центральной части Тихого океана концентрация кадмия в поверхностных водах на порядок ниже, чем предполагалось ранее. По его оценке, эти концентрации находятся в интервале $(1-2) \cdot 10^{-12}$ моль/л. Кроме того, Бруланд установил, что вариации концентраций кадмия в поверхностных водах могут достигать 400-кратных значений от олиготрофных центральных районов океана к прибрежным районам апвеллингов. Распределение кадмия в океане обусловлено его участием в процессах регенерации подобно фосфатам и нитратам. Концентрации кадмия и фосфатов находятся в линейной зависимости:

$$[Cd] = (0,347 \pm 0,07) \cdot [P] - (0,068 \pm 0,017) \quad (2)$$

Коэффициент корреляции равен 0,992. В уравнении концентрации кадмия выражены в 10^{-9} моль/л, фосфора — в 10^{-6} моль/л.

Рис. 10. Вертикальный профиль концентраций кадмия в северной части Тихого океана (1) и Северной Атлантике (2) в сопоставлении с профилем фосфатов (по: Bruland, 1980; Bruland, Franks, 1983)



Атомные отношения Cd:N:P равны $3,47 \cdot 10^{-4} : 15,2 : 1$. Бруланд и Франкс (Bruland, Franks, 1983) сравнили распределение кадмия в водах северной Атлантике и северной части Тихого океана (рис. 10). Концентрация кадмия на поверхности в обоих океанах достигает минимальных значений $(1-2) \cdot 10^{-12}$ моль/л. На глубинах 1-3 км средняя концентрация Cd в центральной части северной Атлантики $0,29 \cdot 10^{-9}$ моль/л, т.е. величина, составляющая 1/3 от средних концентраций кадмия в северной части Тихого океана на тех же глубинах. Такое различие содержания кадмия в двух океанах подобно различию таких биогенных элементов, как азот и фосфор и является, в основном, результатом циркуляции глубинной воды океанов.

Достаточно подробно исследовано содержание кадмия в крайне северных широтах Атлантического океана. Олафсон (Olafsson, 1983) опубликовал результаты исследования в районе Исландии, Мур (Moore, 1983), Даниэльсон и Вестерлунд (Danielsson, Westerlund, 1983) определили профиль распределения кадмия для Атлантического океана. Исследования содержания кадмия в морской воде проводились этими авторами по методу Даниэльсона с сотрудниками (Danielsson et al., 1978) или модификации этого метода, предложенной Мартом с сотрудниками (Mart et al., 1983). Во всех этих работах была установлена высокая корреляция между содержанием в воде кадмия, фосфатов и нитратов. Однако, полученное отношение [Cd]:[P] было существенно ниже, чем аналогичное отношение, определенное для северной части Тихого океана. Концентрации кадмия в

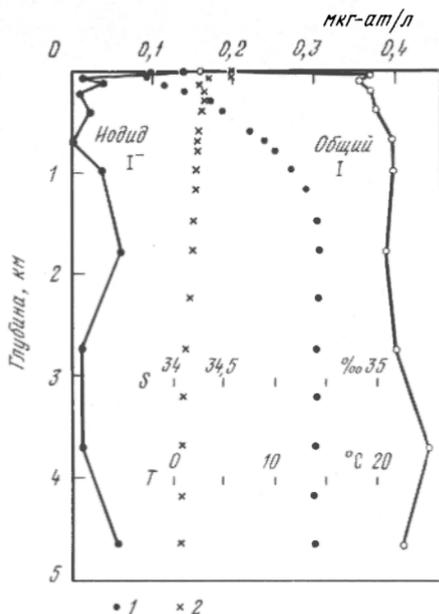


Рис. 11. Вертикальный профиль концентраций иодид-иона и общего иода в Тихом океане (по: Tsunogai, Nemii, 1971)
1 - соленость, 2 - температура

глубинных водах Арктического океана в среднем равны $2.0 \cdot 10^{-10}$ моль/л, а в поверхностных водах — $(0,8-1,3) \cdot 10^{-10}$ моль/л.

И о д. Иод — это единственный элемент из всех галогенов, имеющий в океане предельно окисленную форму существования и к тому же и биогенный тип распределения концентраций. В открытом океане иодаты являются основной формой существования иода, однако в зоне, подверженной влиянию речных вод, концентрации иодид-иона существенно повышены (Smith, Balter, 1979). По-видимому, окисление иодида до стабильного иодата происходит интенсивно в зоне смешения речной и морской воды. Несмотря на то, что иодат в океанской воде термически нестабилен, значительные его концентрации были найдены в поверхностных водах центральных районов океана и в придонных водах. Большинство определений иода было сделано в водах Атлантического океана (Wong, Breder, 1974, 1977; Wong et al., 1976; Trusdale, 1978), однако аналогичные данные были получены и для Тихого океана (Tsunogai, 1971). Концентрации иодата минимальны на поверхности и возрастают с глубиной до почти постоянной величины $(0,45 \pm 0,02) \cdot 10^{-6}$ моль/л на глубинах около 200 м (рис. 11). Иодид-ион имеет обычно максималь-

Интервалы концентраций элементов биогенного типа
распределения в океане и отношение их содержания
в глубинных и поверхностных водах

Элемент	Минимум концентрации в поверхностных водах в зоне перемешивания, 10^{-9} моль/л	Максимум концентрации в глубинных водах Тихого океана, 10^{-9} моль/л	Отношение концентраций вод глубинные/поверхностные
Be	$4 \cdot 10^{-3}$	$20 \cdot 10^{-3}$	5
N	~100	$3,5 \cdot 10^4$	350
P	~100	$3,0 \cdot 10^4$	300
Si	500	$4,5 \cdot 10^6$	1000
V	3	30	10
Ni	2	11	5,5
Zn	$5 \cdot 10^{-2}$	9	180
Ge	$7 \cdot 10^{-3}$	0,1	14
As	1,1	1,9	1,7
Se	0,5	2,3	4,6
Ag	$5 \cdot 10^{-4}$	$34 \cdot 10^{-4}$	6,8
Cd	$1 \cdot 10^{-3}$	1	1000
I	250	450	1,8
Ba	32	150	4,7

ные концентрации на поверхности (до $2 \cdot 10^{-7}$ моль/л) и становится практически неопределим ($\leq 1 \cdot 10^{-8}$ моль/л) в эвфотической зоне.

Б а р и й. Барий — один из наиболее широко и полно изученных элементов, содержащихся в океане в микроконцентрациях. Большинство результатов, полученных сравнительно недавно, основаны на использовании принципа изотопного разбавления с масс-спектрометрическим определением, точность которого, по результатам интеркалибрации, не хуже 1% (Chan et al., 1977). Причиной пристального внимания к гидрохимическому и геохимическому поведению бария является тот факт, что барий — химический аналог ^{226}Ra . Принято считать, что барий может служить в этом качестве для моделирования биогеохимического поведения радиоактивных элементов семейства радия. Во время исследований по программе GEOSECS было проведено детальное

картирование пространственного распределения бария в Атлантическом, Индийском и Тихом океанах (Chan et al., 1976, 1977). (Большая часть данных по Тихому и все данные по Индийскому океанам в открытую печать не попали). Барий имеет биогенный тип распределения подобно кремнию. Его концентрации находятся в пределах от $3,2 \cdot 10^{-9}$ моль/л в поверхностных водах до $1,5 \cdot 10^{-7}$ моль/л в глубинных слоях Тихого океана. Барий участвует в циклах биологического потребления и последующей регенерации подобно кремнию и кальцию. Хотя барий в основном является аналогом гидрохимического поведения кремния, исследователи не находят простых соотношений между концентрациями этих двух элементов в океане.

Как итог рассмотрения микроэлементов, имеющих биогенный тип распределения в океане, некоторые общие сведения о них представлены в таблице 9.

Тип распределения, отличный от консервативного и биогенного

Океанская вода содержит большую группу элементов, которые имеют тип распределения концентраций отличный как от консервативного, так и от биогенного. Если диапазон концентраций консервативно распределенных элементов от хлора до галлия составляет десять порядков (10^{-1} - 10^{-11} моль/л) биогенный тип распределения от кремния до серебра — семь порядков (10^{-4} - 10^{-11} моль/л), то все элементы, не вошедшие в первые две группы, находятся в интервале концентраций 10^{-7} - 10^{-12} моль/л. Основная часть таких элементов имеет сверхмалые концентрации в интервале 10^{-10} - 10^{-12} моль/л, что, по-видимому, определило в общем более слабый уровень их изученности. Рассмотрим эти элементы в порядке увеличения атомного номера.

А л ю м и н и й. Концентрация растворенного в океанской воде алюминия определена в интервале $(5-40) \cdot 10^{-9}$ моль/л. Детальное изучение распределения алюминия в северной Атлантике на 41° с.ш. (рис. 12) провел Хайдес (Hydes, 1979) используя метод люминисцентной спектрометрии (Hydes, Liss, 1976). Концентрация алюминия в поверхностных водах $3,8 \cdot 10^{-8}$ моль/л уменьшалась до $2,2 \cdot 10^{-8}$ на 1000 м и затем монотонно увеличивалась с глубиной вновь, достигая величины $3,8 \cdot 10^{-8}$ моль/л на 4000 м. Он предположил, что такое распре-

деление растворенного алюминия, является результатом поставки на поверхность океана золотого материала, который в дальнейшем включается в процессы потребления и деструкции морских организмов.

Олафсон (Olafsson, 1983) исследовал профили алюминия на широте 60° в северной части Атлантического океана. Концентрация алюминия изменялась от $8 \cdot 10^{-9}$ моль/л в поверхностных водах до $2,4 \cdot 10^{-8}$ на 2500 м. Подобное распределение алюминия обнаружил Мур (Moore, 1983) в Атлантическом океане. На поверхности океана концентрация алюминия составляла $5 \cdot 10^{-9}$ моль/л, а на глубине 3000 м — $2 \cdot 10^{-8}$ моль/л.

Можно предположить, что концентрация алюминия в поверхностных водах отражает соотношение процессов атмосферной поставки золотого материала и потребления растворенного алюминия морскими организмами, которые в результате деструкции возвращают его в глубинные воды океана. Здесь возможна аналогия с поведением ^{210}Pb , который имеет малые концентрации в высокоширотных районах северной Атлантики вследствие малой атмосферной поставки и интенсивной биологической активности в северных водах, в то время как в умеренных (средних) широтах значительно больше влияние атмосферного переноса вещества на поверхность океана и меньше скорости его переработки в олиготрофных водах.

С к а н д и й. Скандий в океане аналогично алюминию образует в морской воде гидроксид $\text{Sc}(\text{OH})_3$. Робертсон определил скандий методом нейтронной активации после выпаривания морской соли (цит. по: Brewer et al., 1972). Однако полученные результаты были близки к пределу чувствительности метода. К тому же получение сухой соли выпариванием морской воды связано, по-видимому, со значительными потерями элементов, имеющих сверхмалые концентрации. Концентрации скандия, определенные Робертсоном в северо-восточной части Тихого океана, в среднем представляют величины $(13 \pm 6) \cdot 10^{-12}$ моль/л. В верх-

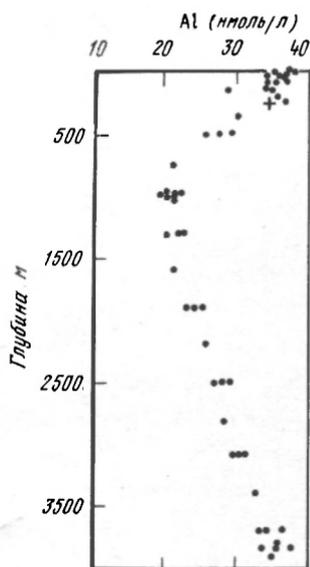


Рис. 12. Вертикальный профиль концентраций растворенного алюминия в Северной Атлантике (по: Hydes, 1979)

них 300-метровых горизонтах концентрация скандия несколько ниже — $(8 \pm 3) \cdot 10^{-12}$ моль/л, чем в глубинных, содержащих на 1000 м $(18 \pm 5) \cdot 10^{-12}$ моль/л. В Саргассовом море тип распределения скандия подобен его распределению в северо-восточной части Тихого океана, но с несколько большими концентрациями. В верхнем 500-метровом горизонте содержание скандия $(14 \pm 5) \cdot 10^{-12}$ моль/л, ниже 1000 м $(20 \pm 4) \cdot 10^{-12}$ моль/л и в среднем $(18 \pm 5) \cdot 10^{-12}$ моль/л.

Т и т а н. Относительно средних концентраций в океане титана и характера его распределения к настоящему времени нет сведений. Исследуя поверхностную воду Тихого океана, Грилл и Робинсон (Grill, Robinson, 1952) нашли, что возможное содержание в ней титана ниже предела чувствительности аналитического метода — $2 \cdot 10^{-8}$ моль/л.

М а р г а н е ц. В морской воде марганец существует в основном в форме Mn^{2+} и $MnCl^+$. Концентрации марганца в океане определены в пределах $(0,2-3) \cdot 10^{-9}$ моль/л. Первое исследование баланса марганца в морской воде было проведено Бендером с соавторами (Bender et al., 1977). После экстракции морской воды образцы анализировались методом нейтронно-активационного анализа, а также на атомном спектрофотометре. Затем появились работы Клинкхаммера с сотрудниками (Klinkhammer et al., 1977) и Вайса (Weiss, 1977) о содержании марганца в гидротермальных источниках на дне моря. Клинкхаммер, Бендер (Klinkhammer, Bender, 1980) и Ландинг, Бруланд (Landing, Bruland, 1980) исследовали распределение концентраций марганца в Тихом океане; Мартен, Кнауер (Marten, Knauer, 1980) — в северо-восточной части Тихого океана. Бруланд и Франк (Bruland, Franks, 1983) сопоставили характер распределения марганца в северных районах Атлантического и Тихого океанов. Во всех перечисленных исследованиях при определении марганца использовали атомно-абсорбционную спектрометрию с предварительным концентрированием элемента экстракцией 8-гидрокси-хинолином (Klinkhammer, 1980b; Landing, Bruland, 1980) или ионообменные смолы (Klinkhammer et al., 1978).

Растворенный марганец в поверхностных водах обычно имеет большие концентрации, чем средние значения по всей глубине (рис. 13). Бендер с сотрудниками (Bender et al., 1977) полагают, что на повышенное содержание марганца в поверхностных

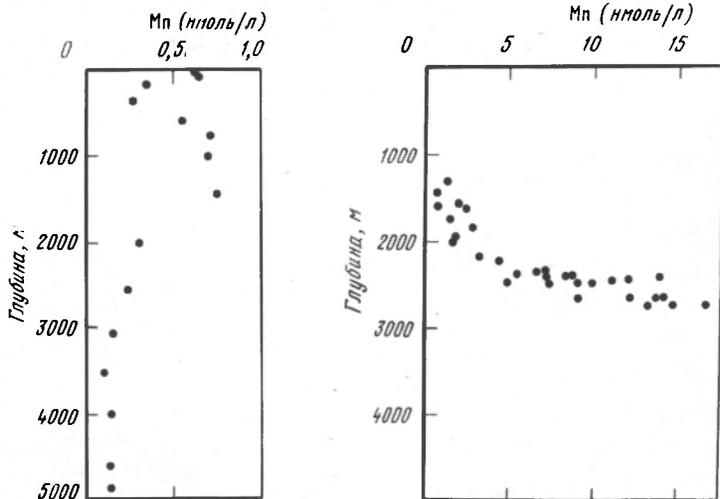


Рис. 13. Вертикальный профиль концентраций растворенного марганца в центральной части Тихого океана (по: Landing, Bruland, 1980)

Рис. 14. Вертикальный профиль растворенного марганца в районе гидротермальных вод (по: Klinkhammer et al., 1977) океанских водах оказывает влияние поставка его речными водами, диффузия из осадков шельфа и поступление с атмосферными частицами. Клинкаммер и Бендер (Klinkhammer, Bender, 1980) считают, что основным фактором увеличения концентрации марганца в поверхностных водах является его атмосферная поставка с золотым материалом.

Ландинг и Бруланд (Landing, Bruland, 1980) нашли обратную зависимость между содержанием в воде ^{210}Pb , имеющим атмосферное происхождение, и марганцем при исследовании поверхностных вод от центральных районов Тихого океана до западного побережья северной Америки. Влияние речного стока и осадков шельфа может преобладать над атмосферным переносом марганца на поверхность океана. Например, концентрация марганца в поверхностной воде континентального шельфа восточного побережья Северной Америки ($21 \cdot 10^{-9}$ моль/л) много больше, чем в Саргассовом море ($2,4 \cdot 10^{-9}$ моль/л). В центральном районе северной части Тихого океана концентрация марганца в поверхностных водах еще меньше ($1 \cdot 10^{-9}$ моль/л) (Bruland, Franks, 1983). Это, вероятно, является следствием того, что речная поставка марганца в северную Атлантику значительно больше, чем в северную часть Тихого океана. Также и атмосферная поставка многих элементов (марганца в том числе) на поверх-

ность северной Атлантики преобладает над поставкой этих элементов на поверхность северных районов Тихого океана. В этом отношении аналогичное явление наблюдается в поведении свинца (Shaule, Patterson, 1983).

Максимум концентрации как растворенного, так и взвешенного марганца совпадает с положением кислородного минимума (Knauer, Martin, 1981; Murrey et al., 1983). Клинкхаммер и Бендер (Klinkhammer, Bender, 1980) определили, что положение максимума содержания марганца связано со слоем, содержащим кислород в концентрации менее 10^{-4} моль/л.

Существенную роль в поставке марганца в океане могут играть гидротермальные воды (Bender et al., 1977; Weiss, 1977; Edmond et al., 1979). Концентрация растворенной формы марганца в гидротермальных водах при 350°C порядка 10^{-3} моль/л. Это в 10^6 раз больше, чем в океанской воде в среднем. В связи с этим, марганец может быть использован как индикатор, метка гидротермального потока (Klinkhammer et al., 1977; 1985). Исследование профиля концентраций марганца в Тихом океане (Klinkhammer, Bender, 1980; Landing, Bruland, 1980) указывает на то, что влияние гидротермальных источников не достигает среднеглубинного максимума (рис. 14).

Ж е л е з о. Концентрации и характер распределения железа в океане изучены слабо. Растворенное в океанской воде железо находится в основном в окисленном состоянии в форме $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$. Железо (II) может составлять значительную часть растворенного элемента лишь в анаэробных водах в форме FeCl^+ (Landing, Bruland, 1981).

Гордон с сотрудниками (Gordon et al., 1982) определили вертикальное распределение растворенного железа на некоторых станциях в восточной части Тихого океана. Анализ проводили по методу, описанному в работе (Bruland et al., 1979) с использованием атомного спектрофотометра с графитовой кюветой после экстракции дитиокарбаматных хелатов хлороформом. В этих исследованиях найдено, что содержание железа в поверхностных водах $(1,5-4) \cdot 10^{-10}$ моль/л. Максимальная концентрация железа (до $2,5 \cdot 10^{-9}$ моль/л) связана с зоной кислородного минимума. В более глубоких водах содержание железа относительно стабильно — $(0,5-1) \cdot 10^{-9}$ моль/л. Концентрация взвешенного железа имеет величину того же порядка, что и растворенного. Мур (Moore, 1983) изучал вертикальный профиль рас-

предела для железа для Атлантического океана. Он установил, что концентрации железа в глубинных и поверхностных водах мало отличаются и близки к величине $1,5 \cdot 10^{-9}$ моль/л.

К о б а л ь т. Кобальт в морской воде находится в форме иона Co^{2+} и комплексов CoCl^+ , CoCO_3 . Интерес к кобальту в значительной мере связан с его вхождением в состав молекулы витамина B_{12} . Даниельсон (Danielsson, 1980) представил результаты исследования профиля кобальта в Индийском океане, где для определения его концентраций использовал методику предварительного концентрирования образцов морской воды экстракцией дитиокарбаматом с последующим измерением на атомном спектрографе (Danielsson et al., 1978). Им установлено, что в верхнем 500-метровом слое концентрация кобальта находится в интервале $(5-8) \cdot 10^{-11}$ моль/л (10^{-11} моль/л предел чувствительности метода). На глубинах более 100 м концентрация кобальта $< 5 \cdot 10^{-11}$ моль/л. Бруланд (Bruland, 1983), исследуя воды Калифорнийского течения, определил, что содержание кобальта на поверхности — $(4-10) \cdot 10^{-11}$ моль/л, а на глубинах 2000-2400 м его содержание снижается до $2 \cdot 10^{-11}$ моль/л. На станции в открытом океане (14° с.ш., 160° з.д.) концентрация кобальта в поверхностных водах — $2 \cdot 10^{-11}$ моль/л, на 300 м максимальная концентрация $4 \cdot 10^{-11}$ моль/л и в глубинных водах $\sim 1 \cdot 10^{-11}$ моль/л.

М е д ь. Основные формы меди в океанской воде — CuCO_3 , $\text{Cu}(\text{OH})^+$ и Cu^{2+} . Особенностью распределения меди в океане является сочетание его подобия биогенному типу распределения и распределению таких элементов, как марганец и свинец. Его концентрация находится в пределах $(0,5-6) \cdot 10^{-9}$ моль/л. Бойль и Едмонд (Boyle, Edmond, 1977) разработали чувствительный метод определения меди в морской воде с предварительным соосаждением с Со-пирролидин-дитиокарбаматом и измерением на атомно-абсорбционном спектрометре с графитовой кюветой. Они использовали этот метод для исследования распределения элемента в поверхностной воде южной части Тихого океана (Boyle, Edmond, 1975), а также других районов Тихого океана (Boyle et al., 1977). Bruland (Bruland, 1980) приводит результаты исследования профилей и поверхностных проб воды северной части Тихого океана, которые хорошо согласуются с результатами Бойля и др. (Boyle et al., 1977). Бруланд и Франк (Bruland, Franks, 1983) исследовали распределение меди в

Атлантическом океане. Они установили, что глубинные воды содержат от 0,5 до 0,7 частей концентраций меди в Тихом океане. Наибольшие концентрации меди наблюдаются в прибрежных районах океанов (Boyle et al., 1981; Windom et al., 1982; Bruland, Franks, 1983), наименьшие ($5 \cdot 10^{-10}$ моль/л) в центральных областях северной части Тихого океана (Bruland, 1980). Однако в Северной Атлантике концентрация меди (в районе Саргассова моря) в среднем $1,2 \cdot 10^{-9}$ моль/л (Boyle et al., 1981; Bruland, Franks, 1983), что, по-видимому, как и в случае со свинцом (Shaule, Patterson, 1981) и марганцем (Bruland, Franks, 1983) происходит вследствие интенсивной поставки меди речными водами и с золотым материалом.

Г а л л и й. В последнее время отсутствуют какие-либо публикации о содержании галлия в морской воде. Кулкин и Райли (Culkin, Rilley, 1958) определили галлий в нескольких образцах воды северной Атлантики, используя метод соосаждения гидроокисью железа и спектрофотометрического определения с родамином-В. Средняя концентрация для различных горизонтов близка к $(0,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-9}$ моль/л. Бартон с сотрудниками (Barton et al., 1959) определили галлий в девяти образцах северной части Атлантического океана, Ирландского моря и пролива Ла-Манш. Найдены концентрации галлия в пределах $(0,3-0,4) \cdot 10^{-9}$ моль/л и в среднем $0,4 \cdot 10^{-9}$ моль/л. Ишибаши с сотрудниками (Ishibashi et al., 1961) в двух образцах воды из северо-западной части Тихого океана нашли $(0,22$ и $0,29) \cdot 10^{-9}$ моль/л.

И т т р и й. Иттрий в океане, вероятно, находится в форме ионов: YCO_3^+ , Y(OH)^{2+} , Y^{3+} (Turner et al., 1981). Химически он аналогичен лантаноидам (см. ниже). Результаты исследования глубинной воды северной Атлантики (Hogdale et al., 1968) дают среднее содержание иттрия $1,5 \cdot 10^{-10}$ моль/л.

Ц и р к о н и й и г а ф н и й. Цирконий и гафний принадлежат группе IVb периодической системы и имеют большое сходство химических свойств. В морской воде они присутствуют, вероятно, в основном в форме гидроксидов Zr(OH)_4 , Zr(OH)_5 ; Hf(OH)_4 , Hf(OH)_5 . В литературе имеется одна работа, по изучению содержания циркония в морской воде (Shigematsu et al., 1964), в которой установлены концентрации Zr в пределах $(1,2-4,5) \cdot 10^{-10}$ моль/л. Хотя концентрация гафния в морской воде непосредственно не определена, по мнению Шульца и

Турекиана (Shultz, Turekian, 1965) она должна быть ниже $4 \cdot 10^{-11}$ моль/л.

В о л ь ф р а м. Характер распределения вольфрама в океане не установлен. Чан и Райли (Chan, Riley, 1967) нашли в Ирландском море концентрацию вольфрама $6 \cdot 10^{-10}$ моль/л.

Т е х н е ц и й и р е н и й. Технеций не встречается в природе в заметных количествах. Все его изотопы радиоактивны. Есть предположение, что заметная доля технеция, образованного ядерной индустрией, может поступать в воды океана (Riley, Shiddiqyi, 1982). В океане технеций и рений, по-видимому, могут присутствовать в форме TcO_4 , ReO_4 . Скаден (Scadden, 1969) определял рений в четырех пробах поверхностной воды Тихого океана методом нейтронно-активационного анализа. Найдены концентрации $(4,5 \pm 0,8) \cdot 10^{-11}$ моль/л. Олафсон и Райли (Olafsson, Riley, 1972), используя тот же метод, определили рений в шести образцах воды северной Атлантики и нашли содержание рения в пределах $(1,4-3,0) \cdot 10^{-11}$ моль/л. К настоящему времени характер распределения рения в океане не известен.

Л а н т а н о и д ы (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu). Лантаноиды (или редкоземельные элементы) находятся в океане в окисленном состоянии (в степени окисления III) в форме свободных ионов, комплексов с карбонат-ионами и гидроксидов. Гольдберг с сотрудниками (Goldberg et al., 1963) анализировали два образца тихоокеанской воды, собранной около южного побережья Калифорнии. Определение проводили методом нейтронно-активационного анализа после соосаждения с $Fe(OH)_3$. Аналогичную методику использовали Хокдаел с сотрудниками (Hogdahl et al., 1968) для исследования образцов глубинной воды из северной части Атлантики. Более чувствительный метод для определения La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er, Yb, Lu на основе изотопного разбавления и масс-спектропии (Pr, Tb, Ho и Tm этим методом не могут быть определены, так как имеют только один изотоп) применили Масуда и Икеучи (Masuda, Ikeuchi, 1983) для образцов воды из Тихого океана (табл. 10). Ельдерфильд и Гревверс (Elderfield, Greavers, 1983) из северной части Атлантического океана (см. табл. 8). Этим методом Пипграс с сотрудниками (Piepgras et al., 1979; Piepgras, Wasserburg, 1980) определили содержание Sm и Nd в водах Атлантического и Тихого океанов. Исследо-

Т а б л и ц а 10

Концентрация лантаноидов в океанской воде ($\text{п} \cdot 10^{-12}$ моль/л)

Элемент	Северная Атлантика (по: Elderfield, Greavers, 1983)		Северный регион Ти- хого океана (1690 м) (30°28' с. ш., 138°49' в. д.) (по: Masuda, Ikeuchi, 1979)
	100 м	2500 м	
La	13,0	29,4	37,0
Ce	16,8	26,1	20,0
Pr	-	-	-
Nd	12,8	24,9	24,0
Sm	2,67	4,75	4,4
Eu	0,64	0,90	1,0
Gd	3,41	7,19	5,8
Tb	-	-	0,92
Dy	4,78	6,11	6,1
Ho	-	-	1,9
Er	4,07	5,10	5,8
Tm	-	-	0,78
Yb	3,55	4,80	5,4
Lu	-	-	0,94

ния всех названных авторов дают хорошо согласующиеся результаты.

З о л о т о. Бревер (Brever, 1975a) приводит концентрацию золота в океане $2,5 \cdot 10^{-11}$ моль/л. Вопрос о характере распределения золота в океане остается пока еще слабо изученным.

Р т у т ь. Концентрация ртути в открытом океане меняется в пределах $(2-10) \cdot 10^{-12}$ моль/л. Ртуть легко определяется методом атомно-абсорбционной спектрометрии с использованием ее резонансной линии 253,7 нм. Олафсон (Olafsson, 1983), исследуя большое количество образцов воды из северной Атлантики в районе Исландского моря, приводит среднюю величину концентрации реактивной ртути $(8,5 \pm 3,5) \cdot 10^{-12}$ моль/л (N равно 73). Концентрация общей ртути $(11,5 \pm 5) \cdot 10^{-12}$ моль/л приблизительно на 30% выше, по-видимому, за счет ртуть-органических соединений. Фиджеральд с сотрудниками (Fitzgerald et al., 1983) определяли концентрацию ртути в поверхностной воде центральной части Тихого океана от 20^0

с. ш. до 20° ю. ш. В среднем концентрация ртути равна $(2,5 \pm 1) \cdot 10^{-12}$ моль/л. Распределение ртути в глубинных водах изучено слабо.

С в и н е ц. Концентрация свинца в открытом океане найдена в интервале $(5-175) \cdot 10^{-12}$ моль/л. Шауле и Петерсон (Shaule, Patterson, 1981) изучили распределение свинца в центральных районах северо-восточной части Тихого океана. Концентрация свинца определялась методом изотопного разбавления с использованием масс-спектрометра. Концентрация в поверхностных водах возрастала с $25 \cdot 10^{-12}$ до $75 \cdot 10^{-12}$ моль/л в направлении от Калифорнийского течения к центру зоны конвергенции. Это возрастание согласуется с аналогичным изменением концентрации

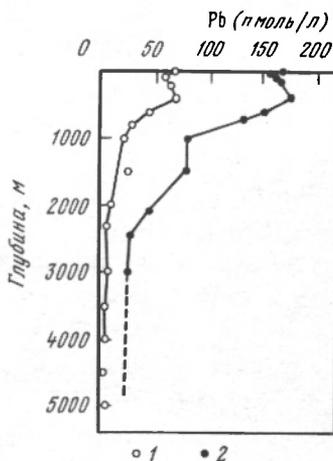


Рис. 15. Вертикальный профиль концентраций свинца в северной части Тихого океана (1) и в Северной Атлантике (2) (по: Schaule, Patterson, 1983)

и отражает существенный вклад потока частиц, поставляемых с дождевой водой на поверхность океана. Концентрация свинца менее $5 \cdot 10^{-12}$ моль/л была определена на глубинах ниже 3500 м. Шауле и Патерсон (Shaule, Patterson, 1983) исследовали распределение свинца в северной Атлантике и обнаружили, что его профиль тот же, что и в Тихом океане (рис. 15). Однако концентрация свинца в поверхностной воде Саргассова моря приблизительно в 2,5 раза выше, чем в поверхностной воде северной части Тихого океана, а в глубинных водах это различие достигает пятикратного значения.

Мерт с сотрудниками (Mert et al., 1983) исследовали профиль концентраций свинца в Арктическом бассейне (81° с. ш., 9° з. д.). Анализ образцов воды проводили методом вольтамперометрии. Результаты показали равномерное уменьшение концентрации с $68 \cdot 10^{-12}$ моль/л на поверхности до $20 \cdot 10^{-12}$ на глубине 800 м и далее приблизительно $18 \cdot 10^{-12}$ моль/л до глубины 1400 м. Этот профиль согласуется с результатами исследований Шауле и Патерсона в Саргассовом море (Shaule, Patterson, 1983).

ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ ПОВЕРХНОСТНОГО МИКРОСЛОЯ ОКЕАНСКОЙ ВОДЫ

Биогенный тип распределения в океане характеризуется резким уменьшением концентрации элементов в поверхностных водах. Это происходит в результате фотосинтеза и других процессов переработки вещества, связанных с жизнедеятельностью растительных и животных организмов. Наряду с уменьшением валового содержания элементов в поверхностном слое океана отмечается относительное увеличение соединений, связанных с органическим веществом. Элементы, имеющие тип распределения отличный от биогенного, также образуют соединения с органическим веществом. Сагимура и Мияке (Sugimura, Miyake, 1978) исследовали содержание металлических соединений в поверхностных водах северо-западной части Тихого океана. Доля органических соединений (выраженная в процентах) по отношению к общему содержанию элемента в поверхностной океанской воде составляет: Al — 7-30; V — 80-89; Fe — 93-97; Co — 81-100; Ni — 8-12; Cu — 83-90; Zn — 15-34; Se — 27-45; Mo — 14-17; Ag — 15; Cd — 96-100; Pb — 100; U — 16.

Многие элементарноорганические соединения обладают свойством поверхностной активности. Они концентрируются на поверхности раздела вода-воздух. Структурные и энергетические особенности водной поверхности в значительной мере также влияют на формирование ее элементного состава.

Напомним некоторые общие сведения о свойствах поверхности раздела вода-воздух. Согласно классической электростатической теории, элементы, находящиеся в океане в ионном состоянии, должны с поверхности вытесняться в подповерхностные слои (Onsager, Samaras, 1934). Хотя в вопросе о структуре поверхности раздела вода-воздух еще много нерешенных задач, все же некоторые общие заключения сделать можно.

1. По мере приближения к поверхности вода приобретает более упорядоченную структуру с более прочными Н-связями.

2. Структура эта не идентична кластерам Френка-Вина или льда I(h).

3. В поверхностном слое молекулы H_2O ориентированы так, что отрицательно заряженные атомы кислорода направлены наружу по отношению к водной фазе.

4. Ионы электролитов вытесняются из этой структурно-упорядоченной поверхности зоны.

Электролиты с концентрацией менее 0,002 моль/л понижают поверхностное натяжение воды, а при больших концентрациях — повышают. При солености, характерной для океанской воды, поверхностное натяжение увеличивается на 15% по сравнению с чистой водой (табл. 11).

Т а б л и ц а 11
Поверхностное натяжение океанской воды (дин/см)
(по: Fleming, Revele, 1939)

Соленость, ‰	Температура, °C			
	0	10	20	30
0	75,64	74,20	72,76	71,32
10	75,86	74,42	72,98	71,54
20	76,08	74,64	73,20	71,76
30	76,30	74,86	73,42	71,98
35	76,41	74,97	73,53	72,09
40	76,52	75,08	73,64	72,20

По вопросу о толщине поверхностного слоя имеются различные точки зрения. Согласно одной — этот слой сопоставим с толщиной двойного электрического слоя, т.е. захватывает приблизительно десять молекул. Флетчер указывает, что порядок ориентации диполей воды уменьшается по экспоненциальному закону. Он оценил толщину поверхностного слоя величиной в 26 Å (Fletcher, 1962). Согласно другой гипотезе, действие ван-дерваальсовых и лондоновских сил распространяется на тысячи ангстремов (Henniker, 1949). Данные экспериментальных работ лучше согласуются со второй гипотезой (Хорн, 1972).

В открытом океане исследователи обнаружили большие площади водной поверхности, покрытые пленками, содержащими различные поверхностно-активные вещества (ПАВ). Они состоят в основном из органического вещества, молекулы которого обладают бифункциональными свойствами, т.е. из гидрофильных и гидрофобных частей. ПАВ собираются на поверхности воздушных пузырьков, постоянно образующихся в приповерхностной океанской воде (Wumen et al., 1952; Knelman et al., 1954). Пузырьки, поднимаясь, выносят к поверхности океана адсорбиро-

ванные ПАВ, а также частички взвеси. Другим источником вещества на поверхности океана является золотый материал, переносимый воздушными массами в любые удаленные от суши части океана.

Структурные и энергетические особенности поверхности океана, а также особенность условий существования поверхностного слоя, к которым относится подверженность интенсивному воздействию солнечной радиации, интенсивное ветровое перемещение и т. п., создают исключительное своеобразие и обуславливают особое значение поверхности раздела океан-атмосфера в геохимической судьбе каждого элемента.

Исследования поверхностного микрослоя (ПМС) океанской воды осложняются методическими проблемами отбора его образцов. Для отбора проб ПМС Гарретом (Garrett, 1965) предложен метод, использующий капроновое сито. Натянутую на рамку из оргстекла капроновую сетку опускают в воду и поднимают в горизонтальном положении. При этом в ячейках сетки задерживается верхний слой воды толщиной 200-300 мкм. Гарвеем (Harvey, 1966) предложен способ сбора поверхностной воды, основанный на снятии ее с вращающегося барабана, установленного на плавающей платформе. Гарвей и Бурцель (Harvey, Burzell, 1972) описали способ сбора поверхностного микрослоя с помощью стеклянной пластины, вынимаемой из воды в вертикальном положении. Два последних метода позволяют собрать поверхностный слой воды толщиной 60-100 мкм.

Из отмеченных способов отбора проб поверхностного слоя морской воды наибольшее распространение получил метод сеточного отбора, предложенный Гарретом. Этим методом автором в 1969 г. были собраны и изучены пробы тонкого поверхностного слоя (ТПС) океанской воды в центральных районах Тихого океана и в районах, расположенных у Японских островов в 46 рейсе НИС "Витязь" (Корж, 1986б).

Капроновую сетку, натянутую на раму из оргстекла, опускали в океанскую воду. После поднятия на борт судна ее помещали в коллектор в вертикальном положении и выдерживали там до полного стекания воды. Чтобы собрать 500 см³ поверхностной воды процедуру повторяли 20 раз. Для изучения влияния материала пробоотборника на элементный состав океанской воды наряду с капроновым ситом в некоторых случаях использовали

пробоотборник аналогичной конструкции, изготовленный из нержавеющей стали.

Расчет толщины собранного поверхностного слоя океанской воды проводили следующим способом. Площадь сетки составляла $38 \times 32 = 1216 \text{ см}^2$. Учитывая, что ячейки, в которых задерживается собираемая поверхностная вода, составляют приблизительно 60% площади, подсчитываем полезную площадь сетки: $1216 \times 0,6 = 730 \text{ см}^2$. Если разделить объем собираемой пробы ($\sim 25 \text{ см}^3$) на полезную площадь сетки, получаем среднюю толщину собираемого поверхностного слоя океанской воды. $25 : 730 = 0,034 \text{ см}$ или 340 мкм. Одновременно брали пробы поверхностной воды с глубины приблизительно 0,5 м. Результаты исследования представлены в табл. 12.

Сопоставление результатов исследования тонкого поверхностного слоя и подповерхностной океанской воды позволяет выявить некоторые различия их химического состава. Пробы, собранные металлической и капроновой сетками в одном и том же месте, имеют практически одинаковый химический состав. Однако значение pH проб, собранных металлической сеткой, заметно ниже, чем проб, собранных капроновой сеткой. Так как наиболее вероятная причина такого различия — взаимодействие металла с океанской водой, более корректным следует считать отбор ТПС капроновым ситом.

Соленость проб ТПС океанской воды на $0,3 - 0,7\text{‰}$ выше подповерхностной воды. Это результат испарения воды как с поверхности океана, так и во время процедуры отбора проб ТПС. Значение pH в пробах ТПС на $0,1 - 0,15$ ниже, чем в подповерхностной воде. Щелочность в ТПС также ниже, чем в пробе воды, взятой с глубины 0,5 м. Это, вероятно, обусловлено растворением атмосферной углекислоты, а также процессами окисления и минерализации органического вещества в ТПС. Содержание кальция, магния, сульфатов в ТПС океанской воды практически не отличается от их содержания в подповерхностной воде (сравниваются концентрации, отнесенные к значению солености проб). Концентрации нитратов в ТПС приблизительно в три раза выше, чем в подповерхностной воде. Увеличение нитратов в поверхностном слое трудно оценить вследствие их ничтожного содержания (ниже чувствительности метода) в подповерхностной воде. То же самое можно сказать и о фосфатах. Кремний в подповерхностной воде и в пробах ТПС, собранных в центральных районах

Результаты анализа подповерхностной океанской воды (1) и тонкого поверхностного слоя (2)

Проба	Координаты	Соленость, ‰		pH		Ca ²⁺ , г-экв/л		Mg ²⁺ , г-экв/л	
		1	2	1	2	1	2	1	2
1к	39°с. ш. ; 144°в. д.	34,365	35,016	8,34	8,26	0,0208	0,0208	0,1060	0,1082
2к	38°с. ш. ; 145°в. д.	34,248	34,871	8,38	8,30	0,0208	0,0211	0,1082	0,1080
2м	38°с. ш. ; 145°в. д.	34,248	34,759	8,38	8,03	0,0208	0,0210	0,1082	0,1086
3к	37°с. ш. ; 147°в. д.	34,891	35,202	8,25	8,17	0,0208	0,0210	0,1082	0,1086
3м	37°с. ш. ; 147°в. д.	34,891	35,301	8,25	8,08	0,0208	0,0210	0,1082	0,1070
4к	35°с. ш. ; 150°в. д.	34,902	35,304	8,22	8,12	0,0208	0,0210	0,1086	0,1094
5к	34°с. ш. ; 152°в. д.	34,688	34,961	8,31	8,20	0,0208	0,0210	0,1096	0,1078
6к	22°с. ш. ; 164°в. д.	35,047	35,482	8,23	8,16	0,0212	0,0228	0,1096	0,1098
6м	22°с. ш. ; 164°в. д.	35,047	35,430	8,23	7,97	0,0212	0,0218	0,1096	0,1096
7к	21°с. ш. ; 167°в. д.	34,819	35,417	8,21	8,08	0,0210	0,0214	0,1092	0,1106
8к	21°с. ш. ; 156°в. д.	34,303	35,522	8,27	8,10	0,0208	0,0212	0,1076	0,1092
9к	31°с. ш. ; 147°в. д.	34,428	34,804	8,22	8,08	0,0206	0,0212	0,1080	0,1084
Среднее :		34,694	35,172	8,27	8,14	0,0209	0,0212	0,1084	0,1088

Т а б л и ц а 12 (окончание)

Проба	Координаты	SO ₄ ²⁻ , г/л		Щелочность, мг/л		NO ₃ ⁻ , мг-экв/л		Кремний, мг-ат/л	
		1	2	1	2	1	2	1	2
1к	39 ⁰ с. ш. ; 144 ⁰ в. д.	2,86	2,89	2,317	2,325	0,10	2,43	4,5	6,5
2к	38 ⁰ с. ш. ; 145 ⁰ в. д.	2,85	2,89	2,341	2,325	0,90	2,47	4,0	4,5
2м	38 ⁰ с. ш. ; 145 ⁰ в. д.	Н. о.	Н. о.	2,341	2,196	0,90	3,08	4,0	4,5
3к	37 ⁰ с. ш. ; 147 ⁰ в. д.	Н. о.	Н. о.	2,357	2,327	0,30	0,94	5,5	6,5
3м	37 ⁰ с. ш. ; 147 ⁰ в. д.	Н. о.	Н. о.	2,357	2,224	0,30	1,05	5,5	6,5
4к	35 ⁰ с. ш. ; 150 ⁰ в. д.	Н. о.	Н. о.	2,369	2,414	0,58	5,10	4,0	5,0
5к	34 ⁰ с. ш. ; 152 ⁰ в. д.	2,89	2,90	2,377	2,394	0,36	1,54	<0,1	<0,1
6к	22 ⁰ с. ш. ; 164 ⁰ в. д.	2,82	2,93	2,388	2,365	0,49	2,39	<0,1	<0,1
6м	22 ⁰ с. ш. ; 164 ⁰ в. д.	2,82	2,92	2,388	2,188	0,49	1,98	<0,1	<0,1
7к	21 ⁰ с. ш. ; 167 ⁰ в. д.	2,86	2,91	2,357	2,349	1,92	2,42	<0,1	<0,1
8к	21 ⁰ с. ш. ; 156 ⁰ в. д.	Н. о.	Н. о.	2,333	2,422	0,40	0,45	<0,1	<0,1
9к	31 ⁰ с. ш. ; 147 ⁰ в. д.	Н. о.	Н. о.	2,358	2,284	1,76	1,76	<0,1	<0,1
Среднее:		2,85	2,91	2,365	2,288	0,71	2,13	4,6	5,6

П р и м е ч а н и е. Буквой "к" обозначены пробы, собранные капроновым пробоотборником; буквой "м" - металлическим пробоотборником; Н. о. - не определяли.

Тихого океана содержится в концентрациях ниже чувствительности метода его определения. В прибрежных водах концентрация кремния в ТПС и в пробах подповерхностной воды резко возрастает. При этом ТПС содержит кремния на 10-30% больше, чем подповерхностная вода. Это свидетельствует о значительном влиянии золотого переноса вещества на содержание кремния в поверхностном и подповерхностном слоях океанской воды.

Полученные результаты позволяют выявить специфику химического состава ТПС океанской воды. Обогащение поверхности океана элементами происходит как за счет их концентрирования из объема воды, так и за счет поступления из атмосферы с золотым материалом.

В последующие годы было продолжено исследование состава ТПС в различных районах Мирового океана.

Баркер и Цейтлин, исследуя ТПС океанской воды, собранной в районе Гавайских островов, нашли небольшое увеличение содержания в нем элементов основного солевого состава (Barker, Zeitlin, 1972). Повышение содержания Na, K, Ca, Mg и Sr в ПМС по сравнению с содержанием на горизонте 0,6 м составляет соответственно 3,0; 7,4; 3,3; 1,2 и 13%. Фактор обогащения рассчитывали следующим образом:

$$F = \frac{C_{\text{П}} - C_{\text{В}}}{C_{\text{В}}} \cdot 100\%, \quad (3)$$

где $C_{\text{П}}$ и $C_{\text{В}}$ — концентрации элементов в ПМС и подповерхностной воде, соответственно.

Еремеева и Безбородов (1981) представили результаты исследования элементов основного солевого состава поверхностных и подповерхностных вод Индийского океана (табл. 13). Если привести концентрации элементов в ПМС к солёности, которая соответствует значению в подповерхностном слое, то выявляется практическое совпадение содержания Cl, Na, K и Mg в ПМС и подповерхностной воде, хотя в ПМС наблюдается небольшое (около 2%) обогащение Ca и сульфатами. Безбородов и Еремеев (1984) исследовали содержание биогенных элементов в поверхностных и подповерхностных водах Индийского и Атлантического океанов. Концентрация фосфатов в ПМС достигала 100 мкг/л при концентрации в подповерхностной воде близкой к аналитическому нулю. Значительно меньше ПМС обогащен азотом.

Сопоставление концентраций компонентов основного
 солевого состава (г/л) в ПМС и на горизонте 0,5 м
 (по: Еремеева, Безбородов, 1981)

	S, ‰	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
0,5 м	35,86	10,98	0,408	0,422	1,398	19,87	2,745
ПМС	37,36	11,27	0,421	0,460	1,438	20,82	2,948
ΔС, %	4,11	2,73	3,44	9,07	3,14	4,86	7,38
0,5 м	31,86	9,61	0,356	0,364	1,182	17,58	2,507
ПМС	32,71	9,89	0,368	0,384	1,205	18,14	2,701
ΔС, %	2,68	2,91	3,35	5,65	1,96	3,18	7,74
0,5 м	31,80	9,66	0,358	0,368	1,233	17,66	2,429
ПМС	32,31	9,90	0,372	0,386	1,240	18,08	2,540
ΔС, %	2,86	2,48	4,0	5,0	0,56	2,38	4,57
0,5 м	33,94	10,26	0,380	0,386	1,278	18,75	2,635
ПМС	34,28	10,31	0,385	0,401	1,305	19,04	2,809
ΔС, %	0,9	0,49	1,32	3,89	2,13	1,55	6,60
0,5 м	41,89	12,72	0,473	0,483	1,574	23,39	3,184
ПМС	43,20	12,99	0,496	0,517	1,628	24,20	3,349
ΔС, %	3,12	2,10	4,8	7,12	3,42	3,46	5,18
ΔС _{ср} , %	2,73	2,14	3,38	6,15	2,24	3,08	6,29

Вероятно, в ПМС происходит опережающий распад органических соединений содержащих фосфор по сравнению с азотсодержащими соединениями. Максимум обогащения ПМС кремнием и фосфором приходится на дневное время. В интервале между 17 и 4 часами обогащение ПМС кремнием и фосфором уменьшается, а кислородом возрастает. Соотношение содержания азота и фосфора в ПМС и подповерхностной воде различно для различных форм этих элементов (табл. 14). Азот преимущественно накапливается в ПМС в форме NH₃ и аминокислот, меньше — в форме NO₃⁻ и еще меньше — NO₂⁻. Фосфаты в ПМС составляют примерно 75% общего фосфора, а в подповерхностной воде эта доля составляет 50%. Доля органического фосфора в ПМС составляет 25-30%, в подповерхностной воде — около 50%.

Т а б л и ц а 14

Содержание соединений азота и фосфора в ПМС и
подповерхностной воде (мкмоль/л)
(по:Williams, 1967)

№ пробы	Координаты	Объект исследования	NH_3	NO_2^-	NO_3^-	$\text{N}_{\text{орг}}$	ΣN	PO_4^{3-}	$\text{P}_{\text{орг}}$	ΣP
1	09 ⁰ 04' ю. ш.	ПВ	1,7	0,2	2,8	11,2	14,2	0,9	0,4	1,3
	83 ⁰ 37' з. д.	ПМС	8,5	0,4	6,3	27,2	33,9	1,5	0,6	2,1
2	13 ⁰ 31' ю. ш.	ПВ	0,6	0,2	2,6	12,5	15,3	0,4	0,4	0,8
	77 ⁰ 20' з. д.	ПМС	11,8	0,1	3,2	31,9	35,2	1,6	0,7	2,3
3	14 ⁰ 05' ю. ш.	ПВ	0,9	0,0	0,8	10,8	11,6	0,6	0,4	1,0
	78 ⁰ 11' з. д.	ПМС	8,2	1,0	1,0	23,8	26,5	1,4	0,6	2,0
4	13 ⁰ 09' ю. ш.	ПВ	0,4	0,0	0,2	8,4	8,6	0,3	0,4	0,7
	76 ⁰ 47' з. д.	ПМС	13,7	0,0	1,6	39,2	40,8	1,5	1,0	2,5
5	14 ⁰ 50' ю. ш.	ПВ	0,5	0,1	1,4	8,2	9,7	0,6	0,3	0,9
	79 ⁰ 19' з. д.	ПМС	10,0	0,1	2,4	31,2	33,7	2,2	0,8	3,0
6	16 ⁰ 13' ю. ш.	ПВ	0,4	0,0	0,1	7,7	7,8	0,5	0,4	0,9
	80 ⁰ 50' з. д.	ПМС	14,4	0,1	0,9	37,7	38,7	1,9	0,6	2,5

П р и м е ч а н и е. ПВ - подповерхностная вода с глубин ~0,5м.

Растворенное и взвешенное органическое вещество играет особую роль в обогащении различными элементами поверхностного микрослоя. Элементорганические соединения заметно повышают свои концентрации в ПМС по сравнению с подповерхностной водой за счет поверхностноактивных свойств молекул. Различие концентраций органического углерода в ПМС и в подповерхностной воде представлено в таблицах 15, 16.

Как видно из этих данных, повышение концентраций органического углерода в подповерхностной воде, как правило, приводит к увеличению коэффициента обогащения в ПМС. Это особенно хорошо заметно при исследовании $\text{C}_{\text{орг}}$ в тех районах океана, где его поверхность покрыта slickами, что по видимому, связано с высоким содержанием в органическом веществе малорастворимых в воде соединений с удельным весом меньше единицы.

Концентрация $C_{орг}$ в различных районах океана (мкг/л)

Район отбора пробы (количество проб)	Взвешенный $C_{орг}$		Растворенный $C_{орг}$		$F_{взв, \%}$	$F_{раст, \%}$
	ПВ	ПМС	ПВ	ПМС		
Атлантический океан						
Тропическая часть (5)	<u>20-70</u> 35	<u>82-114</u> 110	<u>1810-2900</u> 2420	<u>3450-4940</u> 4630	214	91
Северная часть (10)	—	—	<u>940-1330</u> 1200	<u>1320-2150</u> 1900	—	58
Средиземное море (2)	<u>15-31</u> 23	<u>42-74</u> 58	<u>1720-2200</u> 1960	<u>3100-3950</u> 3530	152	80
Черное море (4)	<u>90-210</u> 170	<u>570-1220</u> 760	<u>1900-3010</u> 3220	<u>4850-6420</u> 5960	347	85
Индийский океан						
Тропическая часть (5)	<u>25-50</u> 30	<u>71-98</u> 85	<u>1900-3010</u> 2340	<u>2950-4320</u> 3680	184	57
Аравийское море (3)	<u>30-90</u> 48	<u>78-172</u> 156	<u>2420-3180</u> 2600	<u>3420-4200</u> 3900	225	50
Тихий океан у берегов Перу (4)	<u>62-252</u> 143	<u>450-1410</u> 850	<u>960-1050</u> 1020	<u>1910-3920</u> 2830	495	178
П р и м е ч а н и е . В числителе приведены крайние значения, в знаменателе — средние.						

Исследования органического вещества в ПМС выявили наличие в нем различных классов соединений. Среди жирных кислот, содержащихся в ПМС, основную долю составляют соединения с 12-16 атомами углерода (Garrett, 1967). При этом молекулярный состав жирных кислот, растворенных в морской воде, заметно отличается от состава соединений этого класса во взвеси. В ПМС содержание жирных кислот изменяется в пределах 3-9 мкг/л в штилевых условиях и достигает величин 20-40 мкг/л при сильном волнении морской поверхности. Фактор обогащения составляет около 130 для органических кислот в растворенной форме и около 500 — во взвешенной форме (Marty, Saliot, 1979).

(Duce et al., 1976; Piotrowicz et al., 1972; Barker, Zeitlin, 1972; Hoffman et al., 1974; Еремеева, Безбородов, 1981; Корж, 1986 и др.). Дьюс с сотрудниками приводят результаты исследования содержания Fe, Al, V, Cu, Cr, Pb, Cd и Mn во взвеси, содержащейся в ПМС и в подповерхностной воде, собранной в Атлантическом океане на пути от Дакара к Бермудским островам (Duce et al., 1976). Пробы ПМС собирали полиэтиленовой сеткой, натянутой на рамку из оргстекла (75×75 см). Толщина собираемого поверхностного слоя составляла 150–300 мкм. Подповерхностная вода отбиралась полиэтиленовой емкостью с глубины около 30 см. Взвесь, содержащаяся в пробах, собиралась на фильтры Nucleopore, которые задерживают частицы размером $\geq 0,4$ мкм.

Сопоставление концентраций элементов во взвеси, содержащейся в ПМС и подповерхностной воде, представлено на рис. 16. Валлас с сотрудниками исследовали содержание во взвеси ПМС и подповерхностной воды микроэлементов и органического углерода. Такие исследования позволили выдвинуть предположение о связи между содержанием органического вещества и микроэлементов во взвеси, находящейся в поверхностных водах океана (Wallace et al., 1972; Wallace, Duce, 1975).

Данные различных авторов по содержанию микроэлементов в поверхностных водах Мирового океана представлены в таблицах 17 и 18. Результаты исследования, представленные в этих таблицах, указывают на увеличение концентраций металлов в ПМС в тех районах, где на поверхности воды наблюдались слики. Это свидетельствует о том, что значительная доля элементов в морской воде связана с органическим веществом, которое входит в состав пленки, покрывающей в некоторых регионах поверхность океана.

Применение метода сетевого отбора проб позволило обнаружить значительное увеличение концентраций органического вещества, биогенных элементов и антропогенных веществ в тонком поверхностном слое морской воды по сравнению с подповерхностной водой. Однако количественная интерпретация собранного таким образом материала осложнена тем, что пробы поверхностного слоя толщиной 200–300 мкм дают сильно загрубленные представления об истинных концентрациях и процессах, которые имеют место в поверхностном микрослое морской воды толщиной менее 1 мкм. Полагая, что аэрозоли, образующиеся

Содержание микроэлементов в поверхностных водах океана (слики отсутствуют),
мкг/л (по: Безбородов, Еремеев, 1984)

Район исследования (количество проб)	Fe	Mn	Cu	Zn	Co	Ni	Pb	V	Mo	U	Al	Cr
Восточная тропическая часть Атлантического океана (12)	$\frac{2,3}{2,8}$	$\frac{3,6}{4,2}$	$\frac{3,0}{3,5}$	$\frac{2,2}{2,6}$	$\frac{0,2}{0,5}$	$\frac{2,6}{3,2}$	$\frac{1,3}{1,6}$	$\frac{1,4}{1,9}$	$\frac{9,1}{9,7}$	$\frac{2,2}{3,1}$	$\frac{2,1}{3,7}$	$\frac{0,8}{1,6}$
Бискайский залив (3)	$\frac{2,8}{5,1}$	$\frac{1,9}{2,5}$	$\frac{2,6}{5,7}$	$\frac{3,9}{5,6}$	$\frac{1,1}{2,1}$	$\frac{3,6}{6,6}$	$\frac{2,4}{5,1}$	$\frac{2,0}{2,4}$	$\frac{11,1}{13,0}$	$\frac{2,8}{3,4}$	$\frac{1,8}{3,4}$	$\frac{1,0}{1,8}$
Черное море (8)	$\frac{7,2}{13,1}$	$\frac{2,1}{3,0}$	$\frac{3,6}{6,4}$	$\frac{3,8}{7,1}$	$\frac{1,0}{1,8}$	$\frac{2,2}{4,0}$	$\frac{2,4}{4,6}$	$\frac{1,8}{2,3}$	$\frac{3,4}{4,2}$	$\frac{2,0}{2,6}$	-	$\frac{1,6}{2,2}$
Залив Наррагансетт (3)	$\frac{22}{27}$	-	$\frac{3,2}{5,0}$	-	-	$\frac{22}{20}$	-	-	-	-	-	-
Нью-Йоркская бухта (5)	$\frac{48}{72}$	$\frac{2,2}{2,5}$	$\frac{0,47}{0,81}$	-	-	-	$\frac{1,1}{2,3}$	$\frac{0,13}{0,27}$	-	-	$\frac{33}{42}$	-
Индийский океан, экваториальная часть (7)	$\frac{1,6}{2,1}$	$\frac{2,1}{3,8}$	$\frac{2,3}{3,1}$	$\frac{6,8}{7,7}$	$\frac{0,6}{0,9}$	$\frac{7,4}{8,2}$	$\frac{1,6}{2,5}$	$\frac{2,1}{2,6}$	$\frac{9,8}{10,6}$	$\frac{2,3}{2,9}$	$\frac{1,5}{2,8}$	$\frac{0,6}{1,4}$
северо-западная часть (5)	$\frac{2,3}{3,2}$	$\frac{2,3}{3,7}$	$\frac{3,9}{6,5}$	$\frac{1,5}{2,4}$	$\frac{0,6}{1,2}$	$\frac{6,5}{8,1}$	$\frac{1,2}{2,0}$	$\frac{1,8}{2,2}$	$\frac{10,3}{11,0}$	$\frac{1,7}{2,6}$	$\frac{2,3}{4,0}$	$\frac{0,7}{1,3}$
Красное море (2)	$\frac{3,4}{6,1}$	$\frac{2,7}{3,5}$	$\frac{3,3}{6,7}$	$\frac{5,1}{8,9}$	$\frac{0,3}{0,5}$	$\frac{2,6}{4,3}$	$\frac{3,1}{6,4}$	$\frac{1,5}{1,8}$	$\frac{8,4}{9,2}$	$\frac{3,1}{4,0}$	-	-

Примечание. В числителе - содержание элементов в поверхностной воде (около 0,5 м),
в знаменателе - в ПМС

Содержание микроэлементов в пределах тяжелых
сликов, мкг/л (по: Безбородов, Еремеев, 1984)

Район исследования	Fe	Mn	Cu	Zn	Co	Ni	Pb
Восточная часть Атлантики (тропики)	<u>2,8</u>	<u>4,1</u>	<u>2,9</u>	<u>3,1</u>	<u>0,5</u>	<u>3,4</u>	<u>1,6</u>
	8,1	11,0	6,9	9,4	2,1	6,5	5,2
Бискайский залив	<u>2,5</u>	<u>1,4</u>	<u>2,8</u>	<u>4,5</u>	<u>0,8</u>	<u>2,5</u>	<u>2,8</u>
	6,1	3,2	7,5	11,5	2,1	6,9	7,4
Залив Наррагансетт	<u>30</u>	—	<u>3,7</u>	—	—	<u>15</u>	<u>1,8</u>
	830		16			26	5,5
Черное море	<u>8,4</u>	<u>2,8</u>	<u>3,2</u>	<u>1,1</u>	<u>1,8</u>	<u>2,0</u>	<u>2,7</u>
	23,1	5,1	7,1	16,2	3,9	5,6	8,4
Северо-западная часть Индийского океана	<u>3,6</u>	<u>2,1</u>	<u>2,7</u>	<u>5,8</u>	<u>0,1</u>	<u>5,4</u>	<u>1,4</u>
	5,0	2,8	5,6	10,2	0,4	6,1	2,9

П р и м е ч а н и е. В числителе — содержание элементов в поверхностной воде (~0,5 м), в знаменателе — в ПМС.

при разрыве воздушных пузырьков на поверхности моря, имеют тот же химический состав, что и ПМС, из которого они сформировались, фейшинг с сотрудниками (Fasching et al., 1974) предложили новый способ получения проб ПМС морской воды с помощью конструкции, названной BIMS (Bubble Interfacial Microlayer Sampler) (рис. 17). На платформе, расположенной на катамаране, помещался компрессор, подающий очищенный воздух в морскую воду. Воздушные пузырьки, поднимаясь к поверхности, разбрызгивали ПМС морской воды в пространство, отгороженное ширмой. Воздух с полученными таким образом аэрозолями прокачивали через фильтр "Whattman-41". Собранные на фильтре аэрозоли анализировали на спектрофотометре Перкин-Элмер. С помощью установки BIMS Пиотрович с сотрудниками установили, что отношение концентраций элементов к натрию в ПМС морской воды выше, чем в подповерхностной воде для железа в 17-490 раз, для меди в 26-550 и для цинка в 3-1600 раз (Piotrowicz et al., 1979). С помощью этой же установки Грахам с сотрудниками (Gracham et al., 1979) исследовали в заливе Наррагансетт содержание в ПМС и подповерхностной воде фосфора и натрия. Найдено, что фактор обогащения фосфора по отношению к натрию в ПМС варьировался в пределах 4-170. При

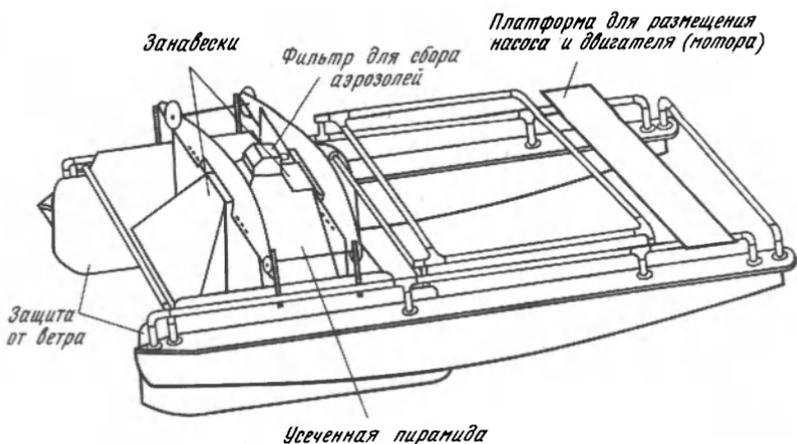


Рис.17. Устройство для взятия проб поверхностного микро-слоя морской воды (по: Fasching et al., 1974)

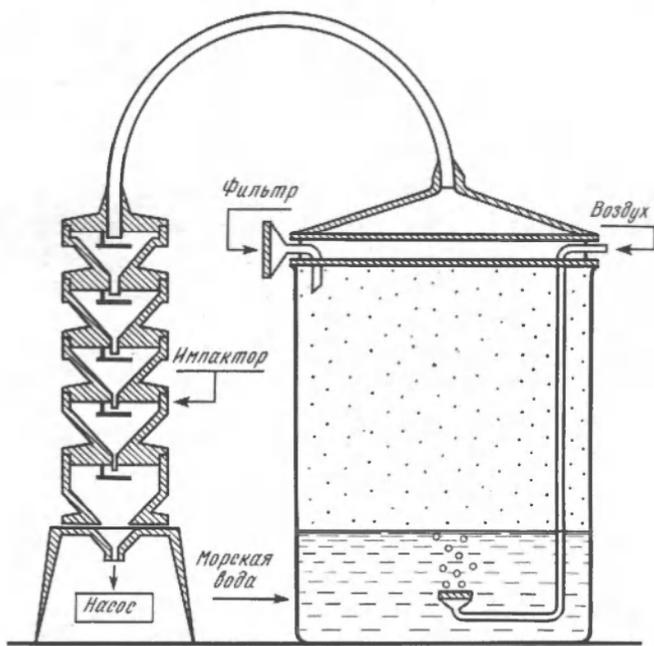


Рис.18. Лабораторная установка "Микроокеан"

этом установлен рост фактора обогащения при уменьшении концентрации фосфора в подповерхностной воде. Использование установки VIMS в экспедиционных условиях имеет свои ограничения, связанные с необходимостью длительной буксировки ее с малой скоростью при штилевой погоде.

Предложен простой способ получения проб ПМС морской воды для исследования его химического состава (Корж, 1987в), который может быть использован в экспедиционных условиях при любой погоде и не требует остановки судна или изменения скорости его движения. Пробы ПМС морской воды собирали с помощью установки "Микроокеан" (рис. 18), которая располагалась в лаборатории на научно-исследовательском корабле. Полиэтиленовым ведром на ходу судна с носовой его части отбирали поверхностную морскую воду и около трех литров ее заливали в стеклянный цилиндр "Микроокеана". Через эту воду пропускали очищенный воздух. Пузырьки размером 0,1-1 мм всплывали и разбрызгивали ПМС с образованием аэрозолей, которые улавливали с помощью пятикаскадного импактора. Импактор позволяет собирать отдельно фракции аэрозолей по каскадам: 1) 10 мкм; 2) 10-5 мкм; 3) 5-2 мкм; 4) 2-1 мкм; 5) 1-0,5 мкм. После пятого каскада аэрозоли размером 0,5 мкм улавливали на фильтре. Пробы аэрозолей, полученные с помощью установки "Микроокеан", свободны от влияния неморских источников вещества и образованы только из ПМС морской воды. Максимальный вес аэрозолей, которые могут отражать состав поверхностного слоя морской воды толщиной 1 мкм, рассчитывали следующим образом. Для исследования состава ПМС морской воды с помощью установки "Микроокеан" можно ограничить вес собираемых аэрозолей 15 мг. Это вес частичек морской воды, выносимых в воздух в виде аэрозолей. Сухой вес собранного таким образом аэрозольного вещества при солености морской воды 35‰ не превысит 0,5 мг. Учитывая, что аэрозоли распределяются на 5 каскадов импактора и на фильтр, получается, что каждая проба в среднем будет содержать около 0,1 мг сухого вещества, соответствующего химическому составу ПМС морской воды. Большая часть этого веса приходится на NaCl, а микроэлементы должны содержаться в количествах от нескольких микрограмм до долей нанограмм. Анализ содержания вещества в таких сверх малых количествах стал возможен в последнее время благодаря успехам в развитии методов нейтронно-активационного анализа.

На установке "Микроокеан" собраны пробы ПМС морской воды в Атлантическом океане по маршруту 29 рейса НИС "Академик Курчатов". Пробы проанализированы методом нейтронно-активационного анализа. Результаты представлены в табли-

Содержание элементов в ПМС и аэрозолях ($\text{нг}/\text{м}^3$),
собранных с помощью импактора в Атлантическом океане

Место и дата сбора пробы	N каскада	Na · 10 ³	Fe	Cr	Co	Sb	Sc	Hg	Zn
00°35' с. ш. 18°30' з. д. 23.08.79 г.	1	120	17	0,2	0,06	0,12	0,05	2,0	2,1
	2	100	17	0,2	0,02	0,09	0,004	0,6	2,3
	3	18	57	0,2	0,03	0,17	0,002	0,4	6,4
Лабораторная установка "Микро-океан"	4	19	17	0,2	0,02	0,08	0,060	0,3	7,0
	5	9	17	0,2	0,04	0,20	0,010	0,7	8,0
	фильтр	12	17	0,2	0,02	0,08	0,001	0,5	21,0
	Σ	278	142	1,2	0,19	0,74	0,073	4,5	46,8
	<hr/>								
01°30' с. ш. 18°30' з. д. 26.06.79 г.	1	20	91	2,9	0,17	0,18	0,005	2,6	9,0
	2	50	80	1,9	0,10	1,20	0,010	4,2	2,4
	3	45	130	2,5	0,17	0,12	0,021	2,8	1,0
	4	36	90	3,3	0,18	0,12	0,008	1,3	5,7
	5	25	79	2,5	0,05	0,16	0,010	2,2	12,0
	фильтр	31	110	1,4	0,26	0,50	0,007	4,3	42,0
Σ	207	580	4,5	0,93	2,28	0,068	17,4	72,1	
<hr/>									
14°53' с. ш. 33°08' з. д. 02.07.79 г.	1	70	130	2,4	0,10	0,12	0,010	0,64	4,8
	2	78	97	1,0	0,18	0,13	0,010	0,28	2,7
	3	65	40	1,0	0,10	0,18	0,008	0,46	1,0
	4	22	40	1,4	0,05	0,14	0,003	3,0	14,0
	5	20	40	4,3	0,12	1,0	0,009	0,62	74,0
	фильтр	29	40	0,4	0,10	0,10	0,012	1,1	8,1
Σ	284	287	10,5	0,65	1,67	0,051	6,1	105,6	
<hr/>									
00°35' с. ш. 18°30' з. д. 23.08.79 г.	1	13	27	0,3	0,05	0,37	$7 \cdot 10^{-5}$	0,66	6,5
	2	31	27	0,3	0,03	0,08	0,002	1,3	6,5
	3	25	27	0,3	0,03	0,27	$3 \cdot 10^{-5}$	1,0	13,0
	4	19	27	0,3	0,03	0,18	0,0005	1,5	6,5
	5	8	27	0,3	0,03	0,06	0,005	0,25	6,5
	фильтр	7,4	27	0,3	0,03	0,10	0,004	2,5	11,0
Σ	103	162	1,8	0,20	1,06	0,020	7,2	50,0	

це 19. В этой же таблице представлены результаты анализа морских аэрозолей, собранных в этом рейсе в районах Атлантического океана значительно удаленных от берегов. Морские аэро-

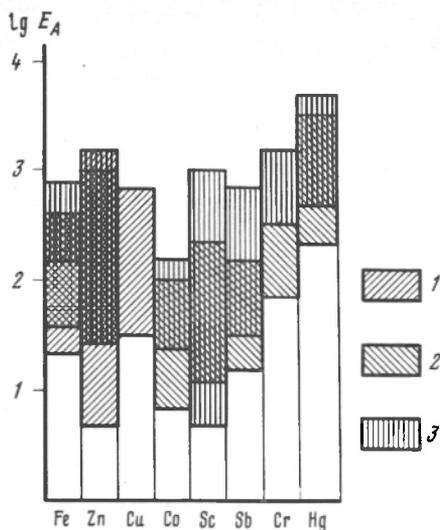


Рис.19. Факторы обогащения в образцах атмосферных аэрозолей над океаном и в поверхностном микрослое морской воды, собранных с помощью установок ВИМС (1), "Микроокеан" (2) и импактора ("атмосфера над океаном") (3)

золи собирали в носовой части корабля с помощью импактора той же конструкции, что и в установке "Микроокеан".

Исследования проб ПМС морской воды, полученных с помощью установок ВИМС и "Микроокеан" приводят практически к одним и тем же результатам. Для железа и цинка (элементы, которые определены и в нашей работе, и в работе (Piotrowicz et al., 1979) средние значения коэффициентов обогащения в пробах ПМС, полученные с помощью установок ВИМС и "Микроокеан", практически совпадают (рис.19). Это является подтверждением принципиальной возможности изучения ПМС морской воды с помощью установки "Микроокеан".

ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА СОДЕРЖАНИЕ И ХАРАКТЕР РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ОКЕАНЕ

Современный химический состав океана сформировался, пройдя длительный и многообразный путь развития. Принято считать, что к концу палеозоя (около 200 млн лет назад) его солевой состав мало отличался от современного. Доказательством может служить состав осадочных пород, образовавшихся на месте высохших древних морей, например, Цехштейнового на территории Западной Европы (табл.20). Соотношение между главными ионами солей, хорошо сохранившихся под слоем осадоч-

Соотношение концентраций ионов в древнем
(Цехштейновом) море и современном океане
(по: Алекин, Ляхин, 1984)

Отношение ионов	Цехштейновое море	Современный океан
$\text{Na}^+ : \text{K}^+$	34,5	27,7
$\text{Na}^+ : \text{Ca}^{2+}$	27,9	35,6
$\text{Na}^+ : \text{Mg}^{2+}$	24,0	8,2
$\text{Cl}^- : \text{Na}^+$	1,63	1,81
$\text{Cl}^- : \text{SO}_4^{2-}$	10,1	7,2

чных глин, указывает на сходство с современным океаном, хотя имеются и существенные различия (например, для $\text{Na}^+ : \text{Mg}^{2+}$).

Гольдшмидт рассмотрел роль выветривания магматических пород в формировании элементного состава гидросферы, приняв, что весь натрий, содержащийся в океанской воде, является продуктом выветривания (Goldschmidt, 1954). Он подсчитал, что на 1 кг морской воды приходится 600 г первичной породы, прошедшей цикл выветривания, разложения и осаждения. Пределы возможного объяснения химического состава океанской воды с позиций, учитывающих лишь начальную стадию его формирования, становятся ясными при рассмотрении данных, представленных в табл. 21.

Таблица 21 свидетельствует о невозможности выявления непосредственной зависимости между солевым составом океанской воды и поступлением элементов за счет разрушения первичных пород. Из представленных данных следует, что поступление в океанскую воду основных катионов могло происходить, главным образом, при разрушении первичных пород, анионов — при дегазации мантии. Вопрос о причине стабильности среднего состава современной океанской воды будет рассмотрен в другой главе. Здесь рассмотрим некоторые факторы, приводящие к устойчивому разделению элементов на группы по характеру распределения их концентраций в океане.

Типы распределения элементов в океанской воде непосредственно не обусловлены их концентрациями (см. рис. 36). Можно заметить определенную зависимость между характером распределения элемента в океане и его положением в периодической

Сопоставление рассчитанного количества элементов,
привнесенных в гидросферу из горных пород с их
реальным содержанием в океане

Элемент	Среднее содержание в первичных породах земной коры, г/кг	Поступило в океан из 600г разрушенных первичных пород (г)	Содержится в океане, г/л	Содерж. в океанской воде по отношению к рассчитанному привносу, %
Cl	0,17	0,10	19,35	19350
Br	0,002	0,0012	0,0659	5492
S	0,37	0,222	0,900	400
B	0,01	0,006	0,0045	75

Na	25,0	15,0	10,764	64
Mg	18,7	11,2	1,297	11
Sr	0,34	0,2	0,008	4,0
K	25,0	15,0	0,388	2,6
Ca	33,0	19,0	0,408	2,1

системе (рис. 20). Особенно определено она прослеживается для элементов, имеющих консервативный тип распределения. Этот тип распределения имеют все элементы группы Ia (Li, Na, K, Rb, Cs). Из пяти элементов группы IIa три распределены в океане консервативно (Mg, Ca, Sr). В группе IIIa уже только два элемента (B, Tl) — консервативно, а группе IVa такой элемент один (C). Группа Va не имеет ни одного консервативно распределенного в океане элемента, а в VIa единственным таким элементом является сера. В группе VIIa три из четырех элементов имеют консервативный тип распределения концентраций (F, Cl, Br). В остальной части периодической системы из всех групп "b" только два элемента — молибден и вольфрам (группа VIb) имеют консервативное распределение концентраций в океане.

Влияние некоторых химических свойств элемента на характер распределения его концентрации в океане выявляется с помощью табл. 22.

Ia		IIa										IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa
3 Li I	4 Be II									5 B III	6 C IV	7 N V	8 O 0	9 F -I		
11 Na I	12 Mg II									13 Al III	14 Si IV	15 P V	16 S VI	17 Cl -I		
		IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	VIIIb		lb	IIb						
19 K I	20 Ca II	21 Sc III	22 Ti IV	23 V V	24 Cr VI	25 Mn II	26 Fe III	27 Co II	28 Ni II	29 Cu II	30 Zn II	31 Ga III	32 Ge IV	33 As V	34 Se VI	35 Br -I
												?				
37 Rb I	38 Sr II	39 Y III	40 Zr IV	41 Nb V	42 Mo VI	43 (Tc) VII	44 Ru IV	45 Rh III	46 Pd II	47 Ag I	48 Cd II	49 In III	50 Sn IV	51 Sb V	52 Te VI	53 I V
						?	?	?	?			?			?	
55 Cs I	56 Ba II	57 La III	72 Hf IV	73 Ta V	74 W VI	75 Re VII	76 Os (IV)	77 Ir III	78 Pt (IV,II)	79 Au I	80 Hg II	81 Tl (III,I)	82 Pb II	83 Bi III		
			?	?		?	?	?	?	?	?					
58 Ce III	59 Pr III	60 Nd III	61 (Pm)	62 Sm III	63 Eu III	64 Gd III	65 Tb III	66 Dy III	67 Ho III	68 Er III	69 Tm III	70 Yb III	71. Lu III			

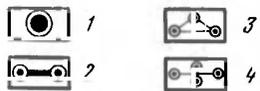


Рис. 20. Периодическая система и типы распределения элементов в океане
 1 - консервативный; 2 - биогенный; 3 - исчезающих с поверхности (по: Bruland, 1983);
 4 - иные типы

**Степень окисления основных соединений элементов и
характер их распределения в океане**

Степень окисления основного соединения элемента	Характер распределения элемента в океане		
	консервативный	биогенный	не имеющие общего определения (по: Bruland, 1983)
1	Li, Na, K, Rb, Cs	Ag	-
2	Mg, Ca, Sr	Be, Ni, Zn, Cd, Ba	-
3	B, Tl	Sc, Fe, Co, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu	Al
4	C	Si, Ge	Zr, Sn
5	-	N, P, V, As, Nb, I	-
6	S, Mo	Cr, Se	-
-1	F, Cl, Br	-	-

Элементы, имеющие консервативный тип распределения концентраций в океане, занимают в основном группы Ia, IIa и VIIa. Элементы биогенного типа распределения расположены в группах IVa, Va, VIIa, Ib, IIb, Vb и VIIIb. Обращает на себя внимание тот факт, что все изученные элементы группы Va имеют биогенный тип распределения концентраций в океане. Однако связь между характером распределения в океане и положением в периодической системе для элементов биогенного типа распределения более размыта и менее определена, чем для консервативно распределенных элементов.

Геохимическая судьба элементов связана с их участием в биохимических процессах. Таблица 23 позволяет исследовать вопрос о соотношении между биофильностью элемента и характером его распределения в океане.

Как видно из табл. 23 коэффициент распределения (посчитанный как частное от деления концентрации элемента в биологическом объекте на концентрацию в среде, окружающей объект), изменяется в широких пределах. При этом низкие значения коэффициента распределения, посчитанные для морских растений и животных, характерны для элементов, имеющих консервативный тип распределения в морской воде (Li, B, Na, Mg, S, Cl, K). Элементы с биогенным типом распределения концентраций в

**Коэффициенты распределения элементов между
биологическими объектами и средой их обитания**

Элемент	Коэффициент распределения (океан)		Коэффициент распределения (наземные растения, зола) / почва	Элемент	Коэффициент распределения (океан)		Коэффициент распределения (наземные растения, зола) / почва
	растения	животные			растения	животные	
Li	-	0,5	0,4	Cu	10 ²	10 ³	10
Be	10 ³	10 ³	0,3	Zn	10 ³	10 ⁴	18
B	1	3	40	As	10 ³	10 ²	0,06
F	1	-	0,05	Br	-	-	30
Na	0,03	0,2	3,12	Rb	-	-	1,7
Mg	0,6	0,6	0,6	Sr	10	3	1
Al	10 ⁴	3·10 ⁴	0,2	Zr	10 ³	2·10 ³	-
Si	2·10 ²	10 ²	0,5	Mo	30	30	10
P	5·10 ³	10 ³	87	Ag	10 ³	10 ³	-
S	0,3	0,3	60	Cd	10 ²	10 ⁵	0,02
Cl	-	0,1	1	Sn	3·10 ²	10 ²	0,5
K	0,8	3	2,2	I	3·10 ³	-	10
Ca	3	10	2,2	Cs	-	-	1
Ti	3·10 ³	3·10 ³	0,2	Ba	-	10	1
V	3·10 ²	10 ²	0,6	W	10 ³	10 ²	-
Cr	3·10 ⁴	10 ⁵	1,2	Au	3·10 ³	30	-
Mn	3·10 ³	3·10 ³	10	Hg	-	-	0,1
Fe	3·10 ⁴	3·10 ³	0,3	Pb	10 ⁴	10 ⁴	1
Co	10 ³	10 ²	1,5	U	-	-	0,5
Ni	10 ²	10 ³	1,2				

океане имеют коэффициент распределения в пределах 10²-10³ (Be, Si, P, V, Co, Ni, Cu, Zn, As, Ag, I). Элементы, имеющие характер распределения в океане, отличный от консервативного и биогенного, имеют коэффициент распределения в морских растениях и животных порядка 10³ (Al, Fe, Pb). Имеются и исключения из этого правила. Так, консервативно распределенные в океане молибден и вольфрам имеют коэффициенты распределения соответственно 30 и 10²-10³. Особенно высокий коэф-

коэффициент распределения ($3 \cdot 10^4$) у хрома — элемента, имеющего биогенный тип распределения концентраций в океане. Коэффициент распределения, рассчитанный для наземных растений, очень сильно отличается от такового для морских растений.

Исследования соотношения между элементными составами растительных и животных организмов с одной стороны и средой их обитания — с другой не привели к выявлению причин, обусловивших устойчивость и практическую неизменность химического состава морской воды (Spaargaren, Ceccaldi, 1984). Результаты, представленные в таблицах 22, 23 и на рис. 20, выявляют некоторые, самые общие связи, между характером распределения в океане и их химическими и биохимическими свойствами. Однако эти закономерности пока не удается строго формализовать. Более результативным может оказаться поиск зависимости элементного состава океанской воды от кинетических параметров процессов обмена веществом между биологическими сообществами и средой их обитания. Возможности использования аппарата химической кинетики для решения задач морской геохимии будут рассмотрены в отдельной главе.

Геохимическая судьба элементов в океане тесно связана с судьбой элементов в других частях геосферы (литосфера, атмосфера и т. д.). Эта связь реализуется через процессы обмена элементами в барьерных зонах гидросферы: река-море, океан-атмосфера, океан-литосфера. Исследование этих процессов и их влияния на элементный состав океана начнем с геохимического барьера река-море.

ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ РЕЧНОЙ ВОДЫ

Постоянство солевого состава океана, которое установлено многочисленными исследованиями, возможно лишь при условии сбалансированности и стабильности потоков химических элементов через геохимические барьеры гидросферы. В течении года могут происходить значительные сезонные изменения поставки речной воды и содержащихся в ней веществ в отдельные регионы Мирового океана. Однако общее количество воды, переносимое за год из океана в атмосферу и возвращаемое в виде метеорных осадков и речного стока, определяется солнечной энергией и является величиной практически постоянной. По оценкам разли-

чных авторов величина речного стока находится в интервале $(3,5+4,2) \cdot 10^4$ км³/г. Согласно последним расчетам (Будыко, Соколов, 1974) она оценивается величиной $4 \cdot 10^4$ км³/г.

Реки ежегодно поставляют в океан около 18 млрд т. твердого взвешенного вещества и влекомых наносов (Гордеев, 1984). Содержание в речной воде растворенных форм химических элементов изучалось многими исследователями (Clarke, 1924; Levingstone, 1963; Максимович, 1955; Алекин, Бражникова, 1964; Алекин, 1970; Martin, Меубек, 1979; Гордеев, 1984 и др.). Оценка общего стока химических элементов, данная различными авторами, приводится в табл. 24.

Т а б л и ц а 24
Среднее содержание элементов в речной взвеси и
оценка их стока в океан (по: Гордеев, 1984)

Атомный номер, элемент	Концентрация в речной взвеси		lgC молярная форма	Сток взвеси в океан (т/год)	% взв. от суммы взв. + раств.	Σ сток в океан взвесь+раствор т/год
	весовые %	г-моль/кг				
1	2	3	4	5	6	7
3 Li	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$4,3 \cdot 10^{-3}$	-2,37	$5,6 \cdot 10^5$	85	$6,5 \cdot 10^5$
5 B	$7,0 \cdot 10^{-3}$	$6,5 \cdot 10^{-3}$	-2,19	$1,3 \cdot 10^6$	64	$2,0 \cdot 10^6$
9 F	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{-2}$	-1,57	$9,3 \cdot 10^6$	60	$1,3 \cdot 10^7$
11 Na	1,0	0,43	-0,37	$1,8 \cdot 10^8$	48	$3,9 \cdot 10^8$
12 Mg	1,25	0,52	-0,28	$2,3 \cdot 10^8$	63	$3,7 \cdot 10^8$
13 Al	8,3	3,1	0,49	$1,5 \cdot 10^9$	99,6	$1,5 \cdot 10^9$
14 Si	25,5	9,1	0,96	$4,7 \cdot 10^9$	96	$4,9 \cdot 10^9$
15 P	0,11	$3,5 \cdot 10^{-2}$	-1,46	$2,0 \cdot 10^7$	93	$2,2 \cdot 10^7$
16 S	0,15	$4,6 \cdot 10^{-2}$	-1,34	$1,0 \cdot 10^7$	10	$1,1 \cdot 10^8$
17 Cl	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$4,5 \cdot 10^{-3}$	-2,35	$3,0 \cdot 10^6$	10	$2,0 \cdot 10^8$
19 K	1,5	0,38	-0,42	$2,8 \cdot 10^8$	84	$3,3 \cdot 10^8$
20 Ca	2,5	0,62	-0,21	$4,6 \cdot 10^8$	46	$1,0 \cdot 10^9$
21 Sc	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$4,4 \cdot 10^{-4}$	-3,36	$3,7 \cdot 10^5$	99,9	$3,7 \cdot 10^5$
22 Ti	0,4	$8,3 \cdot 10^{-2}$	-1,08	$7,4 \cdot 10^7$	99,8	$7,4 \cdot 10^7$
23 V	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	-2,60	$2,4 \cdot 10^6$	98	$2,4 \cdot 10^6$
24 Cr	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	-2,60	$2,4 \cdot 10^6$	98	$2,4 \cdot 10^6$
25 Mn	0,11	$2,0 \cdot 10^{-2}$	-1,7	$2,0 \cdot 10^7$	98	$2,0 \cdot 10^7$
26 Fe	5,1	0,9	-0,05	$9,5 \cdot 10^8$	99,8	$9,5 \cdot 10^8$
27 Co	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	-3,52	$3,3 \cdot 10^5$	96	$3,4 \cdot 10^5$
28 Ni	$8,4 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	-2,85	$1,6 \cdot 10^6$	94	$1,6 \cdot 10^6$

Т а б л и ц а 24 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7	
29	Cu	$8,0 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	-2,89	$1,5 \cdot 10^6$	84	$1,8 \cdot 10^6$
30	Zn	$3,1 \cdot 10^{-2}$	$4,8 \cdot 10^{-3}$	-2,32	$5,7 \cdot 10^6$	88	$6,5 \cdot 10^6$
31	Ga	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$	-3,58	$3,3 \cdot 10^5$	99	$3,4 \cdot 10^5$
33	As	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$6,7 \cdot 10^{-5}$	-4,17	$9,3 \cdot 10^4$	53	$1,7 \cdot 10^5$
35	Br	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$6,2 \cdot 10^{-5}$	-4,21	$9,3 \cdot 10^4$	10	$9,0 \cdot 10^5$
37	Rb	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	-2,85	$2,2 \cdot 10^6$	96	$2,3 \cdot 10^6$
38	Sr	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	-2,77	$2,8 \cdot 10^6$	58	$4,8 \cdot 10^6$
39	Y	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	-3,52	$5,0 \cdot 10^5$	-	-
40	Zr	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$	-2,66	$3,7 \cdot 10^6$	97	$3,8 \cdot 10^6$
41	Nb	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	-3,49	$5,6 \cdot 10^5$	99,9	$5,6 \cdot 10^5$
42	Mo	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$3,1 \cdot 10^{-5}$	-4,51	$5,6 \cdot 10^4$	58	$9,6 \cdot 10^4$
47	Ag	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	-4,92	$2,4 \cdot 10^4$	75	$3,1 \cdot 10^4$
48	Cd	$7,0 \cdot 10^{-5}$	$6,2 \cdot 10^{-6}$	-5,21	$1,3 \cdot 10^4$	62	$2,1 \cdot 10^4$
51	Sb	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	-4,80	$3,7 \cdot 10^4$	48	$7,7 \cdot 10^4$
53	I	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$8,0 \cdot 10^{-6}$	-5,10	$1,8 \cdot 10^4$	6	$1,2 \cdot 10^5$
55	Cs	$5,2 \cdot 10^{-4}$	$3,9 \cdot 10^{-5}$	-4,40	$9,6 \cdot 10^4$	99	$9,7 \cdot 10^4$
56	Ba	$6,0 \cdot 10^{-2}$	$4,4 \cdot 10^{-3}$	-2,36	$1,1 \cdot 10^7$	87	$1,3 \cdot 10^7$
57	La	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$2,9 \cdot 10^{-4}$	-3,54	$7,2 \cdot 10^5$	99,7	$7,2 \cdot 10^5$
58	Ce	$8,0 \cdot 10^{-3}$	$5,7 \cdot 10^{-4}$	-3,24	$1,5 \cdot 10^6$	99,6	$1,5 \cdot 10^6$
59	Pr	$8,3 \cdot 10^{-4}$	$5,9 \cdot 10^{-5}$	-4,23	$1,5 \cdot 10^5$	99,8	$1,5 \cdot 10^5$
60	Nd	$4,2 \cdot 10^{-3}$	$2,9 \cdot 10^{-4}$	-3,54	$7,8 \cdot 10^5$	99,7	$7,8 \cdot 10^5$
62	Sm	$7,7 \cdot 10^{-4}$	$5,1 \cdot 10^{-5}$	-4,29	$1,4 \cdot 10^5$	99,8	$1,4 \cdot 10^5$
63	Eu	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$9,0 \cdot 10^{-6}$	-5,04	$2,6 \cdot 10^4$	99,3	$2,6 \cdot 10^4$
65	Tb	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$6,3 \cdot 10^{-6}$	-5,20	$1,8 \cdot 10^4$	99,8	$1,8 \cdot 10^4$
67	Ho	$9,0 \cdot 10^{-5}$	$5,5 \cdot 10^{-6}$	-5,26	$1,7 \cdot 10^4$	99,8	$1,7 \cdot 10^4$
68	Er	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	-4,80	$4,8 \cdot 10^4$	99,6	$4,8 \cdot 10^4$
69	Tm	$4,0 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-6}$	-5,62	$7,4 \cdot 10^3$	99,5	$7,4 \cdot 10^3$
70	Yb	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	-4,77	$5,6 \cdot 10^4$	99,6	$5,6 \cdot 10^4$
71	Lu	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^{-6}$	-5,55	$9,3 \cdot 10^3$	99,6	$9,3 \cdot 10^3$
72	Hf	$6,0 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-5}$	-4,48	$1,1 \cdot 10^5$	99	$1,1 \cdot 10^5$
73	Ta	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$6,6 \cdot 10^{-6}$	-5,18	$2,2 \cdot 10^4$	-	-
79	Au	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$	-5,60	$9,3 \cdot 10^2$	93	$1,0 \cdot 10^3$
81	Tl	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$4,9 \cdot 10^{-6}$	-5,31	$1,8 \cdot 10^4$	-	-
82	Pb	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$7,2 \cdot 10^{-4}$	-3,14	$2,8 \cdot 10^6$	98,6	$2,8 \cdot 10^6$
92	U	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	-4,89	$5,6 \cdot 10^4$	74	$7,6 \cdot 10^4$

Приняв среднее содержание органического углерода в речной воде 5 мг/л, Романкевич (1977) оценил вынос растворенного в реках $C_{орг}$ в 212 млн т в год. Дьюс и Дурсма (Duce, Duursma, 1977), Гаррелс с сотрудниками (Garrels et al., 1973), Вильямс (Williams, 1981) оценивают сток органического углерода в океан в пределах 100-320 млн т в год.

Страхов рассмотрел вопрос о соотношении химической и механической денудации. Он писал: "... хотя точной математической пропорциональности между величинами механической и химической денудации и нет, но все же изменяются они по одному общему закону: с усилением механической денудации усиливается и химическая, и наоборот." (Страхов, 1979. С. 19). Механическая и химическая денудация усиливаются при переходе от равнин к горной местности и от засушливых областей к регионам с большим количеством атмосферных осадков. Эти выводы были подтверждены французскими учеными на большом фактическом материале (Martin, Meybeck, 1978).

Обобщения по микроэлементному составу рек на европейской территории СССР были сделаны Коноваловым и Назаровой (1975). В большинстве своем они основаны на "точечных" исследованиях проб, которые, как правило, не могут обеспечить достаточную представительность для определения усредненных результатов. В последние годы получен богатый фактический материал по элементному составу речных вод, который обобщен в работах (Martin, Meybeck, 1979; Гордеев, 1983).

Резкое увеличение числа исследований элементного состава речной воды связано с обострением актуальных экологических проблем, а так же с успехами в развитии инструментальных методов химического анализа. Была выявлена доля растворенного и взвешенного вещества в речных водах. Кеннеди с соавторами (Kennedy et al., 1974) исследовали содержание Ba, Al, B, Cr, Co, Cu, Fe, Pb, Li, Mn, Mo, Ni, Rb, Sr, Ti, V и Zn в речной воде, пропущенной через фильтры с порами с диаметром 0,45; 0,22 и 0,10 мкм. В результате обнаружено, что 2/3 алюминия, 1/3 железа и часть титана и марганца находится в составе взвеси с размером частиц меньше 0,45 мкм. Следовательно, результаты определения металлов, и в первую очередь таких элементов как железо, алюминий, а также титан и марганец, в значительной мере зависят от подготовки пробы к ана-

**Содержание основных классов органических соединений
в речной воде (по: Варшал и др., 1979)**

Класс РОВ	Концентрация
Карбоновые и оксикарбоновые кислоты (муравьиная, пропионовая, шавеленая, лимонная и др.)	0,01-10 мг/л
Гумминовые кислоты	0,01-30 мг/л
Фульвокислоты	1 - 100 мг/л
Спирты	≤ 2 мг/л
Альдегиды, кетоны, полифункциональные карбонильные соединения	0,05-2 мг/л
Фенолы	0,0001-0,06 мг/л
Полифенолы	≤ 10 мг/л
Сахара, полисахариды	0,1-0,6 мг/л
Сложные эфиры, липиды, моно-, ди- и триглицериды алифатических кислот C ₁₂ -C ₁₈	10-200 мкг-экв/л
Алифатические амины	15-50 мкг N/ л
Аминокислоты	2-25 мкг/л

лизам, например, фильтрации, подкисления и т.п. В ранних работах, когда фильтрация исследуемой пробы не проводилась или применялись фильтры с порами ≥ 2 мкм, результаты анализа не соответствовали содержанию элемента в растворенной форме и были сильно завышены.

В речной воде всегда содержатся растворенные органические вещества (РОВ), которые могут давать прочные соединения с металлами. Содержание органических соединений в речной воде представлено в табл.25.

Основную часть РОВ в реках (60-80%) составляют фульво- и гуминовые кислоты. Содержание фульвокислот обычно на порядок выше, чем гуминовых кислот. Высокомолекулярная фракция гуминовых кислот в речных водах подобна составу гуминовых кислот почвы (Reuter, Perdue, 1977). Следовательно, значительная часть гуминовых кислот в реках имеет почвенное происхождение (Гордеев, 1983). Глаголева (1959) определила, что до 75% железа, марганца, никеля и меди в речной воде находится в соединении с гуминовыми веществами. В результате комплексного исследования 20 рек бассейнов Черного, Азовского и Каспийского морей было установлено, что в среднем около 60%

Fe, 40% Mn, 50% Zn, 50% Cu находится в виде комплексов с растворенным органическим веществом (Демина, 1982).

Обобщение результатов исследования содержания растворенных форм элементов в речных водах сделано в ряде работ (Виноградов, 1962; Гордеев, 1983; Livingston, 1963; Martin, Meybeck, 1979; Turekian, 1969). На основании данных работы Гордеева нами рассчитаны концентрации растворенных форм элементов в мировом речном стоке в молярной форме, которые представлены в таблице 43 и на рис. 21. Соотношение концентраций элементов в речной воде и в литосфере представлено на рис. 22. Из этого рисунка видно, что существует определенный нижний предел отношения концентраций элементов в речной воде и литосфере. Этому пределу достигают Be, Al, Sc, Fe, Nb, Pr, Eu, Tb, Ho, Tm, Lu и Ta, т. е. элементы, основную долю которых в литосфере составляют чрезвычайно малорастворимые в воде соединения.

По данным, приведенным в той же работе (Гордеев, 1983) нами рассчитаны концентрации элементов во взвеси Мирового речного стока в молярной форме (см. табл. 23). Сопоставление концентраций элементов в речной взвеси и в литосфере, выполненное в графической форме (рис. 23) позволило выявить следующие геохимические характеристики.

Элементы, концентрация которых в речной взвеси меньше, чем в литосфере составляют небольшую группу: Na, K, Mg, Sr, Ta, Ho, Lu. К группе элементов, концентрация которых в речной взвеси и в литосфере практически равны, относятся Si, Al, Fe, Ca, Ti, P, Mn, Ba, Li, Zr, Rb, Ce, Y, Co, Nd, Ga, Sm, Pr, Er, U, Eu и Tl. Концентрации элементов в речной взвеси значительно превышают концентрации в литосфере в другой группе: S, B, Zn, V, Cr, Ni, Cu, Sc, Nb, La, Pb, As, Br, Cs, Mo, Hf, Sb, Yb, Ag, Cd и Tm. Отличительной особенностью последней из представленных групп является то, что в ее составе наиболее полно представлены элементы биофильного характера. Речная взвесь обогащена этими элементами в значительной мере вследствие их участия в биологических процессах, а также за счет их способности образовывать прочные элементорганические соединения.

Исследования зависимости содержания элементов во взвеси от размера частиц выявили, что приблизительно 90% железа и

$\lg C_{\text{реки}}$

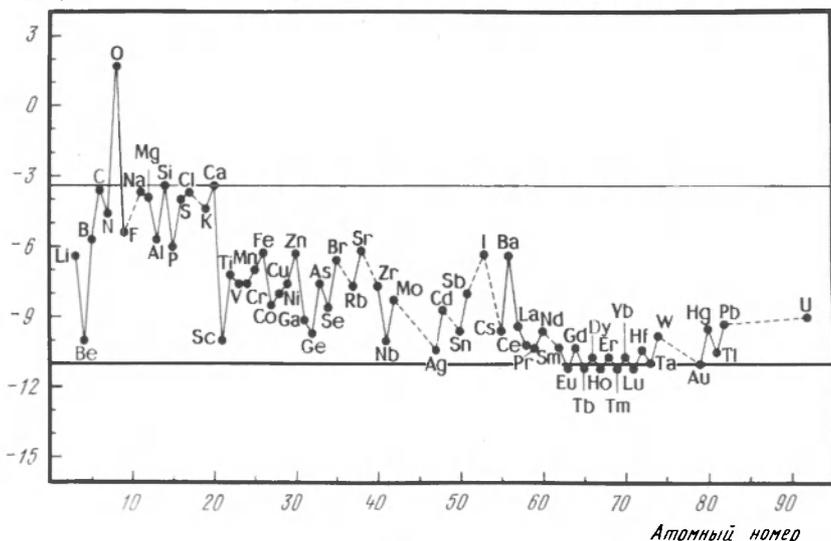


Рис. 21. Средние концентрации химических элементов в Мировом речном стоке

$\frac{C_{A(\text{реки})}}{C_{A(\text{лит})}}$

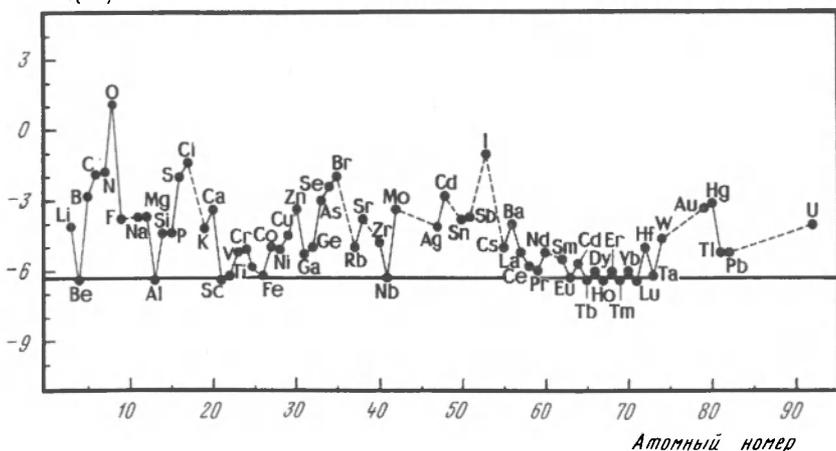


Рис. 22. Концентрации растворенных форм элементов в речном стоке, отнесенные к их распространенности в литосфере

марганца в реках переносится частицами от 2 до 20 мкм (Gibbs, 1977). Основная масса меди, никеля, кобальта и хрома переносится частицами того же размера (Гордеев, 1983). Для большинства элементов вопрос о распределении массы во взвешенных частицах разных размерных фракций пока слабо изучен.

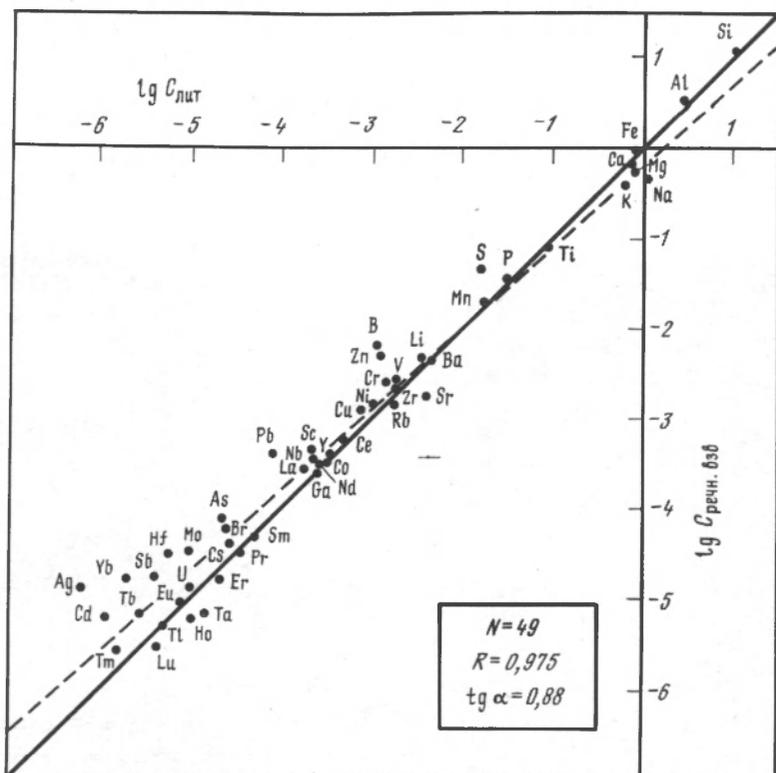


Рис.23. Соотношение концентраций элементов в речной взвеси в литосфере

Всесторонние исследования химических элементов в речном стоке и форм их поступления в море (на примере рек Черноморского бассейна) были проведены Волковым (1975). В результате обобщения собственных и литературных данных им составлен ряд из химических элементов в порядке увеличения в речном стоке доли растворенной формы (в %):

Ti	Fe	V	Zr	Cr	Mn	P	Ni	Co	Zn	Cu	Mo	U
0,7	0,9	6,2	6,4	7,3	8,2	13	15	22	23	31	74	81

Результаты исследования относительного содержания различных форм элементов в речном стоке представленные в таблице 26, в общем согласуются с графиком на рис. 24. На графике по оси абсцисс отложены логарифмы величин общего содержания элементов в океанской воде, по оси ординат — логарифмы

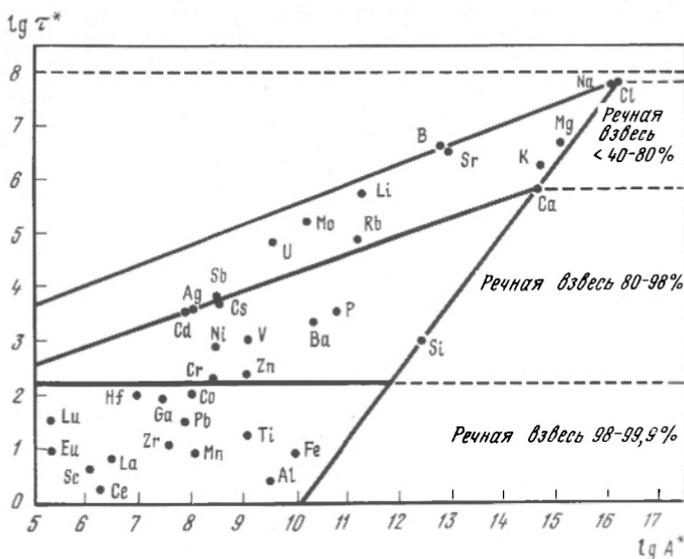


Рис. 24. Соотношение между общим содержанием элементов (растворенная плюс взвешенная форма) и временем их пребывания в океане

времени пребывания элементов в океане, которое посчитано, как частное от деления общего содержания элемента в океане на суммарный его сток в растворенной и взвешенной формах. Сопоставление табл. 26 и графика (рис. 24) выявляет зависимость между относительным содержанием элемента в речной

Т а б л и ц а 26

Доля содержания элемента в речной взвеси по отношению к его общему среднему содержанию в речной воде (в %) (по: Гордеев, 1983)

$\frac{C_{\text{взвесь}}}{C_{\text{взвесь}} + C_{\text{раствор}}} \cdot 100$	Элемент
< 10	Cl, S, I
10 - 50	Br, Ca, Na, Sb
50 - 70	As, Mo, Sr, N, Cd, Mg, B, F, C _{орг}
70 - 90	U, Ag, Cu, K, Li, Ba, Zn, Ga
90 - 95	P, Au, Ni
95 - 99	Si, Co, Rb, Zc, Th, V, Mn, Cr, Pb, Cs
> 99	Hf, Eu, Lu, Tm, Er, Yb, Al, La, Nd, Ga, Ce, Fe, Ho, Pr, Sm, Tb, Ti, Nb, Sc

взвеси и временем его пребывания в океане. Эта зависимость определяется, в основном, процессами вывода в осадок речной взвеси на геохимическом барьере река-море.

Геохимический барьер река-море

Речные воды, вливаясь в моря и океаны, участвуют в формировании переходных зон с особыми геохимическими функциями и свойствами (эстуарии), которые занимают площадь около $1,7 \cdot 10^6 \text{ км}^2$ или 0,25% площади Земли. Границей между эстуарной и прибрежной зонами считается изоплета $33^0/_{\text{оо}}$ (Woodwell et al., 1973).

Эстуарии относятся к областям лавинной седиментации. Здесь осаждается основная масса взвешенного в речной воде вещества (табл. 27). Осаждение крупных частиц ($\geq 10 \text{ мкм}$) подчиняется закону Стокса. Частицы размером 2-5 мкм могут выводиться из воды вследствие коагуляции при смешении с морской водой, которая является сильным электролитом. В прибрежных водах с увеличением солености отрицательный заряд взвешенных частиц меняется на положительный (Pravdic et al., 1981). Наиболее активно коагуляция взвешенных частиц происходит при солености $2-6^0/_{\text{оо}}$. Количественная оценка вывода в осадок речной взвеси на барьере река-море, по данным различных авторов, представлена в табл. 27.

Масштаб процесса седиментации в эстуариях можно хорошо показать на примере Ганга и Брахмапутры. На геохимическом барьере река-море эти две реки ежегодно оставляют около $1,2 \cdot 10^9 \text{ т}$ принесенного взвешенного вещества (Subramanian, Dalvai, 1978).

Смешение речной и морской воды приводит к процессу флокуляции, т.е. объединению коллоидных частиц, а также некоторых растворенных веществ в относительно, крупные, часто хлопьевидные агрегаты. Этот процесс детально изучал Шолковиц (Sholkovitz, 1976; 1978; 1981). Им установлено, что флокуляция начинается уже на первых этапах смешения речной и морской воды и достигает наибольших масштабов при солености эстуарной воды $15-20^0/_{\text{оо}}$. Эксперименты позволили Шолковицу сделать вывод о том, что процесс флокуляции играет основную роль при выводе в осадок многих элементов, растворенных в речной воде. Особое значение при этом имеет совместное

Потери речной взвеси на барьере река-море

Река	Потери - % от общего кол-ва взвеси	Литературный источник
Амазонка	95	Milliman et al., 1973
Миссисипи	90	Trefrey, Presley, 1976
Святого Лаврентия	93	Bewers, Yeats, 1977
Заир	95	Eisma et al., 1978
Шельдт	92	Duinker et al., 1979
Кура	90-95	Иванов, 1955

формирование флоккул гидроксидов железа и высокомолекулярных гуминовых кислот, которые сорбируют и соосаждают многие растворенные формы микроэлементов.

Кроме флокуляции существенную роль в формировании специфики химического состава вод эстуариев играют процессы сорбции-десорбции. При попадании взвеси в морскую воду происходит обмен кальция на натрий. В меньшей степени захватывается калий. Магний мало участвует в процессах сорбции-десорбции (Sayles, Mangelsdorf, 1979). Эти выводы отличаются от существовавших ранее представлений о преимущественном процессе замещения во взвеси кальция на магний из раствора. Большинство работ по исследованию процессов сорбции-десорбции в эстуариях основаны на лабораторных экспериментах с радиоизотопами (Evans, Cutshall, 1973; Kharkar et al., 1968). Однако, как справедливо отмечено Гордеевым (1983), на вопрос о допустимости экстраполяции поведения радионуклидов на природные системы убедительного и ясного ответа пока нет. Поскольку использование радиоактивных изотопов для исследования различных природных (в том числе геохимических) процессов обладает некоторыми преимуществами перед другими методами, этот вопрос требует дальнейшего тщательного изучения. Химические процессы в эстуариях играют важную роль, однако в большинстве случаев формирование дисперсного и химического составов взвеси в основном определяет процессы седиментации и перемешивания водных масс (Evans, Cutshall, 1973; Sholkovitz, 1978; Гордеев и др., 1983).

Зона смешения речных и морских вод имеет особые условия, благоприятные для многих биологических процессов. Биологиче-

ская продукция для эстуариев составляет $14 \cdot 10^8$ т С/год (Woodwell et al., 1973). Хотя эта величина является незначительной частью глобальной продукции континента и океана, которые соответственно равны $220 \cdot 10^8$ и $690 \cdot 10^8$ т С/год (Wittaker, Likens, 1975), биологическая продуктивность эстуариев на единицу площади значительно превосходит среднее значение продуктивности единицы площади океана. В зоне река-море процессы биофильтрации, биосорбции и биоассимиляции химических элементов идут с особой активностью. Однако изученность этих процессов невелика и имеются, как правило, отдельные "точечные" исследования. Наиболее полно рассмотрены циклы железа, магния и цинка в эстуарии реки Ньюпорт (Wolfe, 1975). Были оценены биологические и физические запасы металлов и их потоки. Наибольшая потеря при изъятии продуктов, вылове рыбы и т.п. относится к цинку (до 10% его ежегодного поступления с речным стоком). Эстуарий является эффективным консерватором цинка. Количество цинка, циркулирующего по трофической структуре экосистемы, в 16 раз превышает его ежегодный речной сток.

В результате обобщения собственного и литературного материала Гордеев (1983) приходит к следующему заключению. Элементы основного состава (Na, K, Ca, Mg, S, C, Cl) преодолевают барьер река-море без каких-либо существенных потерь. Потери кальция, магния и калия в твердой фазе пропорциональны потерям взвешенного вещества. Биогенные элементы (N, P, Si) выносятся реками в океан также без существенных потерь в зоне смешения река-море. В первом приближении можно допустить, что потери взвешенных азота, фосфора и кремния на границе река-море пропорциональны потерям самой взвеси. Аналогичные выводы сделаны относительно цинка, никеля и кадмия. Фтор, бор, молибден и уран, которые отнесены Гордеевым к группе микроэлементов, также как и элементы основного состава ведут себя в эстуарии преимущественно консервативно. Характерной особенностью этих микроэлементов является превышение их средних концентраций в океанской воде над средними концентрациями в реках. Микроэлементы, средние концентрации которых в реках превышают их средние концентрации в океане, имеют иной характер поведения в эстуариях.

Алюминий в речных водах находится в виде ионов Al^{3+} , AlF^{2+} , органических комплексов, гидроокисных полимеров. В эстуарии наблюдают большие потери растворенных форм алюминия уже на начальных стадиях смешения речной и морской воды (Гордеев, 1983). В диапазоне хлорности 2-5⁰/∞ концентрации алюминия понижаются до величины ниже, чем в морской воде. Потери алюминия в эстуарии оцениваются от 30 до 50% в связи с флокуляцией частиц размером 0,1-0,45 мкм на ранних этапах смешения вод (Hydes, 1974). Такая же картина наблюдается и в случае с органическими коллоидами, что указывает на их взаимную связь (Гордеев, 1983).

Взвешенный алюминий — главный компонент глинистых минераллов, составляющих основную массу взвешенных частиц. Потери алюминия, содержащегося во взвеси пропорциональны потерям самого взвешенного вещества.

Потери в эстуариях железа в основном обусловлены значительным градиентом величин pH и Eh. Экспериментальные исследования показали, что растворенное железо удаляется вместе с гуминовыми кислотами при солености около 5⁰/∞, а при 15⁰/∞ его потери составляют около 95% (Sholkovitz, 1976; 1978). Гордеев (1983) делает вывод о том, что удаление железа в эстуариях также как и гуминовых кислот происходит в основном за счет флокуляции коллоидов. Прямые определения органически связанного растворенного железа в водах зоны смешения реки Кубани с морской водой подтвердили такие выводы. Имеющийся фактический материал свидетельствует, что растворенное (коллоидное) железо в эстуариях активно переходит во взвешенное. Образующиеся при флокуляции аморфные железо-гуматные частицы соосаждаются вместе с алюминием и фосфором и захватывают при этом многие микроэлементы (Гордеев, 1983).

Относительно характера поведения марганца в эстуариях среди исследователей нет единого мнения. Вероятно, это связано с особым многообразием геохимических свойств, которые проявляет этот элемент в зоне смешения река-море. По данным Мура с сотрудниками марганец в эстуариях ведет себя консервативно (Moore et al., 1979). Значительно большая часть исследователей обнаружила потери марганца в эстуариях от 20 до 50% (Гордеев и др., 1983; Bewers, Veats, 1977; Duinker, Nolting, 1976; Morris et al., 1978; Windom et al., 1971).

Поведение в эстуариях редкоземельных элементов изучено очень слабо. Детально рассмотрена их геохимическая судьба в эстуариях лишь на примере реки Жиронда (Martin et al., 1976). Установлено, что адсорбция взвесью приводит к потерям около 50% растворенных редкоземельных элементов. Однако эта величина не может быть характеристикой среднего значения потерь редкоземельных элементов в эстуариях других рек. По мнению авторов, потери растворенных редкоземельных элементов в эстуариях не должны превышать 25%. Потери взвешенных редкоземельных элементов в эстуариях должны быть близки к потерям самого взвешенного вещества.

ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ АТМОСФЕРЫ НАД ОКЕАНОМ

Исследования специфики элементного состава поверхностного слоя морской воды актуальны в связи с тревожной тенденцией роста потока антропогенных веществ из атмосферы на поверхность океана. Влияние атмосферного переноса вещества на состав поверхности океана рассмотрено в работах (Delany et al., 1967; Prospero, 1969; Folger, 1970; Parkin et al., 1970; Ferguson et al., 1970; Chester, Jonson, 1971; Hoffman

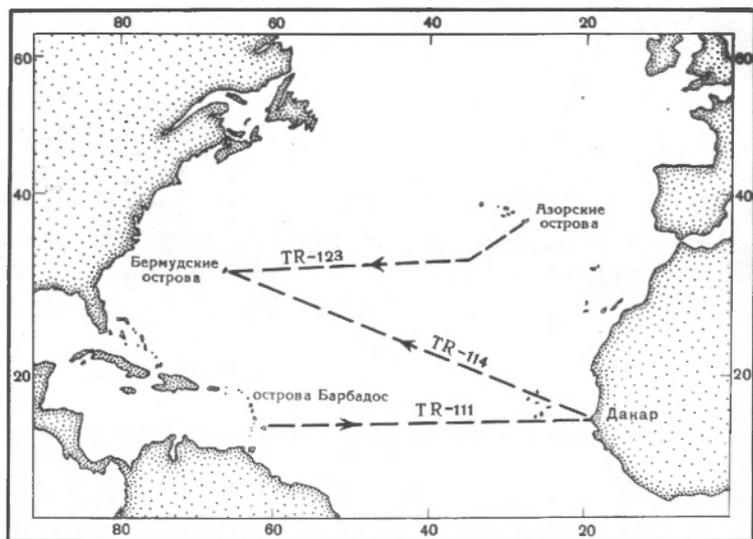


Рис. 25. Маршрут экспедиции в Атлантическом океане (по: Hoffman et al., 1974)

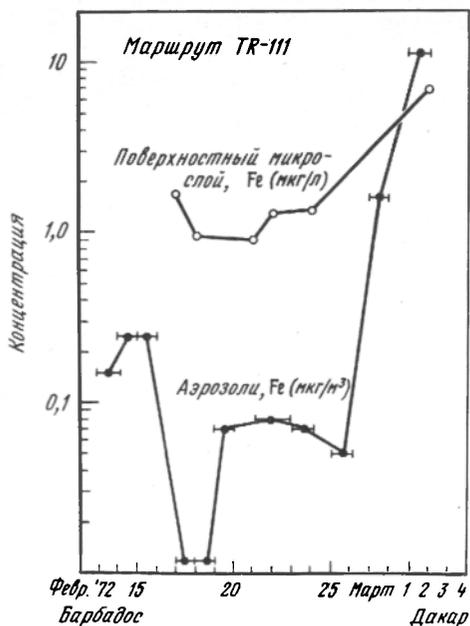
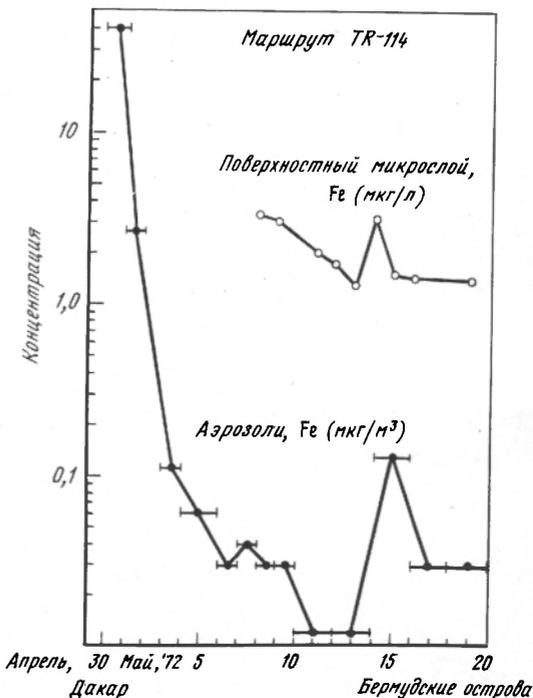


Рис. 26. Концентрация железа в морских аэрозолях и поверхностном микрослое океана (Барбадос-Дакар)

et al., 1972; Denay et al., 1973; Duce et al., 1972; Piotrovicz et al., 1972; Hoffman et al., 1974; и др.).

Хофман с соавторами (Hoffman et al., 1974) исследовали концентрацию железа, ванадия и марганца во взвеси, находящейся в пробах ПМС (100-300 мкм) и подповерхностной (~ 20 см) воде по маршруту Барбадос-Дакар, Дакар-Бермудские острова, Бермудские острова-Азорские острова (рис. 25). В 95% случаев поверхностный слой был обогащен взвешенным веществом по отношению к подповерхностной воде. Высокие концентрации железа во взвеси в образцах ПМС, собранных вблизи побережья Западной Африки связано с мощным потоком пыли, переносимой в океан из пустыни Сахара. Авторы, исходя из предположения, что основной вклад в содержание железа во взвеси ПМС океанской воды дает его поток из атмосферы подсчитали, что время существования (residence time) в поверхностном микрослое для железа составляет несколько секунд при силе ветра 5-10 м/сек. Однако в районах с обычными (низкими) концентрациями золотого вещества в атмосфере над океаном обогащение поверхностного слоя воды может происходить также за счет процессов флотации в самой океанской воде (Hoffman et al., 1974). Влияние содержания элементов в воздушной взвеси на состав по-

Рис. 27. Концентрация железа в морских аэрозолях и поверхностном микрослое океана (Дакар-Бермуды)



верхностного слоя океанской воды, на примере железа, отражено на рис. 26, 27, 28.

Принципиально важной является задача выявления роли различных источников вещества в атмосфере над океаном. Основными источниками элементов в атмосфере над океаном являются континентальная пыль, морские аэрозоли и антропогенные выбросы.

Менхаут с сотрудниками (Maenhaut et al., 1979) исследовали элементный состав атмосферы в регионах, максимально удаленных от антропогенных источников. Образцы атмосферных частиц собирали вблизи Южного полюса с декабря 1974 по февраль 1975 г. на фильтры и анализировали методом нейтронно-активационного анализа и атомной абсорбции. В образцах определили содержание 36 элементов и сопоставили с результатами прежних исследований (1970-1971 г.) в Антарктиде (табл. 28). Установлено, что 80-90% общей массы аэрозолей в районе Южного полюса составляют сульфаты, принесенные из верхней тропосферы или из нижней стратосферы. Найдено обогащение атмосферы следующими элементами: Zn, Cu, In, W, Sb, Pb, Au, As, Ag,

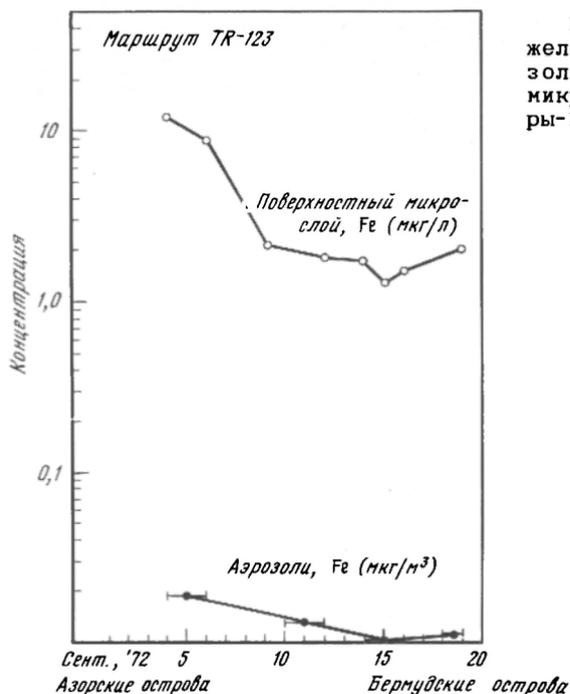
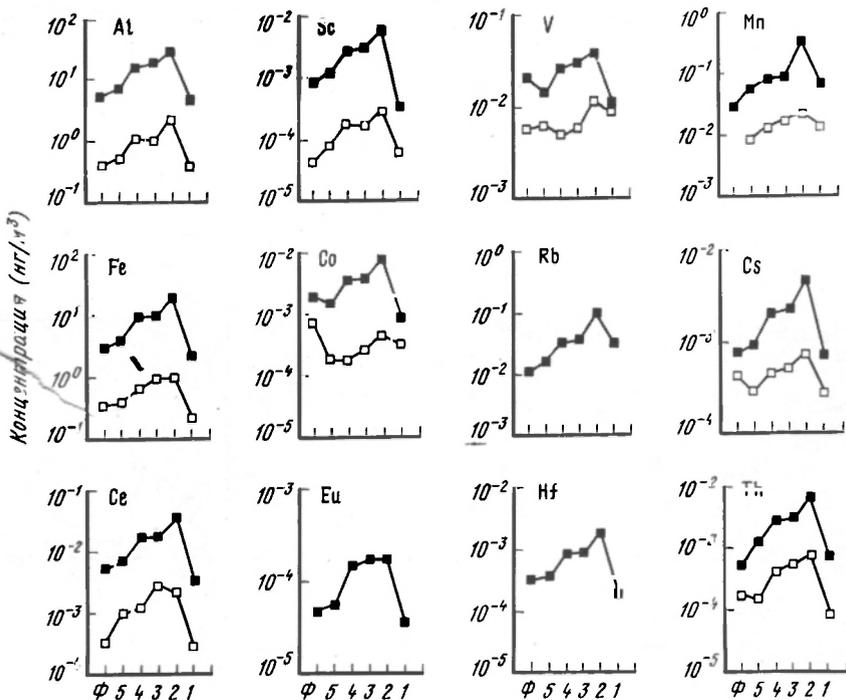


Рис. 28. Концентрация железа в морских аэрозолях и поверхностном микрослое океана (Азоры-Бермуды)

Cd, Se, Br и I. Эти элементы авторами обозначены как "летучие".

Дьюс с сотрудниками (Duce et al., 1973) исследовали содержание 29 элементов в атмосфере над Тихим океаном. Аэрозоли собирали высокопроизводительным пятикаскадным импактором на атолле Эневетак (11° с. ш., 162° в. д.). Авторы исследовали состав аэрозолей, собранных в сухой сезон (апрель-май) и в сезон дождей (июль-август). Результаты представлены на рис. 29, 30, 31.

Основными компонентами в аэрозолях являются Na, Mg, Cl, K, Ca и Br в том случае, когда преобладает морской источник вещества в атмосфере. Эти элементы имеют одинаковый характер распределения концентраций в различных размерных фракциях аэрозольных частиц. Атмосферный перенос алюмосиликатов в значительной мере влияет на содержание в аэрозолях Al, Sc, Mn, Fe, Co, Cs, Ba, Se, Eu, Hf, Ta и Th. Содержание этих элементов в атмосфере над океаном уменьшается в среднем на 90% от сухого сезона к сезону дождей, что происходит вследствие ослабления потоков пыли с материка. Поток пыли из Азии является главным поставщиком в атмосфере над атоллom Энев-



Каскады импактора φ 5 4 3 2 1 ■ 1
 Средний диаметр частиц <0,49 0,49 0,95 1,5 3,0 7,2 мкм □ 2

Рис. 29. Распределение концентраций элементов литосферного генезиса в аэрозолях, собранных на атолле Еневетак в сухой сезон (1) и в сезон дождей (2)

так V, Cr, Rb и Cu. Однако когда этот поток ослабевает, океан становится преобладающим, мощным источником названных элементов в атмосфере. Особую группу составляют Zn, Se, Ag, Cd, Sb, I и Pb. Аэрозоли значительно обогащены этими элементами относительно их содержания и в морской воде и в континентальной пыли. Характерной особенностью этой группы является повышенное содержание указанных элементов в аэрозолях предельно малых размеров.

Средняя концентрация солей в атмосфере над океаном по оценкам некоторых авторов составляет величину порядка $10 \text{ мкг}/\text{м}^3$ (Tsunogai et al., 1972; Петренчук, 1979). При скоростях ветра до $8 \text{ м}/\text{с}$ концентрация аэрозолей может сохраняться приблизительно постоянной. Концентрация нерастворимых в воде частиц составляет обычно $0,4\text{--}14 \text{ мкг}/\text{м}^3$, а частицы морского генезиса имеют иной интервал концентраций — $3\text{--}9 \text{ мкг}/\text{м}^3$ (Prospero, 1979).

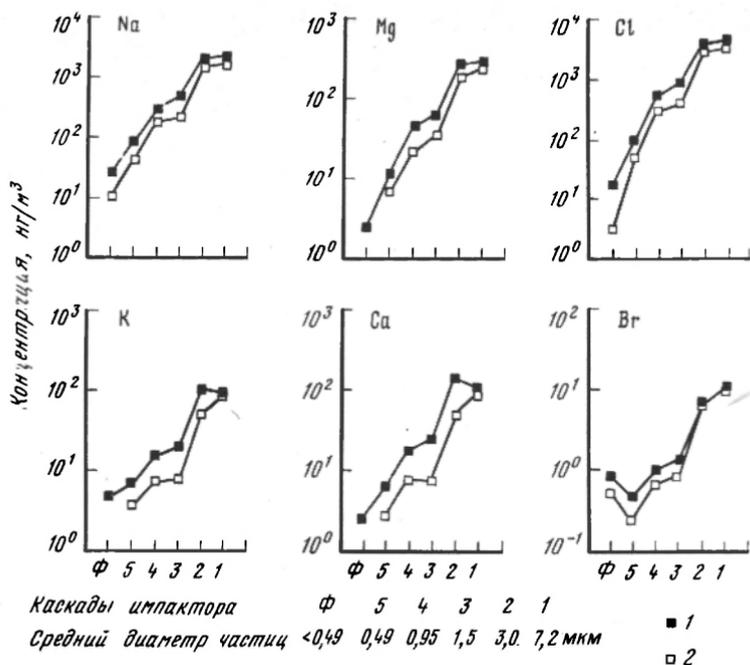


Рис. 30. Распределение концентраций элементов морского генезиса в аэрозолях, собранных на атолле Еневетак в сухой сезон (1) и в сезон дождей (2)

Принимая среднюю скорость поступления аэрозольных частиц на поверхность океана 0,8 м/с (Сенилов, 1978), был рассчитан общий поток вещества в океан из атмосферы за счет сухого осаждения, который составил около 3 г/м² в год или 10⁹ т/год (Безбородов, Еремеев, 1984). Аналогичный расчет для отдельных компонентов основного солевого состава морской воды дал следующие результаты (в г/м² в год): Na — 0,6; Ca — 0,04; K — 0,03; Mg — 0,12; Cl — 1,1; SO₄ — 0,4. Таким образом, на всю водную поверхность океана выпадает в среднем приблизительно 2·10⁸ т/год Na; 1·10⁷ т/год K; 2·10⁷ т/год Ca; 4·10⁷ т/год Mg; 4·10⁸ т/год Cl и 1·10⁸ т/год SO₄. Поток кремния на поверхность океана за счет сухого осаждения около 3·10⁷ т/год, неорганического фосфора — 4·10⁵ т/год. Содержание C_{орг} в аэрозолях, собранных над Атлантическим океаном, меняется в пределах 0,02–4,5 мкг/м³ (11 проб) и в среднем равно 0,6 мкг/м³ (Simoneit, 1977). При средней скорости оседания аэрозолей 0,8 см/с поток C_{орг} на поверхность океана

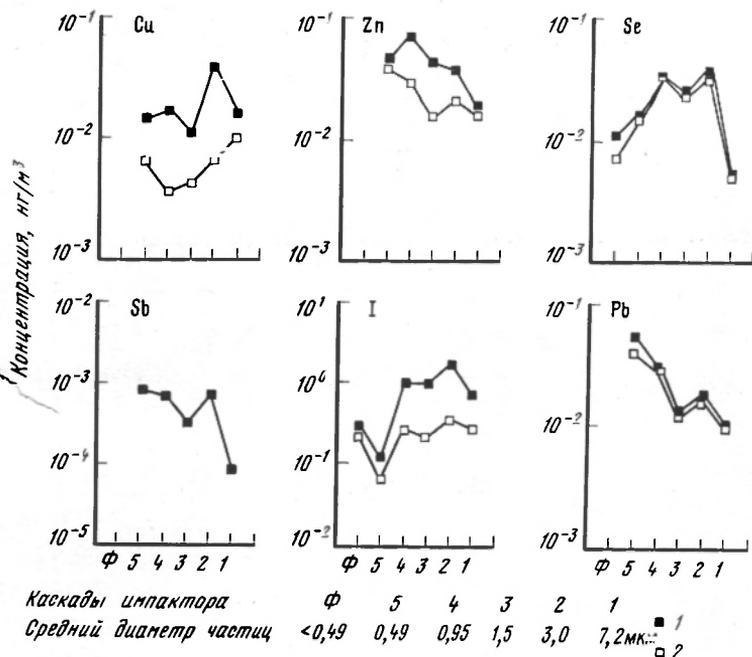


Рис. 31. Распределение концентраций элементов с аномальным обогащением в аэрозолях, собранных на атолле Еневетак в сухой сезон (1) и в сезон дождей (2)

составляет приблизительно $0,1 \text{ г/м}^2$ в год или в масштабах всего океана $4 \cdot 10^7 \text{ т/год}$. Содержание органического фосфора в атмосфере над океаном около $2 \cdot 10^{-3} \text{ мкг/м}^3$ (Graham et al., 1979), а его поток на поверхность океана — $2 \cdot 10^5 \text{ т/год}$.

Результаты исследования содержания микроэлементов в атмосфере над океаном приведены в таблице 29 (цит. по: Безбородов, Еремеев, 1984). Процентное содержание в аэрозолях, собранных в прибрежных районах, таких элементов, как Fe, Co, Ni, Mn, Cr и Ga значительно выше, чем в образцах, собранных в пелагических районах. Это указывает на то, что основной источник этих элементов в атмосфере — материал литосферы. Потоки элементов из атмосферы на поверхность океана, рассчитанные так же как и в случае компонентов основного солевого состава морской воды, представлены в табл. 29.

Исследования океана, как источника элементов в атмосфере, получили бурное развитие в начале 50-х годов, когда работами (Kientzler et al., 1954; Blanchard, Woodcock, 1957; Mason,

Содержание химических элементов в атмосфере над
Антарктидой (по: Maenhaut et al., 1979)

Элемент	Концентрация 10^{-12} г/м ³	
	1974-1975 гг	1970-1971 гг
1	2	3
S	49000±10000	-
Na	3300±1000	72000±3800
Cl	2600±600	10000
Br (W) / Br (N)	1370±60/2600±900	630±330/630±330
Al	820±380	570±170
Mg	720±430	1000±700
K	680±140	300±100
I (W) / I (N)	83±8/740±250	490±120/490±120
Fe	620±230	840±210
Ca	490±200	500±400
Se (W)	6, 2±1, 1	5, 6±1, 2
Ti	100±90	-
Cr	40	5, 3±3
Zn	33±20	30±11
Cu	29±17	36±19
As (W) / As (N)	7, 1±0, 3/31±9	-
Pb (W) / Pb (N)	27±10/76±40	-
Ba	16±10	-
Cd	18	-
Mn	13, 3±5, 5	10, 3±5, 5
Ce	4, 1	2, 3±1, 6
Rb	1, 9±0, 4	-
W	1, 5±0, 8	-
V	1, 3±0, 4	1, 5±0, 6
Sb	0, 84±0, 33	1, 7±0, 6
Co	0, 49±0, 15	0, 84±0, 27
La	0, 45±0, 15	0, 51±0, 37
Ag	3, 4±3, 6	-
Sc	0, 16±0, 08	0, 125±0, 048
Th	0, 14±0, 05	0, 059±0, 021
Cs	0, 1±0, 026	-

Т а б л и ц а 28 (окончание)

1	2	3
Sm	0,086±0,04	0,055±0,023
Ta	0,072±0,064	-
Hf	0,060±0,027	-
In	0,053±0,027	-
Au	0,039±0,027	-
Cu	0,020±0,007	0,017±0,004
Lu	0,0067±0,0018	-

П р и м е ч а н и е. Аэрозоли собраны на фильтры: W — ватман, N — нуклеопор.

1954; Knelman et al., 1954; и др.) было убедительно доказано, что основная часть солевых частиц в океанской атмосфере крупнее 1 мкм образуется при разрыве многочисленных воздушных пузырьков, всплывающих к поверхности океана. На рис. 32 схематически показано, как вследствие разрыва пузырьков образуется струя из 2-10 "реактивных" капель, вылетающих со дна пузырька (Kientzler et al., 1954). Эти относительно крупные капли, достигая высоты порядка 20 см, вскоре падают обратно, в то время как частицы значительно меньших размеров, образованные при разрыве верхней пленки пузыря, подхватываются воздушным потоком. Мейсон (Mason, 1954) подсчитал, что лопающийся пузырь образует 100-200 аэрозольных частичек. Исследования Кнельмана с соавторами (Knelman et al., 1954) показали, что разрушение пузырьков и выброс микробрызг сопровождается изменением соотношений элементов, переходящих из морской воды в атмосферу. Было установлено, что океан ежегодно поставляет в атмосферу 10^9 - 10^{10} т солей (Eriksson, 1959; Blanchard, 1963) в виде частичек радиусом менее 20 мкм. Эрикссон (Eriksson, 1959; 1969) установил, что приблизительно 90% солей, содержащихся в атмосфере над океаном, возвращается обратно на морскую поверхность с дождевой водой или за счет сухого осаждения. 10% от общего состава солей океанской атмосферы переносится на континенты и принимает участие в геохимическом цикле океан-атмосфера-континент-океан.

Содержание микроэлементов в аэрозолях над океаном
(по: Безбородов, Еремеев, 1984)

Район	Fe	Mn	Cu	Zn
<i>Тихий океан</i>				
Около берегов Японии	52000	1724	182	1576
44° ю. ш. - 25 с. ш. 76-178° з. д.	18500	143	320	1258
Пелагиаль	14800	124	470	3250
То же (нг/м ³)	108	0,6	3,8	13,3
0° ш. 180° д. (нг/м ³)	-	0,9	16	-
Гавайские о-ва (нг/м ³)	12	0,2	2,0	20
<i>Индийский океан</i>				
Северная часть	36000	360	230	540
То же	43000	1538	106	703
Южная часть	42000	645	245	555
Среднее по 20 пробам	30200	-	-	-
<i>Атлантический океан</i>				
Экваториальная часть	38000	720	180	230
Северо-восточная часть, прибрежные районы	73000	1935	312	868
У северо-западного побережья Африки	49000	1200	130	160
То же	58000	1813	79	338
Северная часть 30-60° с. ш. (нг/м ³)	97	2	8	7
То же, умеренные широты (нг/м ³)	178	7,86	12,2	-
Пелагиаль	42000	400	310	540
То же (нг/м ³)	240	2,3	1,8	3,1
У южного побережья Африки	60000	1460	188	477
Юго-восточная часть	56000	1008	171	449
Южное полушарие над океаном (нг/м ³)	7,01	0,24	2,05	-
Черное море, центр	9000	140	74	200
То же, прибрежная часть	22000	520	180	380
<i>Среднее без учета Черного моря для прибрежных районов всех океанов</i>	58400	1630	178	684

(н.10⁻⁴ %) и их потоки на поверхность океана

Co	Ni	Pb	Cr	V	Al	Ga	Ba	Sn
11	113	1110	216	558	-	253	558	37
-	47,7	430	71	-	17200	-	-	-
4,6	-	-	170	-	4830	49	490	-
0,007	-	-	0,73	-	36	0,38	4,7	-
-	1,5	4	0,8	0,5	-	-	-	2
1	1	3	1	0,16	6,7	-	-	-
40	105	170	-	-	-	-	-	-
22	68	209	98	106	7100	20	373	16
6	48	286	78	80	3100	19	653	17
12	119	-	143	49	33400	10	-	-
34	70	29	-	-	30300	-	-	-
11	271	1452	119	350	-	25	994	99
26	51	38	-	-	-	-	-	-
11	43	140	67	103	-	22	484	4
0,04	-	-	0,5	0,4	130	-	-	-
-	2,87	4,45	7,18	0,07	121	-	-	3,52
12	-	-	95	-	33000	-	180	-
0,07	-	-	0,54	-	186	-	1	-
11	118	695	185	199	-	25	592	24
7	97	269	50	124	-	18	231	14
-	0,35	1,01	0,23	0,07	12,0	-	-	0,27
10	83	110	-	-	-	-	-	-
18	230	250	-	-	-	-	-	-
14	119	687	147	303	-	77	657	41

Район	Fe	Mn	Cu	Zn
<i>Среднее</i>				
для пелагических районов	36300	620	250	611
То же (нг/м ³)	90	2,3	6,3	7,8
Потоки на поверхность океана				
Прибрежные районы				
($n \cdot 10^{-4}$ г/м ² ·год)	7600	212	23	89
То же ($n \cdot 10^5$ т/год)	226	7,4	0,8	3,1
Пелагические районы				
($n \cdot 10^{-4}$ г/м ² ·год)	944	16	6,7	16
То же ($n \cdot 10^5$ т/год)	293	5,0	2,1	5,0

Содержание солей в морской атмосфере в значительной мере зависит от метеорологических условий, например, от интенсивности промывания атмосферы метеорными осадками, от продолжительности сухого периода (отсутствие дождей), от скорости ветра и т. д. Зависимость содержания морских солей в атмосфере над океаном (S , мкг/м³) от скорости ветра (V , м/с) в некотором приближении можно определить с помощью уравнения:

$$\lg S = AV + B, \quad (4)$$

где коэффициенты A и B определяются экспериментально и находятся обычно в пределах A : 0,05-0,07; B : 0,42-0,61 (Петренчук, 1979). При скоростях ветра от 2 до 15 м/с концентрация Cl^- в атмосфере на высоте 5 м составляла 7-130 мкг/м³, а на высоте 15 м над уровнем моря — 3-34 мкг/м (Петренчук, 1979). При этом найдено, что концентрация хлоридов в прибрежных районах значительно выше, чем в открытых частях океана при тех же скоростях ветра. Например, концентрация хлоридов в районе Кацивели при скорости ветра 15 м/с составляла около 1450 мкг/м³, т. е. на порядок выше, чем концентрация хлоридов над океаном при такой же скорости ветра. Однако в глобальном масштабе поверхность океана как источник солей в атмосфере значительно превосходит по мощности поставку солей в береговых частях морей и океанов. Основным механизмом поставки морских солей в атмосферу является их выброс с аэрозолями при взрыве микропузырьков на поверхности морской воды. Этот процесс сопровождается изменением в аэрозолях элементного

Т а б л и ц а 29 (окончание)

Co	Ni	Pb	Cr	V	Al	Ga	Ba	Sn
19	72	232	94	120	18400	26	385	16
0,04	1,4	3,0	1,3	0,25	80	0,38	268	1,8
1,8	15,5	89,3	19,1	39,4	-	10,0	85,4	5,3
0,06	0,54	3,1	0,67	1,4	-	0,35	3,0	0,18
0,5	1,9	6,0	2,4	2,7	478	0,7	17	1,1
0,18	0,63	1,9	0,72	0,81	149	0,22	5,3	0,36

состава океанской воды, из которой они образованы (Chesselet et al., 1972; Hoffman, Duce, 1972; Moyers, Duce, 1972; Piotrowicz et al., 1979; Tsunogai et al., 1972; Wilkness, Bresnan, 1972; Korzh, 1974, 1984).

Предположение о возможности фракционирования морских солей, переходящих в атмосферу, высказывалось еще до того, как оно было обнаружено в действительности. Так, Эрикссон полагал, что органические пленки, которые находятся на поверхности моря, могут изменять ее ионный состав, что может влиять на солевой состав морских брызг (Eriksson, 1952). Однако непосредственных наблюдений этого эффекта тогда еще не было. Уилсон (Wilson, 1959) полагал, что сильное уменьшение отношения Na/K в снегах Новой Зеландии происходит вследствие испарения с поверхности океана, обогащенной калием и соединениями азота. Сугавара с сотрудниками (Sugawara et al., 1949) считали, что соли из океана в атмосферу переходят с брызгами без изменения соотношений, однако вымываются они селективно. Наиболее гигроскопичные вымываются в первую очередь, менее гигроскопичные соли, например CaSO_4 , вымываются медленнее, что может привести к изменению соотношения морских солей в атмосфере. Ряд экспериментов показал, что фракционирование элементного состава происходит при переносе солей из морской воды в атмосферу при влажности 100%, когда микробрызги не усыхают и, следовательно, не происходит селективного вымывания (Komabayasi, 1964). Другие исследователи предполагали, что эффект разрушения пузырьков на поверхности

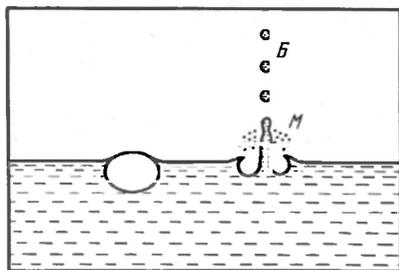


Рис. 32. Схема образования аэрозолей из лопающихся воздушных пузырьков на поверхности морской воды

является единственной причиной метаморфизации морских солей (Bloch, Lueske, 1968). Последующие экспериментальные работы подтвердили это предположение (Бруевич, Корж, 1969; Bloch, Lueske, 1972). С целью выявления закономерностей фракционирования элементов в процессе их выноса из океана в атмосферу были проведены модельные лабораторные исследования (Komabayasi, 1962; 1964; Бруевич, Корж, 1969; Seto, Duce, 1972; Bloch, Lueske, 1972; Корж, 1982).

Одно из первых предположений о возможной причине фракционирования элементов в процессе их выноса из океана в атмосферу — участие в процессе органического вещества, элементоорганических соединений, живых организмов. Многочисленными исследованиями установлена зависимость содержания бактерий различного типа от направления ветра в прибрежных районах (Zobell, Mathews, 1936). Лабораторные исследования подтвердили концентрирование бактерий в морской пене (Carlucci, Williams, 1956; Wallace et al., 1972). Установлено (Wallace, Duce, 1975), что 30-59% органического взвешенного вещества в заливе Наррагансетт поднимается в поверхностный слой за счет флотации на всплывающих пузырьках воздуха. Взрывающиеся на поверхности пузырьки выбрасывают в воздух микробрызги, обогащенные бактериями и органическим веществом. фактор обогащения аэрозолей бактериями по отношению к их содержанию в подповерхностной воде, достигает четырех порядков (Blanchard, Syzdek, 1970, 1972). Эффективность выноса бактерий с морской поверхности в атмосферу при взрыве пузырька зависит от его размеров и глубины всплывания и находится в пределах 14-85%.

Сложность разделения органического вещества в аэрозолях на различные классы делает эти исследования очень трудоемкими. Лорд с соавторами (Lorde et al., 1960) определили в атмосфере над Тихим океаном в среднем $1,6 \text{ мкг/м}^3$ органических веществ, растворимых в бензоле. Соотношение концентрации органического вещества, растворимого в бензоле, к концентрации солей в этих атмосферных частицах составляло в

среднем 0,3, что на три порядка выше такого соотношения в океанской воде. Бланшар установил, что в аэрозолях, собранных в районе Гавайских островов, соотношение концентраций поверхностноактивных органических веществ к концентрации морской соли составляло 0,3-0,7 (Blanchard, 1969). Бергер и Гаррет (Barger, Garrett, 1970) определили содержание липидов в аэрозолях, собранных на берегу о-ва Оаху (Гавайские острова) — 0,7-6,3 мкг/м³. Отношение концентраций липиды/морская соль в этих аэрозолях находилось в пределах 0,07-0,14.

Хоффман и Дьюс (Hoffman, Duce, 1974) определяли общий органический углерод в аэрозолях, собранных на побережье Бермудских островов. Собранные на стеклянные фильтры аэрозоли окисляли по методу Менцеля и Ваккаро (Menzel, Vaccaro, 1964). Концентрация $C_{\text{орг}}$ находилась в пределах 0,15 — 0,47, а отношение $C_{\text{орг}}/\text{морская соль}$ — 0,01-0,2. Это отношение в 300-6000 раз выше, чем в океанской воде. Баркер и Цейтлин (Barker, Zeitlin, 1972) установили, что относительные концентрации $C_{\text{орг}}$ возрастают с уменьшением размеров аэрозолей. Это указывает на то, что мелкие аэрозоли, имеющие большее время пребывания в атмосфере, более обогащены органическим веществом по сравнению с аэрозолями крупных размеров. Дьюс и Хоффман (Duce, Hoffman, 1976) полагают, что основная часть органического вещества в аэрозолях, собранных в океане и на отдаленных от суши островах, имеет морской генезис. Если принять, что среднее отношение концентраций $C_{\text{орг}}/\text{морская соль}$, полученное для атмосферы в районе Бермудских островов, — 0,05 (Hoffman, Duce, 1974) соответствует среднему отношению для атмосферы над всем океаном, то получим общую оценку выноса органического вещества в атмосферу — $5 \cdot 10^7 - 5 \cdot 10^8$ т/год. Это 0,25-2,5% от общей ежегодной продукции органического вещества в океане, которая равна $2 \cdot 10^{10}$ т/год (Ryther, 1969). Атмосферная поставка углеводов континентальной растительностью оценивается величиной $4,4 \cdot 10^8$ т/год, т.е. того же порядка, что и вынос с поверхности океана.

Имеются лабораторные исследования выноса органического вещества из океана в атмосферу. Бездек и Карлуччи (Bezdek, Carlucci, 1974) изучали выброс мономолекулярной пленки с поверхности воды при взрыве воздушных пузырей. Они установили, что стеариновая кислота, помеченная ¹⁴C, переходит в атмосферу преимущественно с мелкими аэрозолями. Эксперименты

с фильтрованной и нефилтрованной морской водой позволили сделать вывод о том, что обогащение аэрозолей органическим веществом происходит в основном за счет коллоидного и растворенного $C_{орг}$ (Duce, Hoffman, 1976).

Одним из наиболее спорных вопросов в химическом обмене океана с атмосферой является фракционирование (или отсутствие его) элементов основного солевого состава морской воды, таких как Mg, Ca, K, Sr. В самых первых работах было установлено повышение относительного содержания этих элементов в аэрозолях по сравнению с морской водой (Sugawara et al., 1949; Koyama, Sugawara, 1953; Oddie, 1960; Komabayasi, 1962, 1964). Сугавара (Sugawara, 1961) подробно изучал состав аэрозолей, собранных в Тихом океане на о-ве Айс-Бей. Коэффициенты обогащения, рассчитанные по формуле

$$K_x = \frac{(X/Na)_{атм}}{(X/Na)_{мор.вода}} - 1, \quad (5)$$

для Mg, Ca и Sr в среднем равны соответственно 0,075; 0,070 и 1,72. Последующие работы (Бруевич, Корж, 1969; Chesselet et al., 1972; Hoffman, Duce, 1972; Tsunogai et al., 1972; Wilkniss, Bressan, 1972; Wada, Kokubu, 1973; Buat-Menard et al., 1974; Hoffman et al., 1974; Корж, 1986) подтвердили малые величины обогащения океанской атмосферы компонентами основного солевого состава морской воды. Винклером установлено, что отношение концентраций Cl:K:Ca в атмосфере над Атлантическим океаном заметно отличается от такого отношения в морской воде в аэрозолях радиусом <0,2 мкм (Winkler, 1975). Он полагал, что обогащение океанской атмосферы калием и кальцием возможно не только за счет материковой пыли, но и вследствие фракционного выноса из морской воды.

В процессе переноса солей из океана в атмосферу происходит обогащение аэрозолей фосфором в значительно большей мере, чем это наблюдается для Mg, Ca и K (Baylor et al., 1962; Sutscliffe et al., 1963; Бруевич, Кулик, 1967; MacIntyre, Winchester, 1969). Атмосферный перенос фосфора на континенты и его роль в биологических процессах на суше пока слабо изучены. Аллен с сотрудниками (Allen et al., 1967) полагают, что перенос фосфора из океана через атмосферу на

континент является существенным фактором обеспечения этим элементом растительности суши. Они обнаружили на побережье Антарктиды, что обогащение дождевой воды фосфат-ионом по отношению к натрию достигало значения 170. Грехем с соавторами (Graham et al., 1979) для исследования выноса фосфора из моря в атмосферу использовали установку BIMS (см. рис. 17). Собранные на фильтры морские аэрозоли были обогащены фосфором. Коэффициент обогащения фосфора по отношению к натрию в аэрозолях менялся в пределах 1-170. При этом наблюдалась определенная тенденция роста коэффициента обогащения с уменьшением концентрации фосфора в подповерхностной воде. Концентрация в океане фосфора, связанного с органическим веществом, приблизительно в два раза меньше, чем неорганического, однако обогащение аэрозолей происходит главным образом за счет выноса из океана $P_{орг}$. Коэффициент обогащения аэрозолей фосфорорганическими соединениями в экспериментах на установке BIMS находился в интервале 100+200. Авторы предполагают, что основную роль в выносе фосфора из океана в атмосферу играют поверхностно-активные фосфор-органические соединения. По нашей оценке, интенсивность потока фосфора в системе океан-атмосфера континент-океан составляет около $3 \cdot 10^4$ т/год (Корж, 1987а, б).

Вопрос о выносе соединений азота из океана в атмосферу изучен слабо. Исследования проведенные в Новой Зеландии выявили важность и перспективность таких работ (Wilson, 1959). В снеге, собранном Уилсоном на расстоянии 20-160 км от берега моря на высотах 1600-2600 м над уровнем моря, исследовалось содержание органических соединений азота. Концентрация $N_{орг}$ в этих образцах изменялась в пределах 20-200 мг/л. В дождевых осадках, собранных на побережье, концентрация азот-органических соединений составляла 200 мг/л, в то время как в морской воде у берегов Новой Зеландии содержание $N_{орг}$ равно 8 мкг/л. Таким образом, содержание органического азота в снеговой и дождевой воде на 4-6 порядков превышало его содержание в морской воде. Высокое содержание органического азота в дождевой воде, особенно на берегу Новой Зеландии, подтвердил Дин (Dean, 1963), обнаруживший 170 мг $N_{орг}$ /л. В дождевой воде над океаном, вблизи Самоа Уильямс (Williams, 1967) обнаружил 25 мг/л $N_{орг}$. В результате исследования поверхностного слоя воды вдоль берегов Перу

и Калифорнии он обнаружил в ТПС толщиной 150 мкм 100-500 мкг/л растворенного и взвешенного органического азота. Это в 1,5-50 раз выше, чем на глубине 10-30 м. Простой расчет показывает, что при обнаруженных Уильямсом концентрациях в поверхностных водах микрослой толщиной около 1 мкм может содержать до 1 г/л $N_{\text{орг}}$. Так как аэрозольные частицы формируются из верхнего слоя морской воды толщиной ≤ 1 мкм, становится очевидным, что морская вода может быть реальным источником, обеспечивающим высокое содержание соединений азота в дождевой воде и снеговых водах. Показана возможность обогащения микробрызг морской воды ионами аммония (Bloch, Lueske, 1970). Однако результаты натуральных исследований позволяют сделать вывод о том, что основным источником NH_4^+ и NH_3 в атмосфере является континент (Junge, 1957; Menzel, Spaeth, 1962; Williams, 1967; Tsunogai, 1971; Корж, 1976). Длительные наблюдения (февраль 1978-май 1980) за содержанием в воздухе NH_3 проводились у берегов Австралии (Auers, Gras, 1983). Исследования показали, что содержание аммиака в воздухе над континентом равно 0,3-2,3 мкг/м³, в среднем 1 мкг/м³, в то время как в атмосфере над океаном содержание аммиака 0,01-0,1 мкг/м³, в среднем 0,06 мкг/м³. Следовательно, континент является более мощным источником аммиака, чем поверхность океана. По нашим оценкам, интенсивность потока всех форм азота в цикле океан-атмосфера-континент-океан составляет $9 \cdot 10^4$ т/год (Корж, 1987а).

Современный уровень знаний позволил подсчитать, что в атмосферу бор поступает в газообразной форме и в виде аэрозолей, соответственно $(2,5-5) \cdot 10^6$ т/год и $(3-9) \cdot 10^5$ т/год (Fogg, Duce, 1985). При этом из океана поступает $\sim (0,04-3) \cdot 10^6$ т/год, а с вулканическими выбросами $\sim 2 \cdot 10^6$ т/год. Если принять, что на континенты поступает около 10% элементов, вынесенных с поверхности океана (Eriksson, 1959; 1960), то в цикле океан-атмосфера-континент-океан ежегодно участвует не более $3 \cdot 10^5$ т В. Нашими работами (Бруевич, Корж, 1971; Корж, 1971) было установлено, что вынос солей из океана в атмосферу сопровождается увеличением отношения В/Сl в 11 раз. Исходя из этих результатов сделана оценка интенсивности потока бора в системе океан-атмосфера-континент-океан, которая равна $4,4 \cdot 10^5$ т/год (Корж, 1987а).

Многочисленные исследования содержания хлора в дождевых водах и в аэрозолях, собранных над центральными районами океанов выявили отсутствие его фракционирования по отношению к натрию. В этих объектах отношение концентраций Cl/Na практически не отличается от наблюдаемого для океанской воды (Бруевич, Корж, 1969; Wilkniss, Bressan, 1972; Chesselet et al., 1972; Peirson et al., 1974; Wada, Kokubu, 1973). В морской атмосфере обнаружены значительные концентрации хлора в газообразной форме, которые могут достигать 50% от общего его содержания в воздухе (Junge, 1957; Duce et al., 1965; Berg, Winchester, 1977). Такое накопление газообразных соединений хлора происходит вследствие относительно большого времени их пребывания в атмосфере, которое приблизительно в 6 раз превышает время пребывания морских аэрозолей (Duce, Hoffman, 1976). По нашей оценке, интенсивность миграции хлора в системе океан-атмосфера-континент-океан составляет $2 \cdot 10^8$ т/год (Корж, 1987а).

Бром более интенсивно, чем хлор переходит с поверхности аэрозолей в газовую фазу. Концентрация газообразного брома в атмосфере на Гавайях около 50 нг/м^3 , что в 4-10 раз выше концентрации брома в аэрозолях. Мартенс на побережье Пуэрто Рико исследовал фракционирование брома в аэрозолях по отношению к натрию. В частицах размером ≥ 1 мкм отношение Br/Na было на 10-15% меньше, чем в океанской воде. Однако для частиц размером 0,5-1 мкм обогащение Br по отношению к Na достигало величины от 2 до 11 (Martens, 1973). По нашей оценке, интенсивность миграции брома в системе океан-атмосфера-континент-океан составляет $5 \cdot 10^6$ т/год (Корж, 1987а).

Исследования содержания иода в атмосфере над океаном выявили его летучесть и атмофильность. Коэффициент обогащения морских аэрозолей иодом меняется от десятков до тысяч (Komabayasi, 1962; Miyake, Tsunogai, 1963; Dean, 1963; Duce et al., 1965; Moytrs, Duce, 1972; Martens, 1973; Бруевич, Егорова, 1973). Исследования аэрозолей, собранных на Гавайских островах с вышки на высоте 20 м над уровнем моря, показали, что основная масса иода связана с частицами радиусом 0,5-1 мкм, в то время как основная масса хлора — с частицами с радиусом 1-5 мкм при влажности 90%. Систематические исследования содержания иода в атмосферных осадках на побережье Черного моря проводили Бруевич и Егорова (1973). Соде-

ржание иода в атмосферной влаге в районе Геленджика изменялось в пределах 0,4-20 мкг/г. При сильных морских ветрах среднее содержание иода 5,7 мкг/л, при слабых и умеренных около 4 мкг/л, а при ветре с материка — 3,1 мкг/л. Эти данные приводят к выводу о том, что высокое содержание иода в атмосфере и дождевых водах обусловлено его интенсивным выносом из океанской и морской воды. Мойерс и Дьюс (Moyers, Duce, 1972) обнаружили, что в атмосфере над океаном основная масса иода находится в газообразной форме и только 20-30% — в частицах аэрозолей. Концентрация газообразного иода в атмосфере над Гавайскими островами находится в пределах 5-20 нг/м³ (Duce et al., 1965; Moyers, Duce, 1972). Ловелок с соавторами (Lovelock et al., 1973) обнаружили метилиодид в атмосфере над северной Атлантикой. Концентрация CH₃I в среднем составляла 7 нг/м³. Оценка интенсивности потока иода в системе океан-атмосфера-континент-океан, сделанная нами (Корж, 1987а), составляет $4 \cdot 10^4$ т/год.

Относительно содержания фтора в атмосфере над океаном имеется очень мало сведений. В дождевой воде, собранной над континентом, Карпентер (Karpenter, 1969) нашел увеличение отношения F/Cl по сравнению с морской водой в 10-1000 раз. В дождевой воде над океаном это отношение концентраций по сравнению с океанской водой не превышало 70% (Wilkniss, Bressan, 1971, 1972). На побережье США эти авторы обнаружили, что коэффициент обогащения фтора в дождевой воде изменялся в пределах 2-25. Вада и Кокубу (Wada, Kokubu, 1973) в дождевой воде, собранной в западной части Тихого океана, нашли превышение отношения F/Cl по сравнению с морской водой в 2-25 раз. Беверс и Хайсом (Bewers, Haysom, 1974) предполагают, что континент является менее мощным источником фтора, содержащегося в атмосфере, чем океан. По их мнению, поступление фтора из океана в атмосферу происходит за счет обмена газообразными соединениями, такими, например, как HF. Уилкнис и Брессан (Wilkniss, Bressan, 1972) лабораторными исследованиями подтвердили возможность потока газообразной формы фтора из морской воды в воздух. Поток фтора в системе океан-атмосфера-континент-океан, по нашей оценке равен $2 \cdot 10^5$ т/год (Корж, 1987а).

В отличие от макрокомпонентов солевого состава морской воды (Cl, Na, K, S, Mg, Ca, Sr) металлы, содержащиеся в оке-

ане в микроконцентрациях, как правило, обнаруживают значительно большую изменчивость относительного содержания в морской атмосфере. Все возрастающее техногенное воздействие на химический состав атмосферы и гидросферы делает изучение содержания микроэлементов в окружающей среде особенно актуальным. Особенность изучения содержания тяжелых металлов (составляющих основную часть микроэлементов) в морской атмосфере состоит в сильном влиянии на ее состав континентальной золы взвеси. Сопоставление относительных концентраций тяжелых металлов в морской атмосфере с отношением металл/Na в океанской воде выявляет большие значения коэффициентов обогащения, находящиеся обычно в пределах 10^2 - 10^4 .

Для определения роли континентальной пыли в содержании микроэлемента в атмосфере над океаном используют коэффициент $E_{Al}(X)$.

$$E_{Al}(X) = (X/Al)_{атм} / (X/Al)_{лит} \quad (6)$$

где X/Al — отношение концентраций элемента X и Al.

Коэффициенты обогащения $E_{Al}(X)$ в аэрозолях и океанской взвеси, собранных на фильтры в различных районах северной Атлантики, представлены в таблице 30 (Buat-Menart, Chessellet, 1979).

Как видно из данных, представленных в таблице, источник некоторых металлов в атмосфере над океаном — разрушенные породы континентов. К таким элементам относятся Sc, Al, Fe, Th, Mn, Ce, Co и, вероятно, Cr. Конечно, величина отношения содержания элементов в литосфере может быть использована лишь в первом (грубом) приближении для определения роли континента в формировании химического состава морских аэрозолей. Так, отклонение величины $E_{Al}(X)$ на порядок в некоторых случаях может все же соответствовать литосферному генезису элемента в атмосфере (Duce et al., 1975). Некоторые элементы имеют высокое обогащение относительно алюминия и натрия. К ним относятся Zn, Cu, Cd, Hg, Sb, As, Pb и Se. Цоллер с сотрудниками (Zoller et al., 1974) высказали предположение, что высокое содержание этих элементов в атмосфере обусловлено летучестью их соединений. Существует мнение, что значительный вклад в атмосферный бюджет летучих элементов

Средние концентрации микроэлементов в атмосферной и водной взвеси в районе северной Атлантики, факторы обогащения и коэффициенты корреляции относительно алюминия

Атомный номер, элемент	Атмосфера				Океан	
	Кол-во изученных образцов	Концентрация, нг/м ³	Фактор обогащения E _{Al}	Коэффициент корреляции относительно Al	Кол-во изученных образцов	Концентрация, нг/л
13 Al	58	160	-	-	35	110
21 Sc	58	0,035	0,8	0,99	35	0,02
23 V	53	0,54	2,0	0,93	35	0,39
24 Cr	53	0,43	2,4	0,98	35	2,6
25 Mn	53	2,2	1,1	0,99	35	4,8
26 Fe	58	100	0,9	0,99	35	200
27 Co	58	0,083	1,6	0,99	35	0,23
28 Ni	53	0,64	4,0	0,18	35	2,0
29 Cu	53	0,79	7,0	0,30	35	3,0
30 Zn	40	4,3	28	0,02	35	15
34 Se	58	0,43	4020	0,27	20	0,19
47 Ag	53	0,027	200	-0,07	35	0,14
51 Sb	40	0,11	250	0,07	35	0,16
79 Au	53	0,003	570	-0,13	35	0,02
80 Hg	58	0,065	450	-0,22	16	0,40
90 Th	58	0,032	1,7	0,99	35	0,016

дает сжигание топлива (Bertine, Goldberg, 1971; Natusch et al., 1974). Однако на основании изучения фактора обогащения атмосферы над северной Атлантикой и Южным полюсом летучими элементами был сделан вывод о том, что природные источники этих элементов, как правило, являются преобладающими (Duce et al., 1975). Вуд (Wood, 1974) обнаружил в морской воде летучие метилированные формы As, Hg и Se. Он полагал, что атмосфера также содержит эти металлорганические соединения.

Поскольку поверхностный микрослой морской воды обогащен тяжелыми металлами (Piotrovicz et al., 1972), вынос солей из океана в атмосферу должен сопровождаться обогащением морского воздуха этими элементами. Лабораторными экспериментами с использованием радиоактивных изотопов ⁶⁵Zn, ⁷⁵Se и ²²Na было

исследовано фракционирование этих элементов в процессе их выноса из морской воды в атмосферу (Van Grieken et al., 1974). При исходных соотношениях концентраций радиоактивных элементов, отличных от естественных соотношений в морской воде стабильных изотопов Zn, Se, и Na, были получены коэффициенты обогащения E_{Na} для цинка ≤ 10 , для селена ≤ 3 .

В процессе обмена тяжелыми металлами между морем и атмосферой, возможно, существенную роль играют процессы флотации органических и неорганических взвешенных частиц всплывающими пузырьками воздуха. Экспериментальные исследования этого процесса позволили установить, что во взвешенной форме содержится 30-50% органического вещества и около 50% Al, Mn, Fe, V, Cu, Zn, Ni, Pb, Cr, и Cd от их общего содержания в морской пене.

Представленные здесь результаты исследования интенсивности потока химических элементов в цикле океан-атмосфера-континент-океан позволяет количественно определить содержание в атмосфере каждого химического элемента океанского генезиса. Еще в 1934 г. В.И.Вернадский писал, что солевой состав атмосферы является такой же основной константой геохимии, как и состав океанской воды. Здесь речь идет об общем, глобальном солевом составе атмосферы. Его можно определить через соотношение между временем пребывания элементов в атмосфере и интенсивностью их поступления в атмосферу:

$$\tau_{\text{атм}} = A_{\text{атм}} / I, \quad (7)$$

где τ — время пребывания элемента в атмосфере, A — содержание элемента океанского генезиса в атмосфере, I — интенсивность поступления элемента из океана в атмосферу.

Поскольку на континент поступает около 10% общего количества вещества, переходящего из океана в атмосферу (Junge, 1963), остальные 90% солей выводятся из атмосферы путем сухого и мокрого осаждения над самим океаном, то для определения ежегодного выноса из океана в атмосферу каждого элемента необходимо величину его потока в цикле океан-атмосфера-континент-океан умножить на 10.

Вопрос о характере зависимости времени жизни атмосферных аэрозолей от их размеров изучен пока слабо. Величина $\tau_{\text{атм}}$ приводимая одним и тем же автором для одних и тех же разме-

Время пребывания в атмосфере аэрозолей различных размеров

Литературный источник	Время пребывания в атмосфере, дни			
	M=10 ⁻¹² г R=0,7 мкм	M=10 ⁻¹¹ г R=1,5 мкм	M=10 ⁻¹⁰ г R=4 мкм	M=10 ⁻⁹ г R=10 мкм
Toba, 1965, для 80% отн. влажности	86	17	2,9	0,32
Toba, 1965, для 91,5% отн. влажн.	59	11	2,1	0,23
Eriksson, 1957, установлено для осаджения аэрозолей	82	16	2,6	0,4
установлено для продукции	3,5	1,0	0,6	0,5
Junge, 1972	1,9	1,6	1,0	0,26

ров аэрозолей, изменяется на порядок в зависимости от способа расчета (табл. 31).

Более точно определено время жизни для интегральной величины всех размеров атмосферных аэрозолей. Величина находится в пределах 15-20 дней или 0,04-0,08 лет (Bharady et al., 1970). Приняв среднюю величину этого интервала за наиболее вероятное истинное время жизни аэрозолей ($\tau_{\text{аэроз}} = 0,06$ лет), рассчитаем по формуле (7) содержание элементов океанского генезиса во всей атмосфере. Результаты расчета представлены в табл. 32.

Следует отметить, что изучение характера распределения различных химических элементов по размерам атмосферных аэрозолей является очень важной задачей, которая еще далеко не решена. В последнее время систематические наблюдения за дисперсным и химическим составом атмосферных аэрозолей проводились в Тихом океане на атолле Эневетак. В результате было установлено, что элементы основного солевого состава морской воды (Cl, Na, Mg, K, Ca, Br) имеют среднемассовый радиус аэрозолей (Mass Median Radii) 3-4 мкм, в то время как Co, Fe, Mn, Cu, V, Se, Cs, Rb, Hf, Ta, Eu, Ce — 1±0,5 мкм, а Zn, Pb, Cd, Se, — 0,3-0,5 мкм. Следовательно, время жизни в атмосфере названных микроэлементов заметно больше, чем элементов основного солевого состава морской воды. По

**Содержание в атмосфере химических элементов
океанского генезиса**

Атомный номер, элемент	Содержание в атмосфере элементов океанского генезиса, т	Атомный номер, элемент	Содержание в атмосфере элементов океанского генезиса, т	Атомный номер, элемент	Содержание в атмосфере элементов океанского генезиса, т
3 Li	$2,4 \cdot 10^3$	28 Ni	$7,2 \cdot 10^1$	57 La	$2,8 \cdot 10^2$
4 Be	$1,5 \cdot 10^{-3}$	29 Cu	$2,6 \cdot 10^1$	58 Ce	$2,6 \cdot 10^0$
5 B	$2,6 \cdot 10^4$	30 Zn	$6,6 \cdot 10^1$	59 Pr	$1,0 \cdot 10^0$
6 C	$1,0 \cdot 10^5$	31 Ga	$7,8 \cdot 10^0$	60 Nd	$2,7 \cdot 10^0$
7 N	$5,2 \cdot 10^3$	32 Ge	$2,7 \cdot 10^0$	62 Sm	$6,6 \cdot 10^{-1}$
9 F	$1,2 \cdot 10^4$	33 As	$1,6 \cdot 10^2$	63 Eu	$3,1 \cdot 10^{-1}$
11 Na	$7,2 \cdot 10^6$	34 Se	$2,5 \cdot 10^1$	64 Gd	$1,2 \cdot 10^0$
12 Mg	$1,7 \cdot 10^6$	35 Br	$3,2 \cdot 10^5$	65 Tb	$3,2 \cdot 10^{-1}$
13 Al	$1,0 \cdot 10^2$	37 Rb	$3,6 \cdot 10^3$	66 Dy	$1,3 \cdot 10^0$
14 Si	$1,6 \cdot 10^4$	38 Sr	$7,2 \cdot 10^4$	67 Ho	$6,0 \cdot 10^{-1}$
15 P	$1,7 \cdot 10^3$	39 V	$6,6 \cdot 10^0$	68 Er	$1,0 \cdot 10^0$
16 S	$1,4 \cdot 10^6$	40 Zr	$1,3 \cdot 10^1$	69 Tm	$3,1 \cdot 10^{-1}$
17 Cl	$1,3 \cdot 10^7$	41 Nb	$3,1 \cdot 10^0$	70 Yb	$1,2 \cdot 10^0$
19 K	$1,3 \cdot 10^6$	42 Mo	$6,6 \cdot 10^2$	71 Lu	$3,8 \cdot 10^{-1}$
20 Ca	$1,4 \cdot 10^6$	47 Ag	$2,4 \cdot 10^0$	72 Hf	$5,2 \cdot 10^0$
21 Sc	$6,6 \cdot 10^{-1}$	48 Cd	$2,1 \cdot 10^1$	73 Ta	$2,5 \cdot 10^0$
22 Ti	$1,1 \cdot 10^2$	49 In	$2,5 \cdot 10^{-1}$	74 W	$3,4 \cdot 10^1$
23 V	$1,1 \cdot 10^2$	50 Sn	$6,6 \cdot 10^{-1}$	75 Re	$3,5 \cdot 10^0$
24 Cr	$4,3 \cdot 10^1$	51 Sb	$6,0 \cdot 10^1$	79 Au	$4,4 \cdot 10^0$
25 Mn	$7,8 \cdot 10^0$	53 I	$2,3 \cdot 10^3$	80 Hg	$1,4 \cdot 10^0$
26 Fe	$1,4 \cdot 10^1$	55 Cs	$6,6 \cdot 10^1$	81 Tl	$7,2 \cdot 10^0$
27 Co	$1,5 \cdot 10^0$	56 Ba	$7,2 \cdot 10^2$	82 Pb	$2,3 \cdot 10^0$
				92 U	$3,8 \cdot 10^2$
				$\Sigma A_{\text{аэроз}} = 2,65 \cdot 10^7$	

этой причине содержание в атмосфере микроэлементов морского генезиса, согласно уравнению (7), должно быть выше указанного в табл.32. Однако, большая определенность в этих оценках возможна лишь на основе более полного фактического материала по химическому и дисперсному составу аэрозолей над океаном (Корж, 1986а).

Важно указать и на то, что точность оценки интенсивности потока из океана в атмосферу и общего содержания в атмосфере химических элементов морского генезиса, относящихся к разным классификационным группам, различна. Это обусловлено неравномерностью распределения в океане элементов биогенной и литогенной групп.

Характерной особенностью распределения биогенных элементов в океане является значительное уменьшение их концентраций в поверхностном слое за счет участия в биохимических процессах. Остается мало изученным характер распределения концентраций в поверхностных водах океана и литогенных элементов. Поэтому для неконсервативных элементов точность оценки их содержания в атмосфере, полученных с помощью уравнения (7), может обеспечить лишь порядок величины. Более точное представление об интенсивности выноса из океана в атмосферу, содержания и генезисе в атмосфере элементов биогенной и литогенной групп можно получить, проводя регулярные глобальные исследования их содержания в поверхностном микрослое воды в сочетании с исследованием дисперсного и химического состава аэрозолей в атмосфере над океаном (Корж, 1986а).

Геохимия отдельных элементов достаточно подробно изучена в консервативной среде. Из фундаментальных работ по геохимии элементов в океанских осадках и железомарганцевых конкрециях следует отметить монографии И. И. Волкова (1984) и Г. Н. Батурина (1975, 1978, 1986). В сборнике статей (Геохимия ... 1980) представлены исследования геохимических свойств элементов-гидролизаторов в современном океанском осадочном процессе. Основное внимание при этом уделено взвешенным формам вещества и донным осадкам. Геохимия галогенов в морской и океанской иловой воде и донных осадках разного типа исследовали Шишкина, Гурский и др. (Шишкина и др., 1969; Шишкина, 1972; Гурский, 1981).

Геохимические исследования элементов, находящихся в самой океанской воде в растворенной форме с учетом процессов обмена веществом в барьерных зонах гидросферы до недавнего времени оставались в тени. Постановка и развитие таких работ связано с именем С. В. Бруевича (Бруевич, Кулик, 1967; Бруе-

вич, Корж, 1969; 1971; Бруевич, Егорова, 1973), который в своих последних работах особое внимание уделил геохимии бора и иода.

ГЕОХИМИЯ БОРА

История работ по геохимии бора в гидросфере и атмосфере сложилась весьма своеобразно, так как между качественным обнаружением бора в морской воде (Veath, 1854г) и точными количественными его определениями (Foote, 1932) прошел очень долгий срок. До 1932 года работы по атмосферной геохимии бора не проводились и только спустя 30 лет после работы Гаста и Томпсона (Gast, Tompson, 1959) появился большой интерес к вопросу о роли океана в атмосферной химии бора.

Наряду с абсолютным содержанием бора, характерным индексом его является бор-хлорное отношение (B/Cl), где под Cl обычно подразумевается не химический хлор, а хлорность. Величины бор-хлорного отношения в различных районах Мирового океана несколько колеблются в зависимости от влияния стока суши и испарения воды. Бор-хлорное отношение неоднократно использовалось и для идентификации водных масс, и для решения чисто гидрологических задач (Miyake, Sakurai, 1952).

Для открытых глубоководных районов мирового океана среднее бор-хлорное отношение близко к $2,4 \cdot 10^{-4}$, что отвечает среднему абсолютному содержанию 4,6 мг B/л океанской воды (Moberg, Harding, 1933). Для бессточных районов Земного шара отношение это обычно повышается, так для южной части Каспийского моря оно равно $6,6 \cdot 10^{-4}$. Сводка данных по содержанию бора и бор-хлорным коэффициентам дана в работе Виноградова (1967).

Бор в океанской воде находится в виде борной кислоты H_3BO_3 и $H_2BO_3^-$. Но не весь океанский бор находится в виде неорганических соединений. Часть его находится в виде полигидратного комплекса борной кислоты с органическим веществом.

Уже исследования Гаста и Томпсона (Gast, Tompson, 1958, 1959) показали значения оценки органически-связанного бора при определении минерально-связанного, т. е. определение минерального бора после окисления и полного разрушения органического комплекса. Детально этот вопрос был изучен и рас-

смотрен в статье Нокса и Худа (Noaks, Hood, 1961). При изучении комплексно-связанного бора авторы использовали идеи о связи бора в виде полигидратного органического комплекса. По определениям Нокса и Худа в Мексиканском заливе и Карибском море содержание органического бора в литре воды колеблется от нескольких тысячных до 0,03 мг.

В процессах изотопного обмена между океаном и атмосферой заметную роль играет обмен легким и тяжелым изотопами бора — ^{10}B и ^{11}B . При повышении температуры океанской воды в атмосферных осадках (тропические районы) увеличивается доля легкого изотопа. Вопросу об изотопном обмене бора посвящена статья Парвелла с сотрудниками (Parwell et al., 1956). Содержание изотопов бора было измерено в нескольких десятках минералов. Было отмечено, что бор в морской воде примерно на 2% тяжелее по сравнению с бором в минералах.

Экспериментальная работа Гаста и Томпсона (Gast, Tompson, 1959) показала, что в атмосферном воздухе, пропускавшемся над нагретой до 25°C океанской и дистиллированной (контроль) водой и растворами борной кислоты различной концентрации, количество борной кислоты, перешедшей в атмосферу зависит от ее концентрации и температуры. Концентрация бора в дожде или снеге является функцией температуры конденсации и температуры во время выпадения осадков. Данные Гаста и Томпсона указывают, что накопление бора в атмосферных осадках происходит за счет испарения борной кислоты в атмосферу, а не за счет брызг морской воды, аккумуляции пыли, испарения с растительности и пр.

Изучая обмен между океаном и атмосферой, необходимо знать общий бюджет бора в Мировом океане. Этому вопросу посвящена статья Гарриса (Harriss, 1969). Хотя для предполагаемых реакций в системе минералы-вода и их влияния на бюджет главных катионов и нет бесспорных доказательств, но, как пишет Гаррис, некоторые полевые и лабораторные эксперименты указывают на то, что бор связывается с тонким силикатным материалом во время переноса из пресных вод в морскую среду. Принимаются следующие обобщения: 1) бор адсорбируется глинами прямо пропорционально его концентрации; 2) морские глины богаче бором, чем пресноводные; 3) анализы глинистых осадочных пород дают в среднем от 50 до 110 миллионов долей бора, в то время как анализы 82 новообразованных илов показали,

что морские илы содержат на 30-45 миллионных долей больше бора, чем пресноводные.

Гаррис исходил из того, что при химическом выветривании часть бора силикатных структур освобождается и в растворенном виде переносится реками в море. Средняя концентрация бора в большинстве рек, дренирующих СССР, принимается Гаррисом по Г. С. Коновалову (1959) в 0,012 мг/л, что при годовом пресноводном стоке в $4 \cdot 10^4$ км³ дает общий взнос бора в море приблизительно $4,0 \cdot 10^5$ т/год. Вычисление общего прихода-расхода бора в океане по Гаррису приводит к заключению, что общее удаление бора из океана в донные осадки приблизительно равно поступлению растворенного бора с континентальным стоком, т. е. что весь или большая часть бора, приносимого реками, захватывается суспендированными осадками, поступающими в океан.

Бюджет бора в Мировом океане по Гаррису, т/год

Приход

С континентальным стоком в растворенном виде $4,0 \cdot 10^5$

Расход

В реакциях минералы-вода $3,3 \cdot 10^5$

Аутигенное силикатообразование $0,6 \cdot 10^5$

Отложение кремневого скелетного материала $0,3 \cdot 10^5$

Гаррис замечает при этом, что бор рассматривается при этом как важный компонент продуктов дегазации глубинных слоев Земли (мантии), но приведенный бюджет не включает приход бора за счет таких источников, как подводный вулканизм и не содержит доказательств того, что им можно пренебречь. В балансе бора в Мировом океане, рассчитанным Гаррисом, обращает на себя внимание постулированное им положение, что бор всего континентального стока, попадающего в океан в том или ином неорганическом виде, переходит в донные отложения. Это основная черта борного бюджета Гарриса. При этом автор упускает из вида, что общее количество бора речного стока складывается из двух величин: бора, мобилизуемого из продуктов эрозии, и бора, поступающего с атмосферными осадками. Это заставляет считать бюджет бора по Гаррису недостаточно убедительным. Расход бора в части, касающейся перехода в осадки, принципиально завышен.

Сводку данных по этому вопросу приводит Ливингстон (Livingston, 1963). В статье Коновалова (1959) собраны данные по содержанию бора в 25 реках СССР по семи морским бассейнам. Среднее содержание бора в реках СССР принято Ливингстоном равным 13 мкг/л. Он считает эту величину близкой к средней величине Мирового речного стока. Среднее содержание бора в реках Северной Америки и Норвегии равно 11,6 мкг/л.

Некоторые данные по содержанию бора в атмосферных осадках, собранных на побережье Флориды приводят Мартенс и Гаррис (Martens, Harris, 1976), над Европой — Морди (Mordy, 1957), а над Японией — Мута (Muto, 1956) (табл. 33).

Т а б л и ц а 33

Данные по содержанию бора в дождевых водах Японии
(по: Muto, 1956)

Характеристика атмосферных осадков	Серия наблюдений				Примечание
	I	II	III	IV	
Количество, мм	2,9	17,1	2,0	3,0	Оригинальные данные
Cl, мг/л	1,34	2,91	1,31	0,38	- "
HVO ₂ , мг/л	0,21	0,13	0,10	0,10	- "
B, мкг/л	52	32	25	25	Наш пересчет
$(B/Cl) \cdot 10^4$	390	110	190	660	- "

$(B/Cl) \cdot 10^4$ в океанской воде — 2,4					

Из других данных Мута следует, что бор в дождевых водах характеризуется гораздо более высоким бор-хлорным отношением, чем в океанской воде (Muto, 1956). Бор-хлорное отношение в дождевой воде над городом Кириу оказалось в 200 раз выше, чем в морской воде. Среднее содержание бора в водах японских рек было очень высокое: в р. Тоне — 0,38 мг/л, в р. Кириу — 0,23 мг/л и в р. Торасэ — 0,20 мг/л. Главными источниками бора во всех реках были дожди, горячие источники и горячие ключи.

Величины содержания бора в речных водах Японии, а также бор-хлорное отношение в них оказывается выше, чем по европейским данным, что связано с влиянием вулканизма и повышенной боросодержающей способностью водоисточников Японии.

Определения содержания бора в самой атмосфере проводились французскими исследователями Крик и Пуэн, изучавшими содержание бора в воздухе побережья департамента Жиронды (Creac'h, Point, 1966). Наибольшее количество бора найдено в атлантической воздушной массе, наименьшее — в воздушной массе континентального происхождения. В аэрозолях, образующихся вследствие испарения брызг, отношение В/СI такое же как и в морской воде. Только незначительная часть бора происходит из аэрозолей, основная же — вследствие испарения борной кислоты. Бор-хлорное отношение в атмосфере достигает стократного повышения по сравнению с морской водой. Содержание бора в атмосферном воздухе было в пределах 29,7+93,6 мг/м³. Эти данные неправдоподобно велики, что показано расчетом, проведенным Бруевичем и Коржом (1971). Рассмотрим минимальное содержание бора в 1 м³ воздуха по данным французских авторов. При содержании водяного пара, насыщающего воздух при 30^oС, в 30 г/м³, оно отвечает 1000 мг в /л воды. Такого содержания бора в атмосферных осадках никогда не находили и оно, видимо, является сильно преувеличенным.

Данные по содержанию бора в дождевых водах муссонов, дующих из Индийского океана на материк, сообщены Ханда (Handa, 1969). Наряду с величинами содержания других ионов Ханда сообщает о содержании бора в дождях с июля по сентябрь 1967 г. Оно колеблется от 2 до 65 мкг/л при колебаниях бор-хлорных отношений от $13 \cdot 10^{-4}$ до $1300 \cdot 10^{-4}$.

Наши собственные данные относятся к определению бора в дождевых водах, собранных над Атлантическим океаном в 1969-1970 годах и в атмосферной влаге в районе Голубой бухты, близ Геленджика, полученной конденсацией на охлажденной поверхности в октябре 1970 года. Бор в дождевых водах Атлантики собирали в полиэтиленовую тару; пробы пересылались на анализ в Москву и анализировались по методике Коренмана и Сидоренко (1965). Определение основано на реакции борной кислоты с красно-фиолетовым красителем в присутствии фторида аммония.

Данные по содержанию бора в атмосферных осадках, собранных над океаном, сведены в табл. 34.

Абсолютное содержание бора, как видим, колеблется в широких пределах (более чем в шесть раз), в то время как бор-хлорное отношение изменяется в значительно более узких пре-

Бор в атмосферных осадках, собранных над Атлантикой

Т а б л и ц а 35 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7	8
14. 10	СЗ	1,62	9,6	4	0,023	24	Конденсат
14. 10	СЗ	1,82	10,4	4	0,023	22	Конденсат
15. 10	СВ	1,82	6,6	6	0,022	33	Конденсат
16. 10	СВ	1,82	10	6	0,034	33	Конденсат
17. 10	СВ	1,62	5,7	6	0,021	37	Конденсат
18. 10	СВ	1,62	6,2	4	0,015	24	Конденсат
19. 10	ЮЗ	1,41	5,0	4	0,014	28	Конденсат
20. 10	ЮВ	1,41	7,5	4	0,021	28	Конденсат
21. 10	ЮВ	1,41	11,8	4	0,033	28	Конденсат
22. 10	ЮВ	1,41	11,8	4	0,033	28	Конденсат
23. 10	ВЮВ	2,02	14,3	6	0,043	30	Конденсат
25. 10	СВ	1,82	-	6	-	33	Дождевая вода
11. 11	ЮВ	3,84	-	10	-	26	Дождевая вода

Средняя величина отношения В/С1 в конденсатах:

при резко выраженных континентальных ветрах	33
при резко выраженных морских ветрах	29
в дождях в Голубой бухте (Геленджик)	26

П р и м е ч а н и е. Содержание С1 и В в воздухе рассчитывалось по содержанию в конденсате и абсолютной влажности.

Проведенные нами исследования сравнительного содержания бора в дождевых водах и во влаге, конденсирующейся на поверхностях холодильного агрегата представляют интерес, поскольку каждый метод дает возможность судить о содержании бора в атмосфере. Конденсационный метод обладает тем большим преимуществом, что сбор атмосферной влаги можно вести непрерывно; проба конденсата может быть получена независимо от того, идет дождь или нет. Известно, какие непреодолимые затруднения представляет состояние погоды при сборе дождевых осадков в морских экспедициях.

С геохимической точки зрения большой интерес представляет происхождение воздушных масс — континентальных или морских.

Поставка бора в атмосферу (по: Fogg, Duce, 1985)

Источники бора	Вынос в атмосферу (10^4 т/год)	
	в газообразной форме	в составе аэрозолей
Природные		
Океан	4-240	6-60
Растения	-	0,4
Выветривание литосферы	-	0,5
Вулканы	210	0,03
Лесные пожары	0,75	<0,75
Сумма	220-450	8-64
Антропогенные		
Уголь	12	1,2
Нефть	0,0002	-
Дерево	5	<5
Сельхоз деятельность	18	<18
Сумма	250-490	32-88
Общая сумма		300-600

(до 38 мкг/л) отмечалось в воздухе, принесенном с моря, минимальное (4 мкг/л) наблюдалось при ветрах с суши.

Содержание бора в конденсатах геленджикского района изменялось в пределах от 4 до 16 (при шторме до 32) мкг/л; содержание хлора — от 1,0 до 10,3 (при шторме до 24,0) мг/л. Бор-хлорные отношения и в конденсатах и в дождях колебались в сравнительно узких пределах — от $22 \cdot 10^{-4}$ до $50 \cdot 10^{-4}$ (при шторме $13 \cdot 10^{-4}$) и чаще всего имели значение около $30 \cdot 10^{-4}$.

Наибольшее количество бора в конденсате (32 мкг/л) было получено в пробе, отобранной при температуре воздуха $16,8^{\circ}\text{C}$ и относительной влажности воздуха 49%, что отвечает содержанию воды $7,1 \text{ г/м}^3$ воздуха. Это соответствует содержанию 0,277 мкг бора в 1 м^3 воздуха, что, по-видимому, близко к максимальному содержанию бора в атмосфере этого района. Как видно, это величины совершенно иного порядка, чем резко завышенные величины, приводимые в работе (Creac'h, Point, 1966).

Большая работа по исследованию выноса бора в атмосферу с континентов и морской поверхности проведена Фоггом и Дьюсом (Fogg, Duce, 1985). Результаты их расчетов приведены в табл. 36. Количественная оценка выноса бора в атмосферу с поверхности океана (Fogg, Duce, 1985) находится в пределах величин, различающихся на 1-2 порядка. Как видно, вопрос о количественной оценке интенсивности обмена бором между океаном и атмосферой еще далек от полного решения.

ГЕОХИМИЯ ИОДА

Основные сведения по геохимии иода изложены в работах Кларка (Clarke, 1924), Гольдшмидта (Goldschmidt, 1954), Вернадского (1983), Виноградова (1967), Райли и Скирроу (Riley, Skirrou, 1965). Классическую сводку по распределению иода в природе дал швейцарский химик Феленберг (Fellenberg, 1926). Из ранних работ по распределению иода в природе можно отметить также работы Стоклаза (Stoklass, 1927), Рейта (Reith, 1930; 1939) и Селиванова (1946).

Детально разработанный Рейтом (Reith, 1930) метод определения иода экстракцией иодидов спиртом с последующим окислением их иодата и микротитрованием, в значительной степени обеспечил успех дальнейших исследований по химии иода в гидросфере и литосфере (табл. 37).

Первые исследования содержания иода в морской воде были поведены Балларом в 1826 году. Они были затем продолжены Зонштадтом в 1872 г., Кетсторфегом в 1878 г., Готье в 1899 г. Несовершенство аналитических методов приводило к неверным, противоречивым результатам. Использование совершенных методов определения иода в морской воде в более поздних работах позволило получить надежные результаты.

Б. А. Скопинцев (1933) изучал содержание иода в Белом море. Было найдено, что: 1) концентрация иода в беломорской воде ниже, чем в водах северных морей; 2) отношение концентрации иода к солености не постоянно и в большинстве случаев выше, чем определено Рейтом; 3) содержание иода в глубинных слоях беломорской воды обычно больше, чем в поверхностных, отношение содержания иода к солености, наоборот, выше для поверхностных слоев; 4) распределение иода в воде Белого моря

**Средние концентрации иода и его содержание в
различных сферах Земли**

Объект исследования	Иод	I/Cl
Океанские воды		
Растворенная форма		
Средняя концентрация (мкг/л)	50	$2,5 \cdot 10^{-6}$
Абсолютное содержание в океане (т)	$6,85 \cdot 10^{10}$	
Время пребывания в океанской воде (г)	$4 \cdot 10^5$	
Взвешенная форма		
Средняя концентрация (мкг/л)	0,003	
Средняя концентрация на сухое вещество взвеси ($10^{-4}\%$)	150	
Абсолютное содержание во взвеси (т)	$4,11 \cdot 10^6$	
Речные воды		
Средняя концентрация (мкг/л)	2-70	$10^{-4} - 10^{-2}$
Осадочные породы континентов		
Средняя концентрация (%)	$1 \cdot 10^{-4}$	
Подземные воды		
Средняя концентрация (мг/л)	18	
Дождевые воды		
Средняя концентрация (мкг/л)	1,4	$3 \cdot 10^{-4}$

характеризуется уменьшением концентраций от Мурманского побережья к Онежскому заливу, где он достигает минимума, эта величина сильно возрастает к горлу Белого моря; 5) установленная закономерность находится в соответствии с распределением основных течений в Белом море, а также с содержанием иода в беломорских водорослях. В прибрежных водах и поверхностных слоях морской и океанской воды концентрации иода меньше, чем в глубинных слоях и в районах значительно удаленных от берега.

Применяя калориметрический метод исследования, Сугавара и Террада (Sugawara, Terada, 1957) определяли иод в водах северной части Атлантического океана. Они нашли, что общее содержание иода в исследованных образцах было постоянно, в

Значение концентраций иода в водах Тихого океана
(по: Tsunogai, Непму, 1971)

Координаты		Глубина, м	Т °С	Кол-во образцов	Концентрация, 10^{-2} мкг-ат/л		Общий иод $\cdot 10^{-2}$, мкг-ат/л
широта	долгота				I ⁻	IO ₃ ⁻	
2° с. ш.		0	-	10	12±3	26±3	38±1
3° ю. ш.	170° з. д.	30	-	10	13±3	26±3	39±1
		66	-	10	14±3	25±5	39±1
		100	-	10	13±3	27±3	40±1
Различная	170° з. д.	0	20	15	10±3	27±2	37±2
		0	20	13	2±1	34±1	36±1
		1000	-	40	2±2	38±3	41±2
Различная	137°-163° в. д.	0	20	15	7±2	28±2	36±1
		0	20	3	3±2	31±3	34±1
Различная	170° з. д.	1000	-	40	2,5±2	38±3	41±1

то время как отношение концентраций иодида и иодата изменялось в широких пределах.

Баркли и Томпсон (Barkley, Tompson, 1960) изучали содержание иода и иодат-иодидные соотношения в северной части Тихого океана и в Арктическом океане. В обоих океанах наблюдалось постоянство иод-хлорного отношения, равного $3,3 \cdot 10^{-6}$ на глубинах от 250 до 4000 м. Некоторые отличия в иод-хлорных отношениях наблюдались в поверхностных водах. В северной части Тихого океана от 1/3 до 2/3 общего иода находилось в форме иодат-иона.

В Арктическом океане концентрация иодат-иона возрастает с глубиной от минимальных значений около поверхности до максимума на глубине 500-1000 м, где все 100% иода находились в иодатной форме.

Вонг и Бревнер (Wong, Brewer, 1974) исследовали содержание иодат-иона в Атлантическом океане. Они установили, что концентрация IO₃⁻ меняется от 0,3-0,4 мкг-ат/л на поверхности до 0,45-0,50 на глубинах 500-5000 м и подсчитали, что количество иодат-иона, образующегося при распаде морских организмов, равно $(2-3) \cdot 10^5$ кг/год.

Большая работа по исследованию содержания иода в водах Тихого океана была проведена Цуногаи и Хенни (Tsunogai, Henne, 1971). Особое внимание они уделили содержанию иода в поверхностном слое океана в связи с вопросом геохимической миграции этого элемента в системе океан-атмосфера. Представлены результаты исследования образцов воды, собранные в пяти рейсах японских научно-исследовательских судов с января 1968 г. по июнь 1970 г. Средние величины концентрации иода в поверхностных водах 0,37 мкг-ат/л (47 мкг/л) и в глубинных водах 0,41 мкг-ат/л (52 мкг/л) (табл. 38).

Обмен иодом между океаном и атмосферой

При исследовании геохимии иода большое внимание уделяется изучению его атмосферной миграции. Результаты обширных систематических исследований, посвященных круговороту иода в биосфере и, в частности, в атмосфере, были опубликованы Фелленбергом в 1926 г. Концентрации иода, обнаруженного им в росе и снеговой воде, собранных в г. Берне и его окрестностях, равны соответственно $1,5 \cdot 10^{-7}$ и $(0,5-1,9) \cdot 10^{-7}$ ‰ вес. Гейман (Heuman, 1927) исследовал содержание иода и хлора в воздухе, дождевых и сточных водах Голландии. Дождевые воды собирались в районе городов Остервельд и Зеевельд на расстоянии 0,4, 3 и 6 км от моря. Концентрация иода на разных расстояниях от берега изменяется в пределах $(1-16) \cdot 10^{-7}$ ‰ вес. и для морских ветров равна в среднем $4 \cdot 10^{-7}$ ‰ вес. Дьюс, Винчестер и Ван-Наль (1969) определяли содержание иода и хлора в снегах на побережье Аляски, около мыса Барроу. Концентрации иода в снеговой воде равны 0,5-6 мкг/л, а иод-хлорные отношения в среднем равны $3 \cdot 10^{-4}$, т.е. приблизительно в 100 раз, выше чем иод-хлорное отношение в морской воде — $2,6 \cdot 10^{-6}$.

Согласно данным Винчестера и Дьюса (Winchester, Duce, 1965), иод-хлорные отношения в аэрозолях, собранных в районе Гавайских островов, в среднем в 100 раз превышают морское иод-хлорное отношение.

Мияке и Цуногаи (Miyake, Tsunogai, 1963) приводят следующее среднее содержание общего иода и его отношения к хлору в воздухе и природных водах:

Объект исследования	I, мкг/л	(I/C1) · 10 ⁻⁴
Воздух (Токио)	0,2	100
Дождевая вода (Япония)	2	10
Речная вода (Япония)	3	5
Морская вода (Тихий океан)	40	0,02

Вопрос о содержании иода в морской атмосфере в связи с процессами обмена в системе море-воздух подробно рассмотрен в работе С. В. Бруевича и В. А. Егоровой (1973). Собранный обширный материал (исследовалось около 60 проб дождевой воды и конденсатов атмосферной влаги) позволил им оценить влияние воздушных масс разного происхождения на состав дождевых вод. Содержание общего иода в атмосферных осадках в районе Геленджика колебалось от 0,4 до 20 мкг/л. При сильных южных (морских) ветрах среднее содержание иода было равно 5,7 мкг/л, при слабых и умеренных — около 4 мкг/л, а при северных (материковых) — 3,1 мкг/л. Следовательно, атмосферные осадки при морских ветрах богаче иодом, чем континентальные. Эту закономерность можно проследить, опираясь на многочисленные исследования других авторов (Reith, 1930; Duce et al., 1963; Fellenberg, 1926; Neuman, 1927; Селиванов, 1946). Это позволяет сделать вывод, что относительно высокое содержание иода в атмосфере, дождевых и поверхностных материковых водах обусловлено его интенсивным выносом из морей и океанов в атмосферу.

К такому же выводу приводит расчет бюджета иода по схеме, предложенной Беверсом и Хайсом (Bewers, Heison, 1974), (рис. 33). Баланс потоков иода можно свести лишь при условии обогащения атмосферы иодом за счет более интенсивного его выноса (по сравнению с хлором и натрием) с поверхности океана. Значение коэффициента обогащения атмосферы иодом равно:

$$\frac{(3,1 - 0,135) \cdot 10^8 \text{ кг/год}}{2,4 \cdot 10^6 \text{ кг/год}} = 123.$$

Таким образом, согласно этой схеме, иод-хлорные отношения в атмосфере должны приблизительно в 100 раз превышать отношение концентраций этих элементов в морской воде за счет интенсивного выноса иода с поверхности океана.

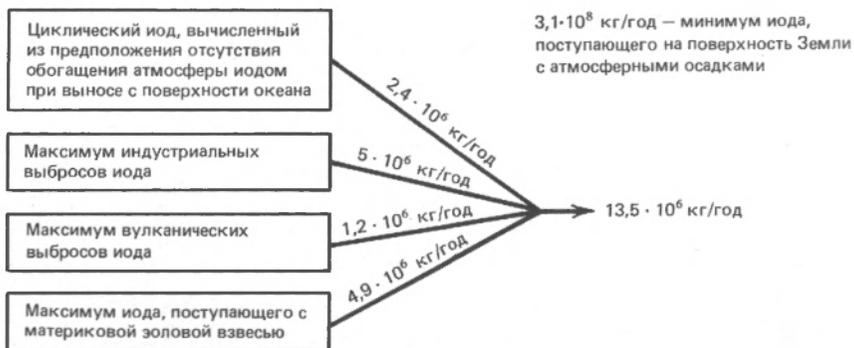


Рис. 33. Схема бюджета иода (по: Bewers, Haysom, 1974)

Вопросу о механизме выноса иода из океана в атмосферу посвящено много работ. Согласно Моерсу и Дьюсу (Moeyers, Duce, 1972) часть иода находится в атмосфере над океаном в виде газообразного иода и только 1/3-1/4 — в частицах аэрозолей. В лабораторных экспериментах было показано, что под действием ультрафиолетового облучения в поверхностных водах иодид морской воды окисляется до элементарного иода, часть которого переходит в атмосферу (Miyake, Tsunogai, 1969; Martens, Harriss, 1970).

Это позволило предположить, что в поверхностном слое морской воды под действием ультрафиолетовых лучей Солнца, а, возможно, и под действием озона воздуха, происходит интенсивное окисление иодида до элементарного иода, значительное выделение элементарного иода в атмосферу и некоторая сорбция последнего на частицах аэрозолей.

Однако возможность присутствия значительных концентраций элементарного иода в поверхностном слое морской воды не подтверждена ни теоретически, ни экспериментально.

В ряде работ сообщается о существовании в море и атмосфере иода в форме иодорганических соединений. Ловелок с соавторами (Lovelok et al., 1973) обнаружили в морской атмосфере метилиодид. Исследования дождевой воды, собранной над Новой Зеландией, указывают, что до 40% содержащегося в ней иода могут находиться в составе органических соединений (Dean, 1963).

Бланшард, а также Бергер и Гаррет экспериментально обнаружили на частицах морских аэрозолей значительное количество поверхностно-активных веществ (ПАВ). Бланшард (Blanchard, 1968) пришел к заключению, что наблюдаемое обогащение аэро-

зелей ПАВ может объяснить и их обогащение иодом, если содержание иода в ПАВ по порядку величины близко к содержанию иода в некоторых водорослях.

Веским подтверждением последней точки зрения явилась работа (Seto, Duce, 1972). В их лабораторных экспериментах воздушные пузыри пропускали в "Микроокеан", аэрозоли уносились потоком увлажненного воздуха и частицы различных размеров поглощались на соответствующих каскадах импактора, а газообразный иод улавливался сорбцией на активированном угле.

Когда ^{131}I был введен в органически связанной форме, полученной при выращивании диатомовых водорослей в присутствии ^{131}I , наблюдалось характерное обогащение иодом частиц аэрозолей. Отсутствие иода в газовой фазе свидетельствует о малой летучести примененных иодорганических соединений и об их устойчивости к ультрафиолетовому облучению.

В экспериментах с использованием активационного анализа, наряду с обогащением иодом частиц аэрозолей, наблюдался также вынос в атмосферу значительных количеств газообразного иода (до 75%), увеличивающийся при ультрафиолетовом облучении (до 90%) с соответствующим уменьшением содержания иода в частицах аэрозолей.

Эти данные могут служить подтверждением гипотезы о выносе иода, связанного с поверхностно-активными соединениями, а также указывают на возможность перехода в газовую фазу с поверхности океана и с частиц аэрозолей летучих и распадающихся при ультрафиолетовом облучении соединений иода.

Нами (Корж, 1982) изучался вопрос о формах миграции иода из океана в атмосферу. В качестве индикаторов процесса использованы радиоизотопы ^{22}Na (Na^+) и ^{131}I (I^- , IO_3^- , иодорганические соединения).

Моделирование выноса морских солей в атмосферу проводилось на лабораторной установке "Микроокеан", принцип работы которой аналогичен описанному в работе (Seto, Duce, 1972). В морскую воду, находящуюся в стакане емкостью 100 мл, вводились радиоизотопы ^{22}Na и ^{131}I , через нее пропусклся очищенный воздух со скоростью 80 мл/мин. Размеры воздушных пузырьков не превышали 1 мм. Аэрозоли, образованные при разрушении воздушных пузырьков, уносились потоком воздуха и улавливались импактором, который позволял собирать следующие фракции аэрозолей: 1) $\geq 10\text{мкм}$; 2) 10-5 мкм; 3) 5-2 мкм; 4) 2-1 мкм;

5) 1-0,5 мкм. После пятого каскада импактора аэрозоли размером $\leq 0,5$ мкм улавливались на фильтре. Для улавливания газообразного иода использовалась ловушка с активированным углем. Продолжительность эксперимента 1-1,5 часа.

При расчете коэффициентов обогащения E_n (где n указывает номер каскада импактора) по результатам экспериментов с радиоактивными изотопами значения концентраций можно заменить их радиоактивностью (a):

$$E_n = \frac{(a_I/a_{Na})_n}{(a_I/a_{Na})_{\text{мор. вода}}} \quad (8)$$

Значения a определялись по данным гамма-спектрометрических измерений, выполненных с помощью сцинтилляционного гамма-спектрометра. Ошибка в определении E не превышала 25%.

Для изучения закономерностей выноса иода и натрия из морской воды в атмосферу и выяснения роли различных форм иода в этом процессе проведена серия экспериментов (в экспериментах использовали нефилтрованную воду, взятую с поверхности в Бискайском заливе). Результаты представлены в таблице 39.

В эксперименте №1 ^{131}I перед введением в морскую воду окислялся раствором KMnO_4 до IO_3^- . После разложения избытка перманганата и доведения pH до $8,1 \pm 0,2$ ^{131}I и ^{22}Na вводились в морскую воду. Значения коэффициентов обогащения для всех размеров аэрозолей близко к единице. Это означает, что иод в форме иодат-иода выносится из морской воды в атмосферу без обогащения по отношению к натрию.

При введении ^{131}I в морскую воду в форме иодида (эксперимент №2), частицы аэрозолей слабо обогащались иодом по сравнению с обогащением морских аэрозолей, наблюдаемых в природе. Учитывая результаты работы Сето и Дьюса (Seto, Duce, 1972), где для иодида не наблюдалось обогащение в аэрозолях, можно сделать вывод, что сам препарат ^{131}I содержит небольшое количество иода в форме, интенсивно выносимой в атмосферу.

В экспериментах №3-8 после введения радиоизотопов ^{22}Na и $^{131}\text{I} + ^{131}\text{IO}_3^-$ значение pH морской воды доводилось до 1-2 прибавлением концентрированной соляной кислоты. Через 20 мин

Т а б л и ц а 39

Значения коэффициентов обогащения E_n , полученные в экспериментах с радиоизотопами ^{131}I и ^{22}Na

№ эксперимента	E_1	E_2	E_3	E_4	E_5	$E_{\text{фильтр}}$	$E_{\text{общ.}}$
1	-	0,8	0,9	0,9	0,9	1,0	0,9
2	-	3,0	3,0	4,0	4,0	4,0	3,5
3	-	18	18	73	78	114	62
4	-	12	25	68	98	134	66
5	-	90	20	140	90	120	112
6	-	30	115	115	115	-	66
7	11	25	65	65	65	70	40
8	40	50	91	91	91	46	63
9	36	53	64	46	38	36	45
10	17	22	30	26	17	16	21
11	3	8	14	14	10	6	10
12	8	7	11	11	11	10	8,5
13	8	15	45	50	20	60	23
14	2	4	6	7	2	3	4

pH доводилось снова до 8,1 добавлением NaOH , после чего проводился барботаж морской воды и улавливание аэрозолей импактором. В этих экспериментах иод выносился в атмосферу в 40-110 раз интенсивнее, чем натрий. Значение коэффициентов обогащения E для всех размеров аэрозолей значительно выше, чем в предыдущих экспериментах. Этот результат можно объяснить следующим образом. При подкислении морской воды происходит реакция:



В естественных условиях в морской воде происходит образование элементарного иода под действием ультрафиолетового излучения Солнца, а также при взаимодействии ионных форм иода с озоном и с органическим веществом. Элементарный иод может иодировать многие органические, в том числе поверхностно-активные соединения, содержащиеся в морской воде. Образование иодорганических соединений в эксперименте, очевидно, представляет ускоренную модель природного процесса иодирования органического вещества морской воды.

Многократное повторение экспериментов по выносу соединений иода из одной и той же пробы морской воды приводит к постепенному снижению величины коэффициента обогащения (эксперименты №8-12). Такое монотонное уменьшение величины E связано, очевидно, с постепенным удалением поверхностно-активных иодорганических соединений из морской воды в процессе проведения эксперимента. Дальнейший барботаж пробы мало менял значение величин E и в конечном счете понижение $E_{\text{общ}}$ прекращалось на величинах 6 ± 2 , что близко к результатам эксперимента №2.

Эксперименты №13 и 14 с раствором, приготовленным добавлением к бидистиллированной воде NaCl , NaI и NaIO_3 в количествах, соответствующих их содержанию в морской воде, дают величину E от единиц до десятков. Перед введением радиоактивного иода, раствор подкислялся до $\text{pH} = 2$ и затем, после прибавления ^{131}I , значение pH доводилось до 8,1. Относительно высокое значение коэффициента обогащения в эксперименте N 13 указывает на присутствие органических веществ в бидистиллированной воде. Действительно, анализы показали, что концентрация $C_{\text{орг}}$ в бидистилляте составляла 0,4-0,5 мг/л. В случае, когда раствор готовился без добавления IO_3^- (эксперимент №14), коэффициент обогащения резко уменьшался до величины того же порядка, что и в эксперименте №2. Это можно объяснить тем, что в отсутствие IO_3^- в кислой среде элементарный иод не выделяется и не образуются иодорганические соединения.

Таким образом, с помощью модельного эксперимента удалось установить, что иод из морской воды в атмосферу может переходить в 110 раз интенсивнее натрия. Полученные результаты хорошо согласуются с многочисленными данными по содержанию иода в океанской атмосфере. Они служат доказательством того, что высокая относительная интенсивность выноса иода из моря в атмосферу связана с разбрызгиванием с поверхности моря органических соединений.

КИНЕТИКА МОРСКИХ СИСТЕМ

Почти все усилия современной морской химии направлены на измерение концентраций химических элементов и их соединений в Мировом океане, на определение их концентрационных полей

(распределения концентраций в океане) и их интерпретацию. Предполагалось, что детальное знание концентрационных полей достаточно для решения важнейших практических проблем океанологии, таких как проблемы формирования рудных месторождений и геохимической основы биопродуктивности океана или проблема его антропогенного загрязнения. Это необходимый, но всего лишь первый этап эволюции гидрохимического знания. За ним встанут проблемы прогнозирования, а следовательно — задачи кинетики (определение скоростей внешнего массообмена, внутреннего массопереноса и трансформации вещества) и математическое моделирование формирования и перестройки концентрационных полей. Именно это направление, особенно имитационное моделирование на ЭВМ, кладется в основу стратегии исследования большинства гидрохимических и экологических проблем. Между тем, весь опыт, накопленный наукой, говорит о том, что такая стратегия может обеспечить решение лишь частных задач интерпретации и краткосрочного прогнозирования. Общий характер этой ситуации был отмечен Вернадским еще в 1912 году. Он писал: "В общем и сейчас математические формулы играют роль не большую, чем прежде, если мы только обратим внимание не на отдельные области знания, а на всю науку в целом. Идет работа Сизифа: природа оказывается более сложной, чем разнообразие — бесконечное — символов и моделей, созданных нашим сознанием." (Вернадский, 1981. С. 227).

Необходимая полнота знания может быть достигнута только на основе фундаментальных, системообразующих обобщений всех накопленных эмпирических знаний в виде общих законов природы или систем элементов. При наличии такого обобщенного, системного знания, частные проблемы уровня эмпирического знания достаточно легко решаются "на кончике пера", причем точность "теоретической" оценки может превышать точность непосредственного измерения, не говоря уже о математическом расчете. В истории химии, например, такую роль фундаментального обобщения эмпирического знания сыграла Периодическая система элементов Д.И. Менделеева. Существенно, что она была установлена до того, как завершилась формализация знаний в виде математических моделей или теорий, более того, она послужила необходимым ориентиром для их установления. По-видимому, именно отсутствие такого необходимого ориентира в геохимии океана и делает пока бесплодными все прилагаемые в океанологии (вклю-

чая экологию океана) огромные усилия по созданию математических моделей, их детальному наполнению дорогостоящими эмпирическими данными и реализации на ЭВМ.

Общая постановка кинетических задач

Решение кинетических задач, удовлетворяющее современным научным и прикладным проблемам океанологии и геохимии, удастся пока получить, и то лишь частично, для тех элементов, в распределении которых в океане трансформация играет относительно небольшую роль. Это ионы основного солевого состава и элементы, тип распределения которых определен как консервативный. Не возникает сложностей в отношении элементов и соединений, претерпевающих простую (мономолекулярную) трансформацию, например, радиоактивный распад, скорость которого однозначно оценивается уравнением реакции 1-го порядка:

$$r = -k C, \quad (9)$$

где C — концентрация; k — константа распада, инвариант времени, пространства, температуры и биохимической активности; r — скорость реакции.

Изменение концентрации таких элементов ($\partial C / \partial t$) в любой точке вычисляется как сумма скорости реакции (9) и скорости массообмена λC :

$$\partial C / \partial t = \lambda C + r, \quad (10)$$

где λ — оператор массопереноса, учитывающий тем или иным способом турбулентный обмен и (или) адвективный и седиментационный перенос в одномерном или двумерном горизонтальном или вертикальном представлении или же в полном трехмерном его представлении в уравнении концентрационного поля (10).

Однако поведение большинства химических элементов и соединений в океане существенно усложнено процессами диспергирования и агрегирования веществ, поверхностными явлениями, химическими и ферментативными реакциями, наконец, микробиологической трансформацией и вовлечением в состав живого вещества и трофические цепи.

Из-за отсутствия теории кинетики трансформации (особенно биологической трансформации) веществ в морских системах, решение задач прогнозирования с помощью моделирования на ЭВМ, в полной мере удовлетворяющее современным научным и прикладным проблемам океанологии и гидрохимии, в частности

связанным с загрязнением среды и экологическими проблемами, пока невозможно по большинству элементов. Однако частные задачи, в том числе задачи имитации на ЭВМ концентрационных полей, удастся решить с достаточной точностью даже по той группе элементов биогенного типа, которая наиболее тесно связана с живыми организмами и составляет основу живого вещества: С, Н, N, O, P, S (биофильные или органогенные элементы).

Непрерывные модели

Характер исследуемых научных и практических океанологических проблем, как правило, делает целесообразным существенное упрощение пространственной структуры океана. Так, задача моделирования глобального распределения растворенных форм элементов в Мировом океане ставится в рамках моделей интегральной океанской циркуляции (Каган, Рябченко, 1977; Рябченко, 1977): рассматриваются полные, проинтегрированные по вертикали, как горизонтальные потоки, так и скорости трансформации веществ. Для вычисления полных потоков (интегрального горизонтального массопереноса) используются средние в пределах толщи океана значения параметров горизонтального массопереноса: коэффициента турбулентной диффузии K и составляющей вектора скорости течений W . Глобальное распределение последней определяется по заданному полю атмосферного давления и распределению теплового баланса поверхности моря.

Для определения интегральной скорости трансформации вещества, вообще говоря, надо знать кинетику всех реакций, в которых участвует вещество. Так, при моделировании химических реакторов с одним-двумя исходными веществами количество рассчитываемых элементарных реакций (с участием промежуточных продуктов) превышает десяток, так что на практике часто приходится отказываться от детализации описания и использовать кибернетический подход: анализ соотношений вход-выход. При математическом моделировании также сравнительно простых химико-атмосферных процессов (например, поведения оксидов азота или воздействия фреонов на озоновый слой) количество уравнений химических реакций, включаемых в модель, достигает сотни, что делает эти модели необозримыми и практически бесполезными. Морские системы принципиально сложнее для полного детального описания из-за участия в трансформации

вещества растительного и животного мира во всем его многообразии. Например, принцип детализации (полного имитационного моделирования на ЭВМ) требует при моделировании концентрационного поля растворенного кислорода (или биогенных элементов) описания кинетики его продуцирования всеми видами фотосинтезирующих организмов, которая определяется освещенностью, температурой, поступлением биогенных и других элементов, составом фитоценозов и его состоянием на данный момент с учетом предыстории, в общем — всей биогеохимической обстановкой. Недоучет любого из факторов может кардинально изменить⁷ казалось бы надежные оценки. Так, недавнее открытие пикопланктона практически обесценило большие материальные и интеллектуальные затраты на интегральные оценки первичной продукции, а, следовательно, и фотосинтетической продукции кислорода. Между тем, на очереди новая переоценка, связанная с выявившимся существенным влиянием перемешивания морской воды на скорость фотосинтеза.

С другой стороны, при моделировании распределения растворенного кислорода возникают еще более сложные проблемы определения скоростей его потребления в необозримо большом количестве химических реакций окисления органических и неорганических веществ, в ферментативных и микробиологических процессах окисления, в процессах дыхания зоопланктона, ихтиофауны и животных.

Все эти сложности, возникающие при моделировании морских систем, преодолеваются путем отказа от детализации и перехода к сильно огрубленным моделям кинетики трансформации: эмпирическим грубым формулам, параметризациям, гипотетическим соотношениям, включая гипотезу интегрального баланса продукции и потребления. Несмотря на такие огрубления, удастся получить правдоподобную имитацию на ЭВМ реальной картины глобального распределения кислорода (табл. 40).

Это связано, очевидно, с той существенной ролью, которую в глобальном распределении кислорода играют достаточно надежно формализованные процессы массопереноса в океане и массообмена океана с атмосферой.

При моделировании вертикального профиля распределения органических элементов удовлетворительную его имитацию удастся получить при еще больших упрощениях модели даже в тех

Средняя концентрация растворенного кислорода
в океанах, мл O₂/л (по: Рябченко, 1977)

Океан	Численный эксперимент	Данные наблюдений
Атлантический	5,54	5,26
Индийский	4,36	3,96
Тихий	3,03	3,02
Мировой	3,91	3,82

случаях, когда профиль имеет сложный характер. Например, одним из самых сложных является вертикальный профиль распределения кислорода: в отличие от почти монотонно убывающих кривых вертикального распределения органических углерода, азота, фосфора или почти монотонно возрастающих — неорганических растворенных форм фосфора, азота, кремния, он имеет несколько (2-3) явно выраженных экстремума. Для моделирования кислородного минимума Виртки (Wyrtki, 1962) сводит уравнение концентрационного поля (10) к одномерной модели (вертикальная ось OZ) и использует условие стационарности ($\partial[O]/\partial t = 0$), так что алгебраическая сумма скоростей соответственно вертикального турбулентного обмена, вертикального адвективного массопереноса и биохимического потребления кислорода равна нулю:

$$K_z \frac{\partial^2 [O]}{\partial z^2} - W_z \frac{\partial [O]}{\partial z} + r = 0. \quad (11)$$

Оставив в стороне сложную кинетику биохимического потребления кислорода, Виртки задает его скорость параметрически, вводя гипотезу об экспоненциальном понижении ее с глубиной Z от определенного значения r_0 на верхней границе слоя кислородного минимума:

$$r = r_0 \cdot e^{-\alpha Z}, \quad (12)$$

где α — эмпирическая постоянная порядка 10^{-3} м^{-1} .

Приняв за граничные условия значения концентрации кислорода на границах слоя минимума, Виртки получил аналитическое решение уравнений (11) и (12):

$$[O] = A_1 + A_2 \exp \left[\left(\frac{W_z}{K_z} \right) \cdot Z \right] + \frac{r_0}{\alpha \cdot K_z (\alpha + W_z / K_z)} \cdot e^{-\alpha Z}, \quad (13)$$

где A_1 и A_2 — постоянные.

Как видно из рис. 34 аналитическая модель (13) хорошо описывает как типичные, так и конкретные вертикальные профили распределения кислорода в слое минимума. Аналогично полученные аналитические одномерные модели удовлетворительно описывают более простые типичные вертикальные профили $C_{орг}$ фосфатов и силикатов, однако оказывается, что модели, одинаково хорошо описывающие данные наблюдения, получаются при существенно различных, иногда противоположных, схемах и механизмах, положенных в их основу. Так, удалось выяснить, что механизм вертикального массопереноса, положенный в основу модели Виртки (11), не соответствует действительности: коэффициент вертикальной турбулентной диффузии K_z не только не является постоянной величиной, но существенно меняет значение величины по вертикали. Более того, вертикальный турбулентный перенос существенно ограничен перемежающимися слоями и теперь, используя те же самые уравнения, можно интерпретировать коэффициент при второй производной (K_z) как некий эффективный коэффициент обмена.

О том, что такие, казалось бы не существенные, сугубо научные различия в терминологии, понятиях, интерпретациях (при сохранении самой модели) при обращении к практике, особенно к экологическому прогнозированию, оказываются принципиально важными, говорит следующий пример моделирования. Одна и та же модель, хорошо описывающая вертикальное распределение органического вещества ($C_{орг}$), получается как при использовании концепции Б. А. Скопинцева (1950) о двух фракциях — легко- и труднодеградируемого органического вещества, так и при использовании концепции В. И. Вернадского (1968) о двух степенях трансформирующей активности экосистемы океана: высокой на его периферии (в местах сближения границ раздела) и чрезвычайно пассивной — в его внутренней, глубинной части. Практически же из концепции Скопинцева следует допустимость захоронения опасных веществ в глубинах океана, если они легко биодegradируют, а из концепции Вернадского следует вывод о недопустимости такого захоронения, так как в виду пассивности глубоководной экосистемы захороненные в глубинах опасные вещества сохраняются неопределенно долгое время безо всякого разложения и представляют угрозу для жизни наших потомков (Айзатулин, Лебедев, Хайлов, 1979), т. е. глубоководные захоро-

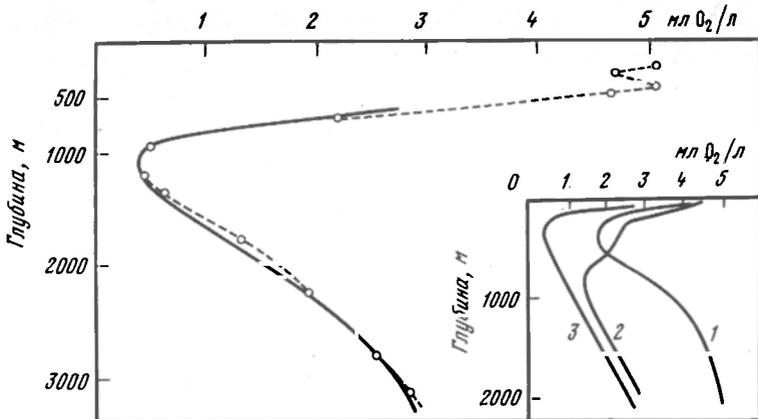


Рис.34. Типичные и конкретные вертикальные профили распределения кислорода в слое минимума

1 - Атлантический океан; 2 - Индийский океан; 3 - Тихий океан

нения ядовитых веществ являются преступлением против человечества.

Из этого примера видно, что действительная сфера приложения таких аналитических и численных моделей узка и определяется не высоким уровнем их реализации с помощью ЭВМ, а сравнительно низким уровнем обобщенности заложенного в них знания. В действительности их уровень остается эмпирическим, и поэтому они могут использоваться только для повышения качества интуитивного суждения, для количественной проверки гипотез, для анализа системной совместимости разнородных данных об исследуемом явлении, для помощи в интерпретации уже полученных данных натуральных наблюдений за концентрационными полями и, наконец, для расчетов и оценок, имеющих интерполяционный характер, т.е. для условий, не выходящих за рамки уже экспериментально изученных. Их использование для прогнозирования в изменяющихся условиях некорректно. Для этого необходимо знание не эмпирического уровня, а уровня обобщения — эмпирического и теоретического, адекватность которого доказана на всей совокупности имеющегося эмпирического материала. Необходимо отметить, что эти выводы о сфере приложения имитационных моделей были сделаны еще в 1960-е годы относительно технических и технологических систем основоположниками системного анализа из REND Corporation (Анализ... 1969)

как обобщение их огромного опыта в области моделирования, а в 1970-е годы было показано, что они справедливы и для моделирования сложных морских систем (Айзатулин, Лебедев, 1979). Сейчас они становятся актуальными в связи с необходимостью оценки экологических последствий разработки железомарганцевых конкреций, особенно изменения кислородного режима, углубления кислородного минимума и возможности появления обширных сероводородных зон. Опасность практического использования имитационных моделей не по их действительному назначению, а для "экологических экспертиз" состоит (Айзатулин, Лебедев, 1977) в высокой степени несоответствия их настоящей возможности тому доверию, которым они пользуются благодаря применению ЭВМ, хорошо зарекомендовавшему себя при расчетах сравнительно простых (технических) систем. Исследования простых систем за несколько столетий своего развития достигли высокого уровня эмпирического и теоретического обобщения в виде законов механики и физики, выверенных длительной практикой. Эти естественные этапы еще не пройдены в области геохимии и, в частности, химии океана. В то же время мировое научное сообщество недооценивает данное обстоятельство.

Необходимость выверенности обобщенного научного знания длительной практикой на всей совокупности имеющегося эмпирического материала — это азы науки, которые катастрофически опасно игнорировать, особенно при решении экологических проблем, и которые тем не менее все в большей степени игнорируются. Данное обстоятельство привело к тому (и это особенность нашего времени), что научное знание часто не только не выполняет свою природоохранную функцию, но все заметнее становится пособником экологических катастроф и даже их инициатором. Наблюдающийся рост антинаучных настроений, в частности радиафобии и хемофобии населения — его естественная реакция на грубые "ошибки" ученых, которые вполне закономерны в обществе с нездоровыми государственными структурами.

Важнейшей задачей настоящего времени является прогнозирование результатов антропогенного вмешательства в природные системы (процессы) и поиск возможностей сведения к минимуму вероятности негативного последствия этого вмешательства не только на ближайшую, но и на дальнюю перспективу. Кратко рассмотрим в этом отношении весьма показательные для настоя-

шего и будущего морской химии состояния знаний в области кинетики и моделирования морской системы: кислород-органический углерод-сера-азот и взаимоотношение этого научного знания с технологической практикой, экологией и социальными сферами.

В методологическом отношении исследование морской химической системы O-S-C_{орг}-H-N показательно и интересно тем, что впервые удалось организовать необходимое тесное сочетание лабораторного эксперимента, формально-кинетического исследования, математического моделирования и направляемого и натурального наблюдения. Благодаря этому достигнут такой высокий уровень знания ее кинетики, который обеспечил точность расчета, равную точности аналитического определения, и который позволяет выявлять не только общие законы кинетики этой морской системы, но и всю недостаточность знания эмпирического уровня и имитационного моделирования для корректного прогнозирования, о которой, как правило, не подозревает современный химик-океанолог или эколог, даже не ощущающие еще потребности в обобщенном и системном знании.

Основное значение для надежности решения этой задачи имеет адекватность модели и обусловленная ею точность расчета скорости окисления сероводорода (r_{so}) и соответственного потребления кислорода (r_{os}), связанных через стехиометрический коэффициент (α_{os}). Благодаря тщательному лабораторному эксперименту и его формально-кинетической обработке (Cline, Richards, 1969) была идентифицирована полная математическая модель кинетики окислительной трансформации соединений серы (Айзатулин, Леонов, 1975), которая позволила рассчитывать изменение во времени концентраций HS^- , S^0 , S_x^{2-} , SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, SO_4^{2-} с точностью, не ниже точности их аналитического определения. С помощью полной модели установлены условия, при которых реакция окисления сероводорода, имеющая автокаталитический характер, с достаточной для практических целей точностью описывается как реакция второго порядка:

$$r_{so} = \alpha_{os}^{-1} r_{os} = -k_{so} \cdot [HS^-] \cdot [O], \quad (14)$$

где k_{so} — псевдоконстанта скорости реакции второго порядка, для вычисления которой получена рабочая формула, устанавливающая ее зависимость от температуры (по уравнению Аррениуса) и физикохимических свойств морской воды во всем диапазо-

не условий (температуры, pH, солености), встречающихся в Мировом океане (Селин, Айзатулин, 1987):

$$k_{s_0} = 867 \cdot \exp(-E/RT_a) / (1 + [H^+] / K_1'), \quad (15)$$

здесь $E=8$ Ккал/моль — энергия активации окисления сероводорода, R — газовая постоянная, T_a — абсолютная температура, K_1' — кажущаяся константа первой ступени диссоциации сероводорода. Последняя определяется соотношением:

$$pK_1' = pK_1 - 0,4 \sqrt{\mu}, \quad (16)$$

где $K_1 = (0,63T + 0,02) \cdot 10^{-7}$ — термодинамическая константа первой ступени диссоциации сероводорода, $\mu = 0,02 S^0/_{00}$ — ионная сила.

Существенно, что адекватность полной и рабочей модели (14), (15) устанавливалась по трем минимально необходимым критериям. Первый — общий критерий правдоподобности модели: она должна с достаточной точностью описывать экспериментальные результаты, использованные при идентификации модели. Второй — имеющий интерполяционный смысл — общий критерий верифицированности модели: она должна описывать экспериментальные данные, не использовавшиеся при идентификации параметров модели. Третий — имеющий экстраполяционный (прогностический) смысл — специальный кинетический критерий адекватности, основанный на главном постулате химической кинетики, а именно — инвариантности констант скорости реакции относительно концентраций участников реакции. Согласно третьему критерию, модель, параметры которой (константы) идентифицированы по одному сравнительно узкому спектру значений концентраций реагентов и их соотношений, должна позволить достаточно точно рассчитывать процесс, реализованный в любом другом (сравнительно широком) спектре концентраций и их соотношений без изменений (варьирований и подгонок) ранее установленных значений параметров (констант).

Собственно, без удовлетворения третьему (минимально необходимому) критерию говорить об адекватности модели не приходится. Можно говорить только о методическом процессе идентификации и испытания модели, которая еще должна пройти процедуру дискриминации. При решении химико-экологических проблем следует отдавать себе отчет в том, что модели кинетики трансформации веществ в океанах (морских системах) в абсолютном

своем большинстве проверяются только лишь по первому критерию адекватности и в редчайших случаях — по второму, а проверенных и по третьему критерию практически нет.

Следовательно, ставка на моделирование таких процессов, какой бы мощности ЭВМ при этом ни использовалась, основана на неадекватной оценке настоящих возможностей этого метода. Она создает иллюзию снятия таким способом актуальных океанологических и экологических проблем. Реальность такова: морская химия находится всего лишь в начальной стадии построения моделей кинетики трансформации веществ, катастрофически опаздывая в своей действительной готовности решать современные сложные практические задачи, включая задачи химико-экологического прогнозирования, и эта катастрофичность ситуации еще даже не осознается научным сообществом.

Значительный интерес представляет рассмотрение дальнейшего развития моделирования кинетики окисления сероводорода и динамики анаэробных зон, открывшихся при этом возможностей и новых сложностей. Поскольку на этот путь встает химия моря в целом, следует оценить его перспективность и действительные возможности.

Использование адекватной модели (14), (15) позволило по данным натурных наблюдений за распределением сероводорода и кислорода рассчитать значения скоростей окисления сероводорода в Черном море и других сероводородных бассейнах Мирового океана с точностью, равной точности аналитических определений. По этим результатам получено двухмерное и трехмерное поле скоростей реакции в Черном море. Казалось бы открывается полная возможность для прогнозирования поведения сероводородных зон путем математического моделирования с помощью уравнений (10), (14) и (15). Действительно, проведены численные эксперименты на ЭВМ по одиннадцати сценариям, описывающим гипотетические варианты антропогенного нарушения условий массообмена и сульфатредукции, а также тектонических инцидентов, сопровождающихся выбросами сероводорода (Айзатулин, Леонов, Фашук, 1990). Показано, что варианты опасных для жизни людей выходов пелагической сероводородной зоны на поверхность не реализуемы. Тем более не реализуемы варианты катастроф в виде "гигантского взрыва Черного моря", о которых много писала пресса, вызвав экологический психоз населения,

неадекватную реакцию правительства и авантурные экологически опасные проекты технократов.

Однако надежность этих моделей остается недостаточной, так как в них учитывается не вся многосвязная система $O-S-C_{\text{орг}}-H-N$. В частности, не известна кинетика потребления кислорода на нитрификацию, так как имеющиеся данные лабораторных экспериментов нельзя переносить на природные условия из-за отсутствия соответствующих критериев подобия микробиологического окисления NH_4^+ и NO_2^- . Такая информация может быть получена только из анализа совокупных натуральных данных, включающих данные о распределении соединений азота. Эту проблему удалось решить путем комбинации решений прямых и обратных задач (10) (Селин, Айзатулин, 1987) по данным распределения $[HS^-]$, $[O_2]$, $[NH_4^+]$, $[NO_2^-]$, $[NO_3^-]$ с помощью уравнений (10) и (14), (15). По распределению скоростей изменения $[HS^-]$ рассчитано (путем решения обратной задачи) распределение параметров массопереноса K_z и W_z , а с его помощью определено распределение скорости нитрификации. Сопоставлением значений последней с соответствующими значениями концентраций $[NH_4^+]$, $[NO_2^-]$, $[NO_3^-]$ идентифицированы модели кинетики нитрификации и денитрификации. Таким образом, определены вид уравнений кинетики реакций и значения констант.

Такой полный расчет биогеохимической динамики, проведенный по материалам наблюдения сероводородных зон в пелагиали и на шельфе Черного моря, во впадинах Балтийского моря, Кариакто, Орка, позволил выявить общий закон: интегральная скорость окисления сероводорода и соответственного потребления кислорода во всех регионах Мирового океана пропорциональна сумме коэффициентов массоотдачи в соответственных слоях (т. е. отношений коэффициентов вертикального массообмена к толщине слоев). Интересно, что такая же закономерность справедлива для химических реакторов с реакциями, кинетика которых определяется скоростью массопереноса.

Резервуарные модели

При генерализации геохимического знания и построении концептуальных обобщений и обобщенных картин целесообразно отказаться от детального описания и моделирования концентрационных полей с помощью непрерывных моделей (10) и ограничиться несколькими характерными структурными подразделениями

океана. Такой интегральный метод, названный методом резервуаров (камер, боксов) впервые применил Крейг (Craig, 1957) для расчета времени обновления глубинных вод в океане по данным о распределении в нем ^{14}C . Он нашел широкое применение в изучении распределения изотопов и особенно — при изучении биогеохимических циклов элементов.

В этом методе исследуемая область разбивается на n подобластей — резервуаров, объемом V_i , для каждого из которых учитывается лишь средняя по резервуару концентрация вещества C_i (точечная модель). Поток вещества через жидкую границу из резервуара i в резервуар j описывается по первому порядку, т.е. принимается равным $R_{ij}\bar{C}_i$, где $R_{ij} \geq 0$ — коэффициент переноса, имеющий размерность объемного расхода воды и, обычно, представляемый в виде суммы адвективного и турбулентного слагаемых — $R_{ij} = R_{ij}^a + R_{ij}^t$. Модель представляет собой систему уравнений баланса вещества для каждого из резервуаров:

$$V_i \frac{\partial \bar{C}_i}{\partial t} = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n (R_{ji}\bar{C}_j - R_{ij}\bar{C}_i) + V_i \bar{r}_i. \quad (17)$$

Коэффициенты массопереноса R_{ij} — свободные параметры, которые подбираются таким образом, чтобы минимизировать невязку (несоответствие) результатов моделирования \bar{C}_i и данных наблюдений $H_{C_i}^-$:

$$\min_{\{R_{ij}\}} \sum_{i=1}^n \| \bar{C}_i - H_{C_i}^- \|, \quad (18)$$

где двойные вертикальные черточки обозначают способ оценки невязки, например, по среднеквадратичному отклонению $(\bar{C}_i - H_{C_i}^-)^2$. Таким образом, метод резервуаров является эмпирическим и использование уравнений и ЭВМ для их решения не должно вводить в заблуждение на этот счет. То есть область адекватного применения метода — интерпретация результатов уже проведенных наблюдений.

Особенно просто решение стационарных задач (17); оно сводится к решению системы линейных алгебраических уравнений:

$$\sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^n (R_{ji} \bar{C}_j - R_{ij} \bar{C}_i) + V_i \bar{r}_i = 0 . \quad (19)$$

Резервуарные модели, благодаря их обозримости и простоте, широко используются не только для численного моделирования, но и для эмпирических обобщений, связывающих средние скорости трансформации \bar{r}_i и средние концентрации веществ \bar{C}_i или среднее время их оборота (пребывания) $\bar{\tau}_i$ в соответственных резервуарах:

$$\bar{\tau}_i = \bar{C}_i \bar{r}_i^{-1} . \quad (20)$$

Так, Айзатулин, Лебедев и Хайлов (1984) выделяют в Мировом океане для обобщения данных (по: Скопинцев, 1950) о вертикальном профиле потребления кислорода всего лишь три резервуара (слоя) (табл. 41).

Т а б л и ц а 41
Средняя скорость потребления кислорода (по: Скопинцев, 1950)
и соответственное время оборота $\bar{\tau}$
в разных слоях Мирового океана

Слой (резервуар)	Глубина, м	Средняя температура, °С	r_0 , мл O_2 /л·год	$\bar{\tau}$, год ⁻¹
Верхний активный	0-100	17,2	2,15	2,5
Переходный	100-1000	9,3	0,07	50
Глубинный пассивный	1000-4000	2,5	0,0027	1500

Обобщения информации о биогеохимических глобальных циклах элементов также даются почти исключительно в форме резервуарных моделей. При этом Мировой океан представляется в виде нескольких резервуаров, связанных с резервуарами "атмосфера" и "континент", или вообще в виде одного резервуара (точечная модель Мирового океана).

Резервуарные модели позволяют исследовать динамику и распределение загрязняющих веществ между континентом (источник загрязнения), атмосферой и океаном. В моделях глобальной

динамики галогенуглеводородов, влияющих на озонный слой, выделяется четыре резервуара — пограничный слой атмосферы и ее остальная часть, пограничный квазиоднородный слой океана и его остальная часть и точечный источник на континенте (Junge, 1976).

Учитывая, что концентрационное поле в атмосфере устанавливается более чем на порядок быстрее, чем в океане и используя метод квазистационарных концентраций ($\partial c_a / \partial t = 0$), легко удастся получить аналитические решения, годные для использования в качестве кинетических расчетных формул, при стационарном источнике загрязнения разного режима (Айзатулин, Лебедев, Хайлов, 1979).

Анализ полученных кинетических уравнений приводит к методологически чрезвычайно важному выводу: процесс находится в диффузионной области, т.е. суммарный процесс как и в выше-рассмотренной динамике сероводородных зон, определяется, в основном, массопереносом, и решающую роль играют пограничные слои. В то же время, в формировании интегральной картины химии океана детальное исследование механизма и кинетики трансформации вещества оказываются несущественными, и они практически могут быть сведены к грубой интегральной кинетической характеристике.

Точечные модели

Если ставится задача самого общего характера, когда интерес представляют только самые общие свойства бассейна — интегральные характеристики вещества и его поведения в рассматриваемой области в целом, то оптимальной является точечная модель. Для ее получения проводят полное интегрирование по всему объему области и оперируют средней по всему объему концентрацией \bar{c}_i и средней скоростью трансформации \bar{r}_i :

$$V \partial \bar{c}_i / \partial t = \sum_{j=1}^m q_j + V \bar{r}_i, \quad (21)$$

где V — объем всей области, q_j — потоки (обмен) через границы области.

Теперь необходимо сделать следующий шаг. Используя условия стационарности ($\partial \bar{c}_i / \partial t = 0$), получим из (21) простую для применения стационарную точечную модель:

$$-(1/V) \sum_{j=1}^m q_j = \bar{r}_i. \quad (22)$$

Учитывая, что $\bar{r}_i = \bar{c}_i / \bar{\tau}_i$:

$$-(\bar{\tau}/V) \sum_{j=1}^m q_j = \bar{c}_i. \quad (23)$$

При установившихся потоках массообмена q_j и постоянном объеме области V , обозначая $V^{-1} \sum q_j$ через ρ , получаем соотношение:

$$\rho \bar{\tau} = \bar{c}_i. \quad (24)$$

Его удобно применять в форме логарифмической анаморфозы:

$$\lg \bar{\tau} = \lg \bar{c}_i - \lg \rho. \quad (25)$$

Уравнение (25) является одной из наиболее удобных форм обобщения имеющегося эмпирического материала.

Логарифмический принцип совместного представления результирующих кинетических показателей и системоопределяющих факторов во всем широком спектре имеющейся информации открывает большие возможности для обобщения не только морской химии, но и в биогеохимии, касающейся более сложных систем. Вслед за нашими первыми в этом плане работами (Корж, 1971; 1976б; Korzh, 1974) интересную иллюстрацию этих возможностей дали обобщения, полученные Хайловым (Айзатулин, Лебедев, Хайлов, 1984). Из рис. 35 следует, что интегральная биопродуктивность (μ_g) определяется простой степенной зависимостью от геоморфологической характеристики водоема — отношения площади его поверхности к его объему:

$$\lg \mu_g = \lg a + 0,9 \lg(S/V) \text{ или } \mu_g = a(S/V)^{0,9},$$

где a — постоянная и равная $0,1 \text{ т} \cdot \text{км}^{-1} \cdot \text{год}^{-1}$ для морских водоемов и $2 \text{ т} \cdot \text{км}^{-1} \cdot \text{год}^{-1}$ — для пресных водоемов.

Существенны методологические выводы из всего рассмотренного в разделе материала. Современная наука о химии океана подошла к возможности фундаментальных обобщений. Их основой является взгляд на океан как динамическую геосистему, подобную живому организму, а вовсе не кладези полезных ископаемых и биологических ресурсов. Она является частью системы

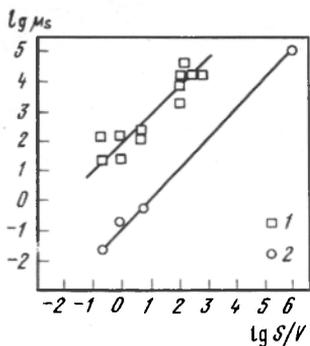


Рис. 35. Зависимость интегральной биопродуктивности (μ_s) от геоморфологической характеристики водоема (S/V)

- 1 - пресные водоемы,
2 - моря

профили распределения концентраций и общие кинетические характеристики.

Основным недостатком традиционных исследований в области кинетики морских систем является ограничение количества компонентов, вовлеченных в анализ химических процессов. Отдельные кинетические модели допускают исследование поведения в природных системах трех элементов или их химических соединений. При этом не обеспечивается общий взгляд на океан, как на химическую систему. Между тем, для выявления общих геохимических закономерностей необходимо учитывать информацию обо всех химических элементах. Попытки построения геохимических систем элементов, охватывающих всю Периодическую систему Д. И. Менделеева, предпринимались неоднократно. Нами поставлена задача построения общей геохимической системы элементов в океане, которая включает в себя полный комплекс геосферных океанологических и химических интегральных показателей и системоопределяющих факторов, объединяемых обобщенными кинетическими соотношениями.

более высокого уровня — биосферы.

Решающим звеном, определяющим структуру и функционирование океана, являются его пограничные зоны (геохимические барьеры), жизнь океана осуществляется в виде иерархии биогеохимических циклов, внутренних и внешних: океан-атмосфера-литосфера-океан. Поэтому взгляд на океан, как на геосистему, должен включать в себя процессы его массового обмена с внешней средой, внутренние массоперенос и трансформацию веществ, которые достаточно отобразить в совокупной интегральной обобщенной форме — как типовые

ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ГИДРОСФЕРЫ

С первых шагов геохимии основным объектом ее исследования был материал, находящийся в литосфере в виде захоронений (твердых, жидких и газообразных). Практика геохимических исследований обусловила определенный стереотип научного подхода, который можно представить следующим образом. Желаемый результат — нахождение полезного ископаемого, необходимого для хозяйственной деятельности общества — требует знаний условий его образования, для чего необходимо заглянуть в прошлое и попытаться его реконструировать.

Такой стереотип научного подхода оказался распространенным и в случае, когда объектом геохимического исследования стал Мировой океан, который фактически рассматривался как полезное ископаемое с практически неисчерпываемым запасом химических элементов. Изучению истории образования химического состава океанской воды посвящено много работ (Виноградов, 1967 и др.). К настоящему времени накоплен достаточно большой фактический материал по содержанию и характеру распределения отдельных элементов в океанской (Попов и др., 1979; Bruland, 1983) и речной (Martin, Meybeck, 1978; 1979; Гордеев, 1983) водах (табл. 42.) Фундаментальное значение в геохимических исследованиях гидросферы имеет факт постоянства солевого состава океанской воды.

Широкое распространение получил поиск зависимости геохимических свойств элементов от их химических свойств. На такой основе делались попытки создания геохимических классификационных систем. Однако геохимическая классификация элементов не может строиться только на основе их химической классификации, что убедительно раскрывается на примерах, представленных рисунками 36 и 37. Для того, чтобы выявить геохимическую особенность каждого элемента в гидросфере (его генезис и основные геохимические свойства), необходимо выйти за рамки сложившихся стереотипов и занять новые позиции в отношении океана как объекта исследования.

Мы рассматриваем океан как сложную динамическую систему, которая наиболее полно и ясно раскрывает свою природу через процессы взаимного обмена с окружающей средой (Корж, 1985, 1988, 1990а). Исследование закономерностей обмена химически-

Средние концентрации химических элементов в гидросфере
литосфере и время их пребывания в океане

Атомный номер, элемент	% раст- воренной формы в океане от Σ (раствор + взвесь)	Концентрация			$\lg C_A(\text{ок})$	$\lg C_A(\text{реки})$	$\lg C_A(\text{лит})$	$\lg \tau_{\text{ок}}$
		г-моль/л		г-моль/кг				
		океан	реки	литосфера				
3 Li	99,9	$2,6 \cdot 10^{-5}$	$3,6 \cdot 10^{-7}$	$4,6 \cdot 10^{-5}$	-4,6	-6,4	-2,34	6,40
4 Be	-	$2,0 \cdot 10^{-11}$	$2,0 \cdot 10^{-10}$	$4,2 \cdot 10^{-4}$	-10,7	-9,7	-3,38	3,80
5 B	99,9	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	-3,4	-5,8	-2,96	6,92
6 C	99,9	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	-2,7	-3,6	-1,7	5,40
7 N	99,9	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	-4,5	-4,5	-2,85	4,55
8 O	100	62,5	62,5	29	1,8	1,8	1,46	4,55
9 F	99,9	$6,8 \cdot 10^{-5}$	$5,3 \cdot 10^{-6}$	$3,5 \cdot 10^{-2}$	-4,2	-5,3	-1,46	5,64
11 Na	99,9	$4,7 \cdot 10^{-1}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$	1,1	-0,3	-3,6	0,04	7,87
12 Mg	99,9	$5,3 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$7,7 \cdot 10^{-1}$	-1,8	-3,8	-0,11	7,10
13 Al	47,6	$4,2 \cdot 10^{-8}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$	2,9	-7,4	-5,7	0,46	2,84
14 Si	99,7	$7,5 \cdot 10^{-5}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$	10,3	-4,1	-3,4	1,01	4,17
15 P	99,7	$1,9 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	-5,7	-5,9	-1,52	4,71
16 S	99,9	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	-1,6	-4,0	-1,82	6,92

19	K	99,9	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$4,8 \cdot 10^{-3}$	0,3	-3,7	-2,32	8,00
20	Ca	99,9	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$3,4 \cdot 10^{-4}$	$7,4 \cdot 10^{-1}$	-2,0	-4,4	-0,19	7,00
21	Sc	72,8	$1,6 \cdot 10^{-11}$	$8,9 \cdot 10^{-11}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	-2,0	-3,5	-0,13	6,00
22	Ti	97,1	$2,1 \cdot 10^{-8}$	$6,2 \cdot 10^{-8}$	$9,4 \cdot 10^{-2}$	-7,7	-7,2	-1,03	4,07
23	V	99,5	$2,0 \cdot 10^{-8}$	$2,0 \cdot 10^{-8}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	-7,7	-7,7	-2,74	4,71
24	Cr	89,3	$4,8 \cdot 10^{-9}$	$1,9 \cdot 10^{-8}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	-8,3	-7,7	-2,79	4,00
25	Mn	92,6	$3,6 \cdot 10^{-10}$	$1,5 \cdot 10^{-7}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	-9,4	-6,8	-1,74	2,00
26	Fe	83,3	$8,9 \cdot 10^{-8}$	$7,1 \cdot 10^{-7}$	$8,3 \cdot 10^{-1}$	-7,1	-6,2	-0,08	3,63
27	Co	93,8	$3,4 \cdot 10^{-11}$	$3,4 \cdot 10^{-9}$	$3,1 \cdot 10^{-4}$	-10,5	-9,5	-3,51	3,79
28	Ni	94,3	$8,5 \cdot 10^{-9}$	$8,5 \cdot 10^{-9}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	-8,1	-8,1	-3,00	4,50
29	Cu	92,5	$1,6 \cdot 10^{-9}$	$2,3 \cdot 10^{-8}$	$7,4 \cdot 10^{-4}$	-8,8	-7,6	-3,13	3,35
30	Zn	94,0	$6,1 \cdot 10^{-9}$	$2,3 \cdot 10^{-9}$	$6,0 \cdot 10^{-3}$	-8,2	-8,3	-2,89	4,60
31	Ga	94,3	$2,9 \cdot 10^{-10}$	$1,4 \cdot 10^{-9}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$	-9,5	-8,9	-3,57	3,84
32	Ge	-	$7,0 \cdot 10^{-11}$	$2,0 \cdot 10^{-10}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	-10,2	-9,7	-4,72	4,10
33	As	-	$2,0 \cdot 10^{-8}$	$2,3 \cdot 10^{-8}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$	-7,7	-7,6	-4,64	4,62
34	Se	-	$1,3 \cdot 10^{-9}$	$2,5 \cdot 10^{-7}$	$6,3 \cdot 10^{-7}$	-8,9	-8,6	-6,20	4,23
35	Br	99,9	$8,3 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$2,6 \cdot 10^{-5}$	-3,1	-5,6	-4,58	7,05
37	Rb	99,9	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$1,8 \cdot 10^{-8}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	-5,9	-7,7	-2,74	6,44
38	Sr	99,9	$8,7 \cdot 10^{-5}$	$6,8 \cdot 10^{-7}$	$3,9 \cdot 10^{-3}$	-4,1	-6,2	-2,41	6,62

Т а б л и ц а 42 (окончание)

Атомный номер, элемент	% раст-воренной формы в океане от Σ (раствор + взвесь)	Концентрация			$\lg C_A(\text{ок})$	$\lg C_A(\text{реки})$	$\lg C_A(\text{лит})$	$\lg \tau_{\text{ок}}$	
		г-моль/л		г-моль/кг					
		океан	реки	литосфера					
39	Y	89,7	$1,5 \cdot 10^{-10}$	-	$3,3 \cdot 10^{-4}$	-9,8	-	-3,48	-
40	Zr	87,0	$3,3 \cdot 10^{-10}$	$2,9 \cdot 10^{-8}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$	-9,5	-7,5	-2,72	2,51
41	Nb	-	$5,4 \cdot 10^{-11}$	$1,1 \cdot 10^{-10}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	-10,3	-10,0	-3,66	4,22
42	Mo	99,0	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$5,2 \cdot 10^{-9}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	-7,0	-8,3	-5,00	5,85
47	Ag	97,1	$2,8 \cdot 10$	$5,4 \cdot 10$	$6,5 \cdot 10$	-10,6	-10,3	-6,19	4,23
48	Cd	96,8	$6,3 \cdot 10^{-10}$	$1,8 \cdot 10^{-9}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	-9,2	-8,7	-5,92	4,08
49	In	-	$1,0 \cdot 10^{-12}$	-	$2,2 \cdot 10^{-6}$	-12,0	-	-5,66	-
50	Sn	-	$4,2 \cdot 10^{-12}$	$3,4 \cdot 10^{-10}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$	-11,4	-9,5	-4,68	2,61
51	Sb	99,7	$2,5 \cdot 10^{-9}$	$8,2 \cdot 10^{-9}$	$4,1 \cdot 10^{-6}$	-8,6	-8,1	-5,39	4,00
53	I	99,9	$3,9 \cdot 10^{-7}$	$5,5 \cdot 10^{-7}$	$3,2 \cdot 10^{-6}$	-6,4	-6,3	-5,49	4,48
55	Cs	99,9	$2,3 \cdot 10^{-9}$	$2,3 \cdot 10^{-10}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$	-8,6	-9,6	-4,55	5,53
56	Ba	99,6	$7,3 \cdot 10^{-8}$	$4,4 \cdot 10^{-7}$	$4,3 \cdot 10^{-3}$	-7,1	-6,4	-2,37	3,90
57	La	93,8	$2,2 \cdot 10^{-11}$	$3,6 \cdot 10^{-10}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	-10,7	-9,4	-3,90	3,31
58	Ce	63,8	$2,1 \cdot 10^{-11}$	$5,3 \cdot 10^{-11}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	-10,7	-10,2	-3,49	4,11
59	Pr	-	$4,3 \cdot 10^{-12}$	$5,0 \cdot 10^{-11}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	-11,4	-10,3	-4,30	3,49

60	Nd	-	$2,1 \cdot 10^{-11}$	$2,8 \cdot 10^{-10}$
62	Sm	-	$2,7 \cdot 10^{-12}$	$5,3 \cdot 10^{-11}$
63	Eu	88,7	$7,0 \cdot 10^{-13}$	$6,6 \cdot 10^{-12}$
64	Gd	-	$4,5 \cdot 10^{-12}$	$5,1 \cdot 10^{-11}$
65	Tb	-	$6,0 \cdot 10^{-13}$	$6,3 \cdot 10^{-12}$
66	Dy	-	$6,0 \cdot 10^{-12}$	$3,0 \cdot 10^{-11}$
67	Ho	-	$1,9 \cdot 10^{-12}$	$6,1 \cdot 10^{-12}$
68	Er	-	$4,2 \cdot 10^{-12}$	$2,4 \cdot 10^{-11}$
69	Tm	-	$1,2 \cdot 10^{-12}$	$5,9 \cdot 10^{-12}$
70	Yb	-	$4,6 \cdot 10^{-12}$	$2,3 \cdot 10^{-11}$
71	Lu	75,0	$1,1 \cdot 10^{-12}$	$5,7 \cdot 10^{-12}$
72	Hf	-	$3,9 \cdot 10^{-12}$	$5,6 \cdot 10^{-11}$
73	Ta	-	$1,4 \cdot 10^{-11}$	$1,1 \cdot 10^{-11}$
74	W	-	$4,9 \cdot 10^{-11}$	$1,6 \cdot 10^{-10}$
75	Re	-	$2,0 \cdot 10^{-10}$	-
79	Au	-	$2,0 \cdot 10^{-11}$	$1,0 \cdot 10^{-11}$
80	Hg	-	$5,0 \cdot 10^{-11}$	$3,5 \cdot 10^{-10}$
81	Tl	94,3	$6,4 \cdot 10^{-12}$	$3,5 \cdot 10^{-11}$
82	Pb	50,0	$1,0 \cdot 10^{-11}$	$4,8 \cdot 10^{-10}$
92	U	99,9	$1,2 \cdot 10^{-8}$	$1,0 \cdot 10^{-9}$

$1,7 \cdot 10^{-4}$	-10,7	-9,6	-3,80	3,34
$4,7 \cdot 10^{-5}$	-11,6	-10,3	-4,33	3,28
$7,9 \cdot 10^{-6}$	-12,2	-11,2	-5,10	3,60
$6,4 \cdot 10^{-5}$	-11,5	-10,3	-4,19	3,48
$9,4 \cdot 10^{-6}$	-12,2	-11,2	-5,00	3,53
$2,8 \cdot 10^{-5}$	-11,2	-10,5	-4,55	3,50
$7,9 \cdot 10^{-6}$	-11,9	-11,2	-5,10	3,86
$2,4 \cdot 10^{-5}$	-11,4	-10,6	-4,62	3,80
$4,7 \cdot 10^{-6}$	-12,0	-11,2	-5,33	3,73
$1,7 \cdot 10^{-5}$	-11,3	-10,6	-4,80	3,84
$5,7 \cdot 10^{-6}$	-12,0	-11,2	-5,22	3,71
$5,6 \cdot 10^{-6}$	-10,4	-10,3	-5,25	4,37
$1,4 \cdot 10^{-5}$	-10,9	-11,0	-4,85	4,62
$7,1 \cdot 10^{-6}$	-9,3	-9,8	-5,15	5,03
$3,8 \cdot 10^{-9}$	-10,7	-	-8,42	-
$2,2 \cdot 10^{-8}$	-10,7	-11,0	-7,66	4,83
$4,1 \cdot 10^{-7}$	-11,3	-9,5	-6,39	2,69
$4,9 \cdot 10^{-6}$	-10,2	-10,4	-5,31	4,90
$7,7 \cdot 10^{-5}$	-11,0	-9,3	-4,11	3,39
$1,0 \cdot 10^{-5}$	-7,9	-9,0	-5,00	5,61

Ia	IIa											IIIa	IVa	Va	VIa
3 Li I	4 Be II											5 B III	6 C IV	7 N V	8 O VI	9 F -I
11 Na I	12 Mg II											13 Al III	14 Si IV	15 P V	16 S VI	17 Cl -I
19 K I	20 Ca II	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	VIIIb		Ib	IIb	31 Ga III	32 Ge IV	33 As V	34 Se VI	35 Br -I	
21 Sc III	22 Ti IV	23 V V	24 Cr VI	25 Mn II	26 Fe III	27 Co II	28 Ni II	29 Cu II	30 Zn II	31 Ga III	32 Ge IV	33 As V	34 Se VI	35 Br -I		
37 Rb I	38 Sr II	39 Y III	40 Zr IV	41 Nb V	42 Mo VI	43 (Tc) VII	44 Ru IV	45 Rh III	46 Pd II	47 Ag I	48 Cd II	49 In III	50 Sn IV	51 Sb V	52 Te VI	53 I V
55 Cs I	56 Ba II	57 La III	72 Hf IV	73 Ta V	74 W VI	75 Re VII	76 Os (IV)	77 Ir III	78 Pt (IV,II)	79 Au I	80 Hg II	81 Tl (III,I)	82 Pb II	83 Bi III		
59 Pr III	60 Nd III	61 (Pm)	62 Sm III	63 Eu III	64 Gd III	65 Tb III	66 Dy III	67 Ho III	68 Er III	69 Tm III	70 Yb III	71 Lu III				

Рис. 36. Периодическая система и концентрации элементов в океане

1 - "следовые элементы" < 50 нмоль/л; 2 - "следовые элементы" 0,05-50 нмоль/л;
3 - микроэлементы 0,05-50 мкмоль/л; 4 - основные элементы 0,05-50 ммоль/л; 5 - основные
элементы > 50 ммоль/л

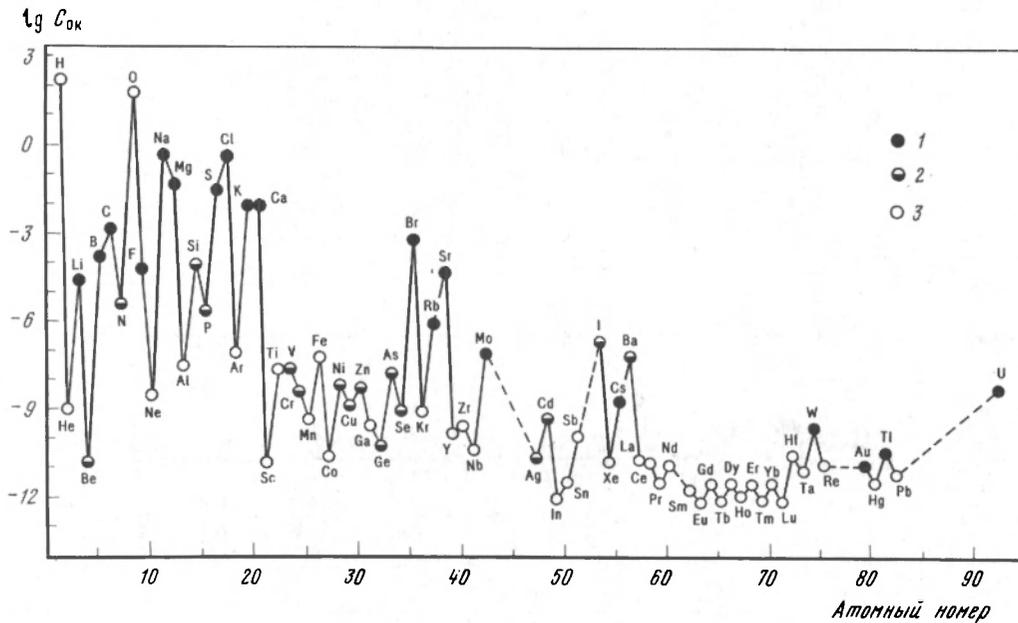


Рис. 37. Средние концентрации химических элементов в океане и типы их распределения: 1 - консервативный; 2 - биогенный, 3 - не имеющий общего определения (по: Bruland, 1983)

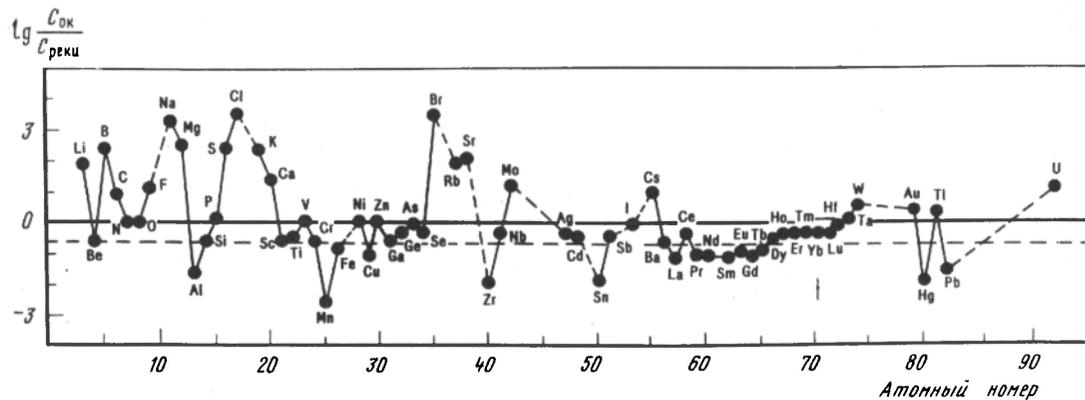


Рис. 38. Относительные концентрации растворенных форм элементов в океанской и речной воде

ми элементами в барьерных зонах океана начнем с рассмотрения процессов на геохимическом барьере река-море. Взаимная зависимость химического состава океанской и речной воды выявляется с помощью графика (рис. 38). На оси ординат отложены логарифмы отношений средних концентраций элементов в океане и в речном стоке, на оси абсцисс — атомные номера элементов. Сопоставление относительных концентраций элементов, представленных на рисунке 38, с результатами эмпирического исследования характера распределения их концентраций в океане (Bruland, 1983) (см. табл. 7) позволяет выявить следующее. Поле элементов, средние концентрации которых в океане превышают их средние концентрации в речном стоке, занято элементами, имеющими консервативный характер распределения в океане. Линия равных концентраций в океанской и речной воде объединяет элементы, имеющие биогенный тип распределения концентраций в океане. Следовательно, характерной особенностью биогенных элементов является приблизительное равенство их средних концентраций в океанской и речной воде. Особенности судьбы элементов, средние концентрации которых в реках почти на порядок и более превышают их средние концентрации в океане, состоит в удержании большей части стока в океан на барьере река-море.

Как видим, характер распределения элементов в океане практически безошибочно раскрывается через отношение их средних концентраций в океанской и речной воде, а именно:

Консервативный тип распределения в океане	$C_{A(ок)} > C_{A(реки)}$
Биогенный тип распределения в океане	$C_{A(ок)} \approx C_{A(реки)}$
Литогенный (элементы-гидролизаты)	$C_{A(ок)} \ll C_{A(реки)}$

График (см. рис. 38), позволяющий исследовать фиксированное соотношение концентраций элементов в океане и речном стоке, отражает статику системы, ее современное состояние, сложившееся в результате комплексного воздействия на нее многочисленных факторов и сохраняющееся практически неизменным за счет относительной стабильности процессов обмена веществом в барьерных зонах океана.

Рассмотрим динамику отношений между содержанием элементов в океане, речной воде и в литосфере, которая может быть раскрыта исследованием положения химических элементов в

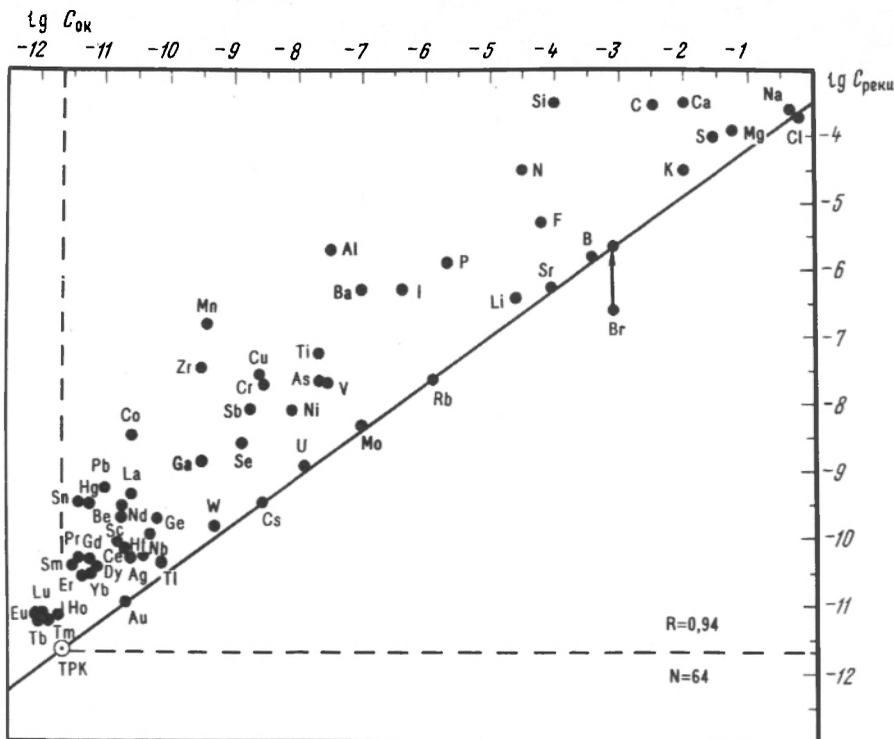


Рис. 41. Соотношение между концентрациями растворенных форм элементов в океанской и речной воде

зующей с осью абсцисс угол, тангенс которого равен 0,70. Эта линия описывается уравнением:

$$C_{\text{А(реки)}} = 10^{-3,4} \cdot C_{\text{А(ок)}}^{0,7} \quad (27)$$

Для выявления геохимического фактора, обусловившего именно такой характер распределения элементов на графике (см. рис. 41), следует обратиться к вопросу о генезисе элементов, содержащихся в речном стоке. Естественный химический состав речного стока формируется двумя основными источниками вещества. Один из них — вещество земной поверхности (горные породы, почвы, осадочные породы континентов и т. п.), другой — поверхность океана. С поверхности океана соли поступают в атмосферу с микробрызгами и с парами воды. Они переносятся воздушными массами на континенты, где участвуют в формирова-

нии солевого состава речных вод (Корж, 1976б). Если принять предположение о практической стабильности потока вещества в системе океан-атмосфера-континент в течение длительного многолетнего периода времени, то следует заключить, что элементы океанского генезиса поступают в реки в среднем в тех же соотношениях, в каких они поступают из океана в атмосферу. Таким образом, химический состав мирового речного стока, который изучен достаточно надежно, может быть использован как средство для выявления закономерностей выноса химических элементов из океана в атмосферу.

Соотношение концентраций элементов А и В в океанской и речной воде в соответствии с (27):

$$(C_A/C_B)_{\text{реки}} = (C_A/C_B)_{\text{ок}}^{0,7} \quad (28)$$

Это уравнение практически совпадает с установленным ранее (Корж, 1974) соотношением между концентрациями элементов в морской атмосфере и океанской воде:

$$(C_A/C_B)_{\text{атм}} = (C_A/C_B)_{\text{ок}}^{0,67} \quad (29)$$

Процесс выноса элементов из морской воды в атмосферу особенно детально изучен и описан на примере натрия и калия (Bloch, Лиеске, 1972). Результаты этих исследований представлены на рис. 42. При относительной влажности 70%, что соответствует средней относительной влажности атмосферы над Мировым океаном, процесс выноса в атмосферу натрия и калия описывается уравнением, аналогичным уравнению (28). Таким образом, уравнение (27) и (28) более точно, чем (29) отражает специфику миграционных потоков элементов из океана в атмосферу. Специфика эта выражается формулами:

$$C_{\text{А(конденсат)}} = 10^{-3,4} \cdot C_{\text{А(ок)}}^{0,7}; \quad (30)$$

$$(C_A/C_B)_{\text{атм}} = (C_A/C_B)_{\text{ок}}^{0,7} \quad (31)$$

Линия, описываемая формулой (30) на графике (см. рис. 41), проходит через Cl, Na, B, Sr, Li, Rb, Cs, Mo, U, W, Au и Br, объединяя элементы с большими различиями их химических и физических свойств общим законом дистилляции солей, который, очевидно, обусловлен кинетическими закономерностями этого неравновесного процесса, а также структурными и энергетическими особенностями поверхностного микрослоя океанской воды.

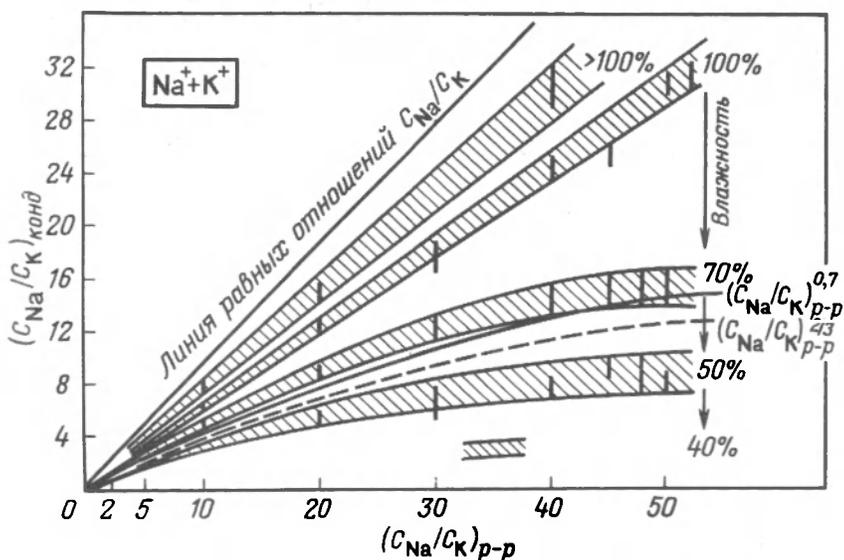


Рис. 42. Отношение концентраций (молярное) C_{Na}/C_K в растворе и конденсате

Если принять допущение об универсальности уравнений (30) и (31) независимо (в первом приближении) от природы и свойств элементов, то становится понятным и легко объяснимым факт исчезновения с поверхности океана элементов, концентрации которых в океанской воде представляют величины порядка 10^{-11} – 10^{-12} г-моль/л. Особенность миграционных свойств элементов, возникающая при этих концентрациях, обозначена положением на графике (см. рис. 41) точки равных концентраций (ТРК) ($\lg C_A = -11,65$). Характерной особенностью этой точки является равенство содержания элемента в океане и конденсате морской атмосферной влаги при исходной концентрации в океане $2,2 \cdot 10^{-12}$ г-моль/л. Это состояние системы неустойчиво, так как любое уменьшение концентрации в океане при недостаточно интенсивном перемешивании воды может привести к полному исчезновению элемента в поверхностных водах за счет нарастания относительной интенсивности его выноса в атмосферу. Так очевидно и происходит с элементами, которые согласно Бруланду, обозначены как "Surface depletion" (исчезающие с поверхности, см. табл. 7) и которые, имея большие различия физических и химических свойств, объединены геохимическим свойством — близостью их концентраций в океане к величине $2 \cdot 10^{-12}$ г-моль/л (Bruland, 1983).

Представленные здесь рассуждения и фактический материал подтверждают гипотезу о том, что процесс фракционной дистилляции химических элементов, выносимых с поверхности океана в атмосферу, с достаточной точностью описывается формулой (30), которая в соответствии с этим может служить основанием для оценки интенсивности потоков химических элементов в системе океан-атмосфера-континент.

Основная доля элементов, расположенных на линии фракционной дистилляции океанских солей, поступает в мировой речной сток за счет их выноса с поверхности океана и переноса воздушными массами на континент. Такие элементы мы называем циклическими. К ним относятся (не все в равной мере) Cl, Na, Br, B, Sr, Li, Rb, Mo, U, Cs и W. Расчет доли циклических солей в речном стоке и интенсивности потоков химических элементов в системе океан-атмосфера-континент рассмотрим на примере калия. Концентрация циклического калия определяется по (30) и составляет

$$C_{K(\text{конденсат})} = 10^{-3,4} \cdot C_{K(\text{ок})}^{0,7} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Отношение концентраций в речном стоке циклического ($1,3 \cdot 10^{-5}$ моль/л) и общего растворенного ($3,8 \cdot 10^{-5}$ моль/л) (см. табл. 42) калия, умноженное на величину ежегодно выносимого его количества с реками в океан ($5,8 \cdot 10^7$ т/год), дает величину ежегодного поступления этого элемента в мировой речной сток за счет переноса из океана через атмосферу на континент $2,2 \cdot 10^7$ т/год. Такой расчет циклических составляющих проведен и для других элементов, в водах мирового речного стока в растворенной форме. Результаты представлены в таблице 43. Точность оценки интенсивности потока из океана в атмосферу для элементов, имеющих консервативный тип распределения в океане, значительно выше, чем для элементов с иным типом распределения по причинам, которые уже указывались при обсуждении таблицы 32.

Графический способ исследования, представленный рисунками 39, 41 и 42, выявил нелинейный характер зависимости от исходных концентраций миграционных свойств элементов через барьеры литосфера-гидросфера, река-море, океан-атмосфера. Следовательно, геохимическое поведение элементов, находящихся в природе в микроконцентрациях, неадекватно поведению тех же элементов, содержащихся в литосфере и гидросфере в макро-

Интенсивность переноса химических элементов из
океана через атмосферу на континент

Атомный номер, элемент	Интенсивность потока (т/год)	Атомный номер, элемент	Интенсивность потока (т/год)	Атомный номер, элемент	Интенсивность потока (т/год)
3 Li	$4,0 \cdot 10^4$	29 Cu	$4,3 \cdot 10^2$	59 Pr	$1,5 \cdot 10^1$
4 Be	$2,5 \cdot 10^0$	30 Zn	$1,1 \cdot 10^3$	60 Nd	$4,5 \cdot 10^1$
5 B	$4,4 \cdot 10^5$	31 Ga	$1,3 \cdot 10^2$	62 Sm	$1,1 \cdot 10^1$
6 C	$1,6 \cdot 10^6$	32 Ge	$4,5 \cdot 10^1$	63 Eu	$5,2 \cdot 10^0$
7 N	$8,7 \cdot 10^4$	33 As	$2,7 \cdot 10^3$	64 Gd	$2,0 \cdot 10^1$
9 F	$2,0 \cdot 10^5$	34 Se	$4,2 \cdot 10^2$	65 Tb	$5,4 \cdot 10^0$
11 Na	$1,2 \cdot 10^8$	35 Br	$5,4 \cdot 10^6$	66 Dy	$2,1 \cdot 10^1$
12 Mg	$2,8 \cdot 10^7$	37 Rb	$6,3 \cdot 10^4$	67 Ho	$1,0 \cdot 10^1$
13 Al	$1,7 \cdot 10^3$	38 Sr	$1,2 \cdot 10^6$	68 Er	$1,6 \cdot 10^1$
14 Si	$2,7 \cdot 10^5$	39 Y	$1,1 \cdot 10^2$	69 Tm	$5,2 \cdot 10^0$
15 P	$2,8 \cdot 10^4$	40 Zr	$2,2 \cdot 10^2$	70 Yb	$2,0 \cdot 10^1$
16 S	$2,4 \cdot 10^7$	41 Nb	$5,2 \cdot 10^1$	71 Lu	$6,4 \cdot 10^0$
17 Cl	$2,1 \cdot 10^8$	42 Mo	$1,1 \cdot 10^4$	72 Hf	$8,7 \cdot 10^1$
19 K	$2,2 \cdot 10^7$	47 Ag	$4,0 \cdot 10^1$	73 Ta	$4,2 \cdot 10^1$
20 Ca	$2,3 \cdot 10^7$	48 Cd	$3,5 \cdot 10^2$	74 W	$5,7 \cdot 10^2$
21 Sc	$1,1 \cdot 10^1$	49 In	$4,2 \cdot 10^0$	75 Re	$5,8 \cdot 10^1$
22 Ti	$1,9 \cdot 10^3$	50 Sn	$1,1 \cdot 10^1$	79 Au	$7,3 \cdot 10^1$
23 V	$1,9 \cdot 10^3$	51 Sb	$1,0 \cdot 10^3$	80 Hg	$2,3 \cdot 10^1$
24 Cr	$7,2 \cdot 10^2$	53 I	$3,9 \cdot 10^4$	81 Tl	$1,2 \cdot 10^2$
25 Mn	$1,3 \cdot 10^2$	55 Cs	$1,1 \cdot 10^3$	82 Pb	$3,8 \cdot 10^1$
26 Fe	$2,4 \cdot 10^2$	56 Ba	$1,2 \cdot 10^4$	92 U	$6,4 \cdot 10^3$
27 Co	$2,5 \cdot 10^1$	57 La	$4,7 \cdot 10^1$		
28 Ni	$1,2 \cdot 10^3$	58 Ce	$4,3 \cdot 10^1$		

концентрациях (например, геохимическое поведение радиоактивных элементов в общем случае неадекватно поведению их стабильных изотопов) (Корж, 1989).

ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ЛИТОСФЕРЫ

Новый подход к изучению миграции вещества в барьерных зонах гидросферы (океан-атмосфера, река-море, литосфера-гидросфера) позволил выявить общий характер зависимости между концентрациями растворенных форм элементов и интенсивностью их переноса через геохимические барьеры, определить закономерности формирования элементного состава речной и океанской воды.

Для более полного раскрытия закономерностей формирования элементного состава гидросферы необходимо рассмотреть закономерности миграции элементов в системе речная взвесь-океанская взвесь-донные осадки.

Работы по выявлению зависимости между содержанием элементов в океанских осадках и условиями седиментации имеют непростую историю, детальное обсуждение которой не входит в наши задачи. Отметим некоторые основные ее этапы. Страхов (1976) сопоставил типы элементов, выделенные в зависимости от механизма их распределения в осадках океана с их химическими свойствами, используя периодическую систему Менделеева (рис. 43). В результате он пришел к выводу, что химический облик океанского осадка "определяется не непосредственно химическими процессами в водной массе океана, а опосредованно — через механическое фракционирование взвесей любого происхождения, разносимых и сортируемых движениями вод" (Страхов, 1976. С. 172).

Лисицын (1987) рассмотрел влияние на химический состав осадков иных факторов. Он выделил три типа океанского седиментогенеза: ледовый (главный агент подготовки, транспортировки и отложения — лед), аридный (главный фактор — ветер), гумидный (главный фактор — вода). В формировании химического состава пелагических осадков определяющую роль, как правило, играют процессы биогенного характера. Как отметил Лисицын (1978), важнейший для седиментации вид деятельности бентоса — ассимиляция, т. е. изменение концентраций и форм большинства элементов, находящихся в океанской воде. Изученность элементного состава океанской взвеси и донных осадков еще далеко не удовлетворительна. Этот раздел океано-

Период	Группы элементов										
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII			0
1	H						(H)				He
2	Li	Be	B	C	N	O	F				Ne
3	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl				Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	
	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br				Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	
	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	J				Xe
6	Cs	Ba	La*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	
	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At				Rn
7	Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U**					

* Лантаноиды

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

** Трансурановые элементы

Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

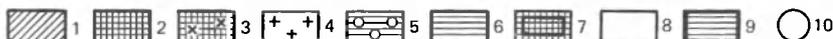


Рис. 43. Типы элементов по характеру механизма их распределения в осадках (по: Страхов, 1976)

1 - атмогены твердых фаз не образуют; 2 - биогенная группа, накопление в седиментогенезе; 3 - биогенная группа, накопление в диагенезе; 4 - в осадках океанов только в жидкой форме; 5 - распределяемые фракционированием с некоторым участием биоса; 6 - распределяемые фракционированием взвесей; 7 - биогенные, породообразующие; 8 - предположительно распределяемые фракционированием взвесей; 9 - компоненты железо-марганцевых руд в пелагических отложениях; 10 - эмбриональные рудные концентрации в пелагических илах

логии находится на стадии первоначального накопления фактического материала, позволяющего решать лишь некоторые частные геохимические задачи.

Значительно лучше изучен состав железомарганцевых конкреций. В обстоятельной работе Батурин (1986) обобщил результаты исследования процессов образования ЖМК, а также привел

Период	Группы элементов									
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
2	Li	Be	B	C	N	O	F			
3	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl			
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br			
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd
	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	? J			
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt
	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At			
7		Ra	Ac	Th	Pa	U				

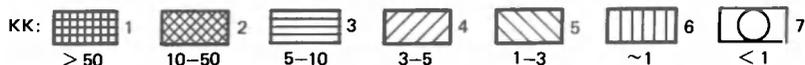


Рис. 44. Коэффициенты концентрирования элементов в конкрециях (по: Батурин, 1986)

сведения об элементном составе конкреций и осадков океана. Им рассчитаны коэффициенты концентрирования (отношение концентраций элементов в ЖМК к их концентрациям в осадках океана), которые исследованы с использованием таблицы Менделеева (рис. 44). Сопоставление коэффициентов концентрирования элементов в ЖМК с химическими свойствами элементов выявляет отсутствие непосредственной зависимости между ними. Вопрос о том, каким образом эта зависимость опосредована, остается пока неясным. Задача выявления закономерностей формирования элементного состава водной взвеси, донных осадков и ЖМК требует разработки и применения новых методологических подходов.

Рассмотрим новые возможности выявления геохимических свойств элементов путем графического сопоставления их средних концентраций, представленных в различных координатах.

Средний элементный состав различных частей литосферы представлен в таблице 44. Информацию о содержании элементов

Средний элементный состав океанской взвеси,
океанских осадков и железомарганцевых конкреций

АТОМНЫЙ НОМЕР, ЭЛЕМЕНТ	$C_{\text{ок. вз.}}$ Г-МОЛЬ/КГ	$\lg C_{\text{океан.}}$ ВЗВЕСЬ	$C_{\text{ок. ос.}}$ Г-МОЛЬ/КГ	$\lg C_{\text{океан.}}$ ОСАДКИ	$C_{\text{ЖМК}}$ Г-МОЛЬ/КГ	$\lg C_{\text{ЖМК}}$
1	2	3	4	5	6	7
3 Li	$2,4 \cdot 10^{-3}$	-2,62	$6,8 \cdot 10^{-3}$	-2,20	$1,1 \cdot 10^{-2}$	-1,94
4 Be			$2,9 \cdot 10^{-4}$	-3,54	$2,7 \cdot 10^{-4}$	-3,56
5 B			$1,8 \cdot 10^{-2}$	-1,73	$2,3 \cdot 10^{-2}$	-1,64
6 C			$2,5 \cdot 10^{-1}$	-0,60	$8,3 \cdot 10^{-2}$	-1,08
7 N			$4,3 \cdot 10^{-2}$	-1,37	$1,4 \cdot 10^{-2}$	-1,85
8 O			27	1,43	20,6	1,31
9 F			$2,6 \cdot 10^{-2}$	-1,58	$1,0 \cdot 10^{-2}$	-2,00
11 Na			0,80	-0,10	0,87	-0,06
12 Mg			0,58	-0,23	0,66	-0,18
13 Al	$2,0 \cdot 10^{-1}$	-0,70	2,0	0,30	1,0	0
14 Si	1,1	0,04	7,0	0,85	2,75	0,44
15 P	$9,6 \cdot 10^{-2}$	-1,0	$3,5 \cdot 10^{-2}$	-1,45	$8,0 \cdot 10^{-2}$	-1,10
16 S			$9,3 \cdot 10^{-2}$	-1,03	0,16	-0,81
17 Cl			0,70	-0,15	0,14	-0,85
19 K			0,34	-0,47	0,18	-0,75
20 Ca			3,4	0,53	0,58	-0,24
21 Sc	$2,7 \cdot 10^{-5}$	-4,57	$3,1 \cdot 10^{-4}$	-3,5	$2,2 \cdot 10^{-4}$	-3,65
22 Ti	$3,7 \cdot 10^{-4}$	-3,43	$5,4 \cdot 10^{-2}$	-1,26	0,14	-0,85
23 V	$5,9 \cdot 10^{-4}$	-3,23	$2,0 \cdot 10^{-3}$	-2,71	$9,8 \cdot 10^{-3}$	-2,00
24 Cr	$1,5 \cdot 10^{-3}$	-2,82	$1,2 \cdot 10^{-3}$	-2,94	$6,7 \cdot 10^{-4}$	-3,17
25 Mn	$2,7 \cdot 10^{-3}$	-2,57	$5,5 \cdot 10^{-2}$	-1,26	3,38	0,53
26 Fe	$1,1 \cdot 10^{-1}$	-0,96	0,68	-0,17	2,24	0,35
27 Co	$8,5 \cdot 10^{-5}$	-4,07	$1,1 \cdot 10^{-3}$	-2,96	$4,6 \cdot 10^{-2}$	-1,34
28 Ni	$1,7 \cdot 10^{-3}$	-2,77	$1,7 \cdot 10^{-3}$	-2,77	$1,1 \cdot 10^{-1}$	-0,95
29 Cu	$7,1 \cdot 10^{-3}$	-2,15	$3,8 \cdot 10^{-3}$	-2,42	$7,1 \cdot 10^{-2}$	-1,15
30 Zn	$9,2 \cdot 10^{-3}$	-2,04	$2,0 \cdot 10^{-3}$	-2,70	$1,8 \cdot 10^{-2}$	-1,74
31 Ga	$2,8 \cdot 10^{-5}$	-4,55	$2,9 \cdot 10^{-4}$	-3,54	$1,4 \cdot 10^{-4}$	-3,84
32 Ge			$2,2 \cdot 10^{-5}$	-4,66	$1,1 \cdot 10^{-5}$	-4,96
33 As			$2,7 \cdot 10^{-4}$	-3,57	$1,9 \cdot 10^{-3}$	-2,73
34 Se			$2,5 \cdot 10^{-6}$	-5,60	$7,6 \cdot 10^{-6}$	-5,12
35 Br			$0,87 \cdot 10^{-3}$	-3,06	$5,0 \cdot 10^{-4}$	-3,30

Т а б л и ц а 44 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7
37 Rb	$6,3 \cdot 10^{-4}$	-3,20	$1,2 \cdot 10^{-3}$	-2,93	$2,0 \cdot 10^{-4}$	-3,70
38 Sr	$4,1 \cdot 10^{-3}$	-2,40	$8,6 \cdot 10^{-3}$	-2,07	$9,5 \cdot 10^{-3}$	-2,02
39 Y	$5,6 \cdot 10^{-5}$	-4,25	$1,1 \cdot 10^{-3}$	-2,95	$1,7 \cdot 10^{-3}$	-2,77
40 Zr	$2,2 \cdot 10^{-4}$	-3,66	$1,9 \cdot 10^{-3}$	-2,73	$6,1 \cdot 10^{-3}$	-2,21
41 Nb			$1,1 \cdot 10^{-4}$	-3,97	$5,4 \cdot 10^{-4}$	-3,27
42 Mo	$4,2 \cdot 10^{-5}$	-4,38	$1,0 \cdot 10^{-4}$	-4,00	$4,2 \cdot 10^{-3}$	-2,38
47 Ag	$6,5 \cdot 10^{-5}$	-4,20	$3,7 \cdot 10^{-7}$	-6,43	$8,3 \cdot 10^{-7}$	-6,08
48 Cd	$7,5 \cdot 10^{-5}$	-4,12	$5,0 \cdot 10^{-6}$	-5,30	$8,9 \cdot 10^{-5}$	-4,05
49 In			$7,0 \cdot 10^{-7}$	-6,16	$2,2 \cdot 10^{-6}$	-5,66
50 Sn			$8,4 \cdot 10^{-5}$	-4,07	$1,7 \cdot 10^{-5}$	-4,77
51 Sb	$2,0 \cdot 10^{-5}$	-4,70	$1,6 \cdot 10^{-5}$	-4,78	$3,3 \cdot 10^{-4}$	-3,48
53 I			$2,4 \cdot 10^{-4}$	-3,63		
55 Cs	$1,5 \cdot 10^{-5}$	-4,82	$5,3 \cdot 10^{-5}$	-4,48	$7,5 \cdot 10^{-6}$	-5,12
56 Ba	$1,5 \cdot 10^{-3}$	-2,82	$1,9 \cdot 10^{-2}$	-1,72	$1,7 \cdot 10^{-2}$	-1,78
57 La	$1,4 \cdot 10^{-5}$	-4,85	$4,3 \cdot 10^{-4}$	-3,36	$1,3 \cdot 10^{-3}$	-2,89
58 Ce	$2,4 \cdot 10^{-5}$	-4,62				
63 Eu	$5,5 \cdot 10^{-7}$	-6,27				
71 Lu	$0,8 \cdot 10^{-6}$	-6,10				
72 Hf	$2,8 \cdot 10^{-6}$	-5,55	$2,2 \cdot 10^{-5}$	-4,65	$4,5 \cdot 10^{-5}$	-4,35
73 Ta			$5,5 \cdot 10^{-6}$	-5,26	$(5,5 \cdot 10^{-5})$	$(-4,26)?$
74 W			$5,4 \cdot 10^{-5}$	-4,26	$5,4 \cdot 10^{-4}$	-3,27
75 Re			$1,6 \cdot 10^{-9}$	-8,80	$5,4 \cdot 10^{-9}$	-8,27
79 Au			$1,0 \cdot 10^{-8}$	-8,00	$1,0 \cdot 10^{-8}$	-8,00
80 Hg			$2,2 \cdot 10^{-7}$	-6,65	$1,0 \cdot 10^{-9}$	-9,00
81 Tl	$1,5 \cdot 10^{-5}$	-4,82	$8,8 \cdot 10^{-6}$	-5,05	$7,3 \cdot 10^{-4}$	-3,13
82 Pb	$7,2 \cdot 10^{-4}$	-3,14	$1,9 \cdot 10^{-4}$	-3,71	$4,3 \cdot 10^{-3}$	-2,36
92 U	$4,6 \cdot 10^{-6}$	-5,34	$8,4 \cdot 10^{-6}$	-5,07	$2,1 \cdot 10^{-5}$	-4,68

в геосфере удобно представить в виде относительных концентраций. На рис. 45 приведены средние значения концентраций элементов в речных и океанских взвесах, океанских осадках, железомарганцевых конкрециях и осадочных породах континентов, отнесенные к их средним концентрациям в литосфере. Можно выделить группу элементов, средние концентрации которых в речной взвеси, океанских осадках и осадочных породах континентов мало отличаются от их средних концентраций в

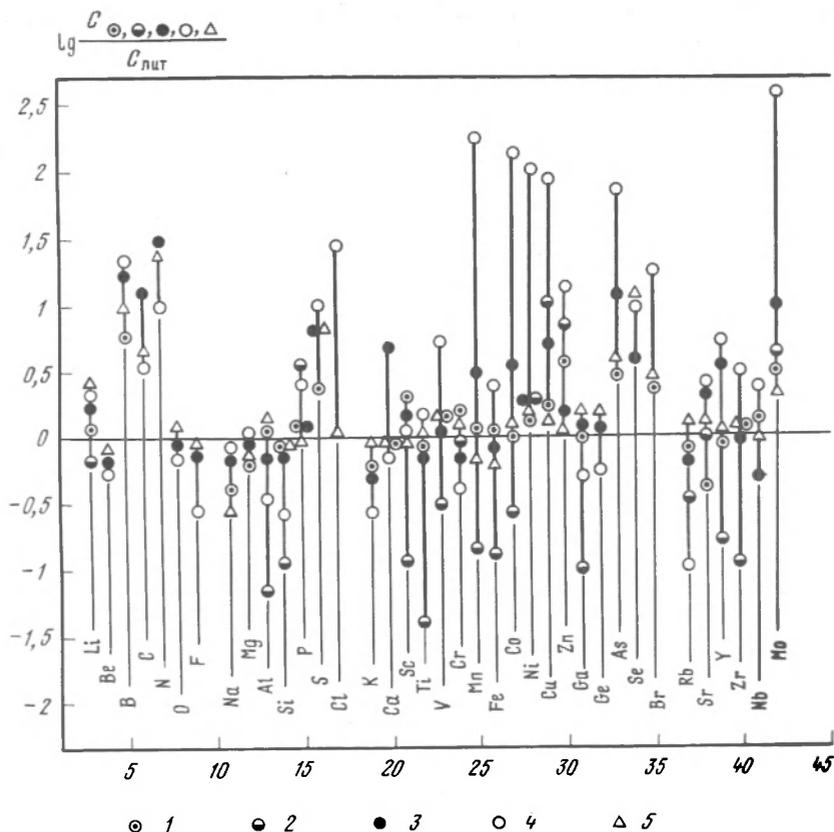
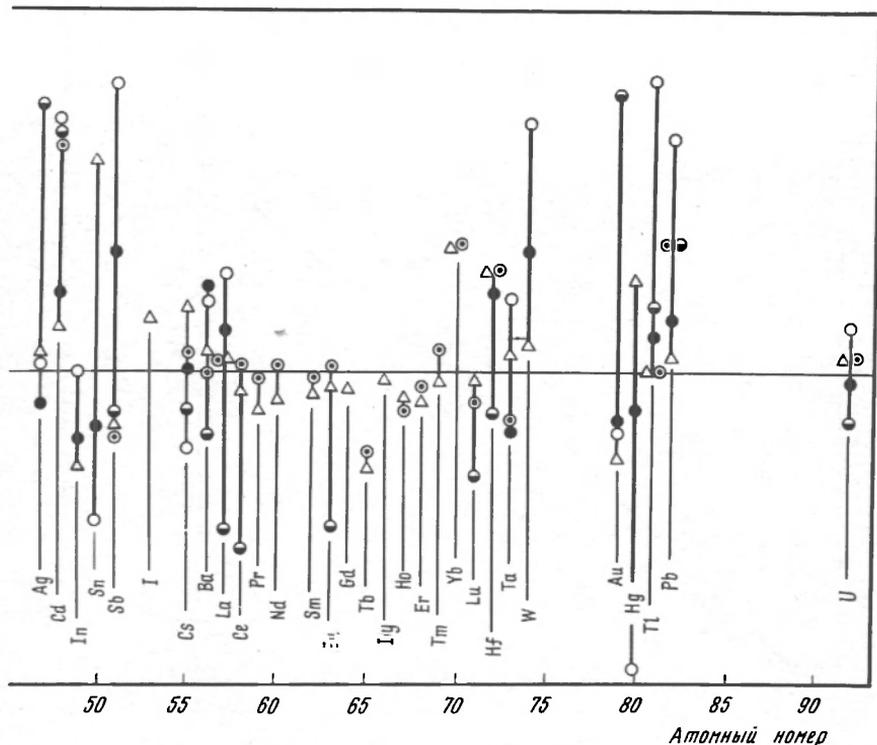


Рис. 45. Средние относительные концентрации элементов в отдельных частях литосферы:

1 - речная взвесь, 2 - океанская взвесь, 3 - океанские осадки, 4 - железомарганцевые конкреции, 5 - осадочные породы континентов

литосфере (например, Li, Be, O, Mg, Cr и др.). Для большого числа элементов наблюдаются значительные различия между средними концентрациями в литосфере, океанской взвеси и железомарганцевых конкрециях (например, V, Mn, Fe, Co, Ni). Обращает на себя внимание резкий скачок (с изменением знака) величины $\lg(C_{\text{жмк}}/C_{\text{лит}})$ для рядом стоящих элементов Cr-Mn [(-0,4) - (+2,2)]; Sn-Sb [(-1,1) - (+2,1)]; Hg-Tl [(-2,6) - (+2,2)]. Мерой различия элементного состава отдельных частей литосферы может служить коэффициент парной корреляции. В таблице 45 представлены коэффициенты парной корреляции элементного состава различных частей литосферы (коэффициенты



корреляции рассчитаны для логарифмов концентраций, выраженных в молярной форме), а также значения тангенса угла наклона графического решения уравнения регрессии

$$\bar{Y} = n\bar{X} + b. \quad (34)$$

Здесь \bar{X} и \bar{Y} — логарифмы концентраций элементов.

На рис. 23 в логарифмических координатах приведено соотношение средних концентраций элементов в литосфере и речной взвеси. Для 49 изученных элементов коэффициент корреляции равен 0,975, а тангенс угла наклона графического решения уравнения, полученного методом линейной регрессии равен 0,88, т. е. зависимость между содержанием элементов в речной взвеси и в литосфере в общем случае нелинейна. Это указывает на то, что обмен элементами в указанной системе в значительной мере зависит от процессов, происходящих на поверхности речной взвеси, включая процессы сорбции-десорбции.

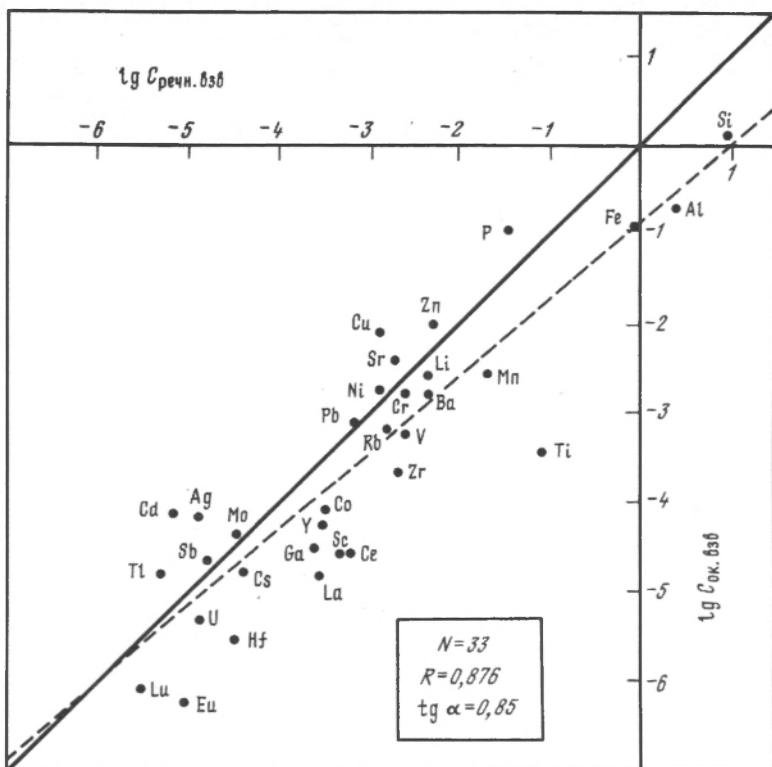


Рис. 46. Соотношение между концентрациями элементов в речной и океанской взвеси

На рис. 46 в логарифмических координатах представлено соотношение средних концентраций элементов в речной и океанской взвеси. Для 33 изученных элементов коэффициент корреляции равен 0,876, а тангенс угла наклона графического решения уравнения, полученного методом линейной регрессии — 0,85. Это, как и в рассмотренном выше случае, указывает на существенную роль в формировании элементного состава океанской взвеси процессов обмена веществом, происходящих на поверхности взвешенных частиц. Однако при относительно малом количестве изученных элементов (33 элемента) точность определения общего характера зависимости элементного состава океанской взвеси от процессов на поверхности взвешенных частиц невысока. Линия, соответствующая графическому решению уравнения линейной регрессии (см. рис. 46), приблизительно на 0,7-0,8 сдвинута вправо по оси абсцисс по сравнению с аналогичной линией на рис. 23. Это указывает на то, что концентра-

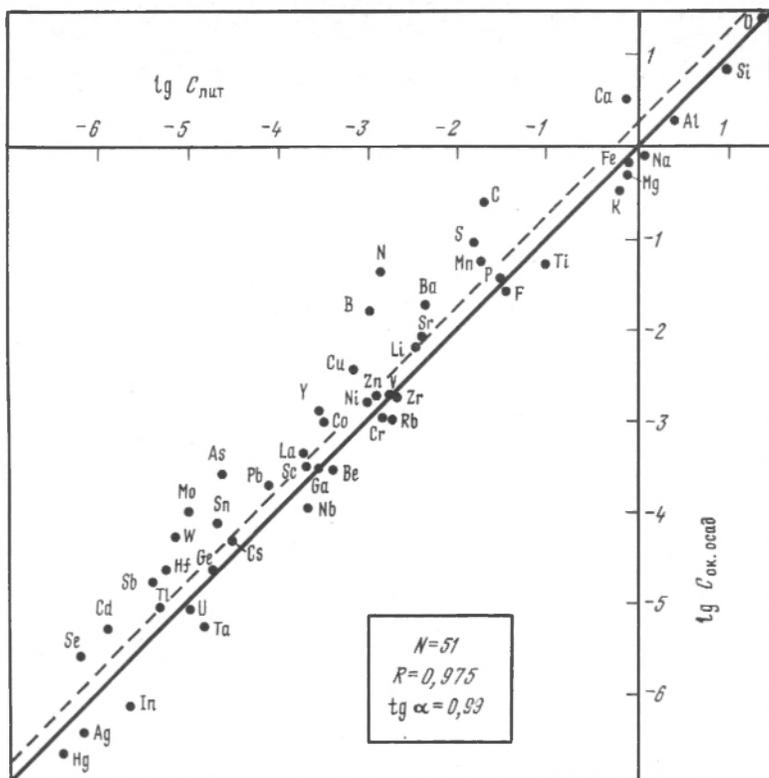


Рис. 48. Соотношение между концентрациями элементов в литосфере и океанских осадках

нута влево от линии равных концентраций. Это указывает на то, что содержание органического вещества в океанских осадках значительно меньше, чем в океанской взвеси. Однако малое количество изученных элементов и малое количество определений отдельных элементов в океанской взвеси не позволяют с помощью графического исследования получить точную оценку соотношения содержания органического вещества в океанской взвеси и осадках.

Значительно лучше исследована система литосфера-океанские осадки (рис. 48). Коэффициент корреляции, рассчитанный для 51 элемента равен 0,975, а тангенс угла наклона 0,99. Следовательно, зависимость между содержанием элементов в литосфере и осадках океана в общем случае линейна. Линия, соответствующая уравнению, полученному методом линейной регрессии, пересекает ось ординат в точке 0,25. Следовательно, в осад-

**Коэффициенты корреляции и нелинейности,
расчитанные для элементных составов различных частей
литосферы**

Объект		Кол-во изученных элементов (N)	Кэфф. корреляции (R)	Кэфф. нелиней- ности (n)
1 (X)	2 (Y)			
Литосфера	Речная взвесь	49	0,970	0,88
Литосфера	Океанская взвесь	33	0,841	0,76
Литосфера	Океанские осадки	51	0,975	0,99
Литосфера	Железомарганце- вые конкреции	53	0,890	0,91
Литосфера	Осадочные породы Континентов	67	0,980	0,96
Речная взвесь	Океанская взвесь	33	0,876	0,85
Океан. взвесь	Океанские осадки	30	0,841	0,96
Речная взвесь	Океанские осадки	38	0,960	1,06
Осадочные по- роды конти- нентов	Океанские осадки	51	0,985	1,04
Осадки океана	Железомарганце- вые конкреции	51	0,940	0,95

как океана концентрация изученных элементов выше, чем в литосфере в среднем в $10^{0,25} = 1,78$ раз.

На рис. 49 показано соотношение средних концентраций элементов в океанских осадках и железомарганцевых конкрециях (ЖМК). Коэффициент корреляции для 51 изученного элемента равен 0,940, а тангенс угла наклона графического решения уравнения линейной регрессии — 0,95. Следовательно, зависимость между содержанием элементов в океанских осадках и в ЖМК в общем случае отлична от линейной, но это отличие не так велико, как в случаях приведенных на рис. 23 и 46.

Информативность графического представления результатов исследования элементного состава частей литосферы может резко увеличиться, если концентрации элементов выражать в относительных величинах. В качестве примера, рассмотрим график, приведенный на рис. 50. Все пространство на графике разделено осью ординат на поле элементов для которых

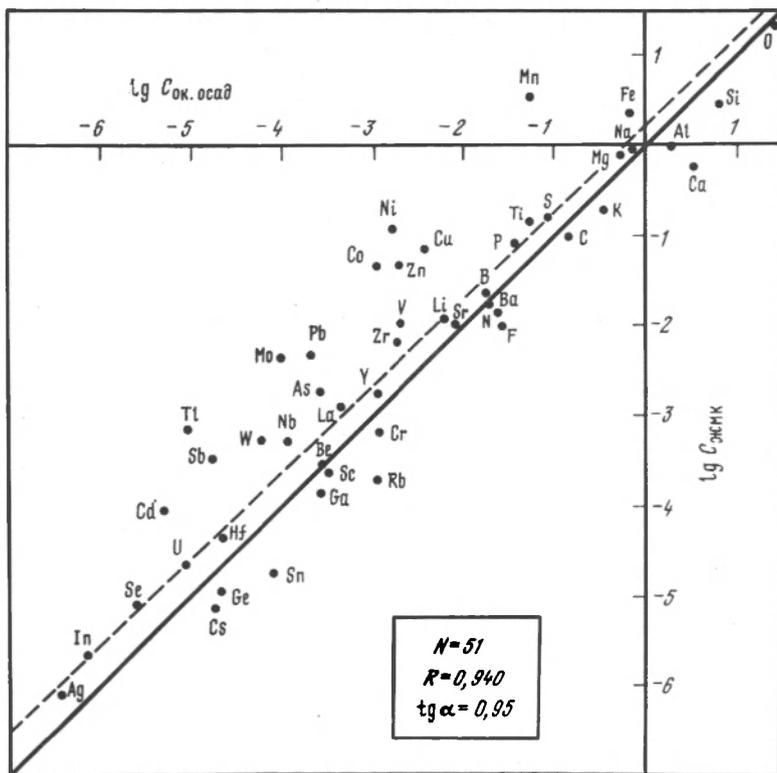


Рис. 49. Соотношение между концентрациями элементов в океанских осадках и железомарганцевых конкрециях

$C_{\text{ок.осад}} > C_{\text{лит}}$: P, Sc, Zn, Li, Ni, Tl, La, Pb, Mn, Y, Co, Se, Hf, Cd, Ba, Ca, Cu, S, Sb, W, Mo, As, C, B, N (расположены в порядке увеличения отношения $C_{\text{ок.осад}} / C_{\text{лит}}$) и на поле элементов, для которых $C_{\text{ок.осад}} < C_{\text{лит}}$: V, F, Mg, Ti, Al, Cr, Na, Be, Si, Rb, Ag, K, Nb, Au, Sn, (Ta), In (расположены в порядке уменьшения отношения $C_{\text{ок.осад}} / C_{\text{лит}}$). Для Zr, V, Ga, Cs, Ge, O, Fe $C_{\text{ок.осад}} = C_{\text{лит}}$. Ось абсцисс разделяет пространство на поле элементов для которых концентрации элементов в ЖМК больше, чем в литосфере: Ag, O, Ti, U, Sr, Li, Nb, Fe, Zr, Ba, C, Y, (Ta), V, La, Sb, Hf, N, Se, Zn, B, Pb, Cd, As, W, Cu, Ni, Sb, Tl, Co, Mn, Mo (расположены в порядке увеличения отношения $C_{\text{ЖМК}} / C_{\text{лит}}$), и на поле элементов, для которых концентрация элементов в ЖМК меньше, чем в литосфере: Mg, Ca, Na, Ge, Ga, Au, Cr, Al, K,

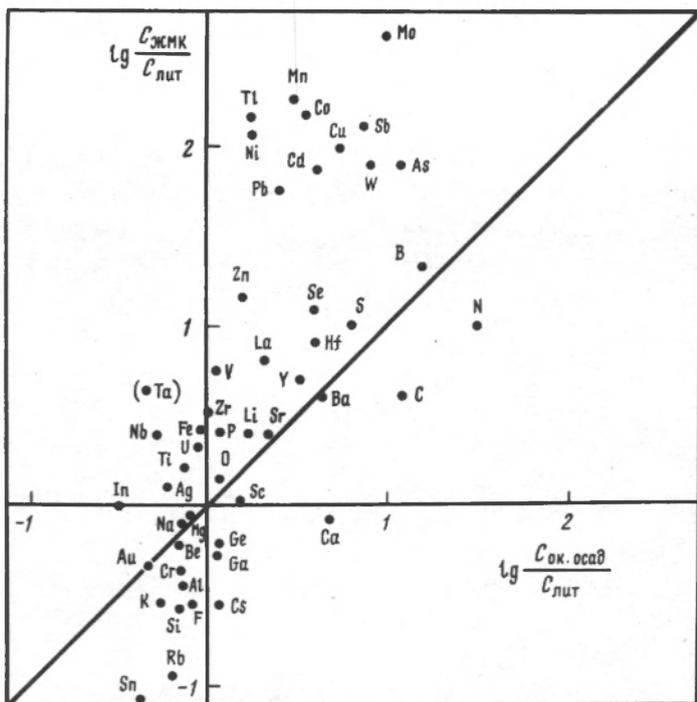


Рис. 50. Зависимость относительного содержания элементов в железомарганцевых конкрециях от их относительного содержания в осадках океана

F, Cs, Si, Rb, Sn (расположены в порядке уменьшения отношения $C_{ЖМК} / C_{лит}$). Для In и Sc $C_{ЖМК} = C_{лит}$.

Линия, проходящая под углом 45° через начало координат является геометрическим местом точек, для которых $C_{ЖМК} = C_{ок.осад}$. Она разделяет пространство на графике на поле элементов с концентрациями в ЖМК большими, чем в осадках океана: Sr, O, B, Y, Li, S, Hf, Ag, Ti, P, U, Fe, In, Se, La, Zr, Nb, (Ta), V, As, Zn, W, Sb, Cu, Cd, Pb, Mo, Co, Mn, Ni, Tl (расположены в порядке увеличения $C_{ЖМК} / C_{ок.осад}$) и на поле элементов для которых концентрация в ЖМК меньше, чем в осадках океана: Sc, Sr, K, Ge, Al, Ga, Si, C, N, F, Cs, Sn, Rb, Ca (расположены в порядке уменьшения $C_{ЖМК} / C_{ок.осад}$). Для Na, Mg, Be, Ba и Au $C_{ЖМК} \approx C_{ок.осад}$.

График позволяет выделить элементы, обладающие консервативным свойством в системе литосфера-океанские осадки-ЖМК: Mg, Na, O, Sc, Ge, Be, Ag, Ti, Ga.

Для выявления новых общих закономерностей формирования элементного состава ЖМК исследуем более детально свойства пространства, представленного на рис. 50.

1. Часть пространства, ограниченная осью абсцисс сверху и осью ординат слева.

Нахождение элементов в этой части пространства должно удовлетворять двум условиям : $C_{\text{ок.осад}} > C_{\text{лит}}$ и $C_{\text{ЖМК}} < C_{\text{лит}}$. В это пространство практически не попадает ни один химический элемент (для Са : $C_{\text{ЖМК}} - C_{\text{лит}}$). Следовательно, соотношение $C_{\text{ЖМК}} < C_{\text{лит}} < C_{\text{ок.осад}}$ является практически запрещенным. Можно сформулировать это следующим образом: *если концентрация элемента в осадках океана выше, чем в литосфере, то его концентрация в ЖМК, как правило, также выше, чем в литосфере.*

2. Часть пространства, ограниченная осью абсцисс снизу и осью ординат справа.

Нахождение элементов в этой части пространства должно удовлетворять двум условиям : $C_{\text{ок.осад}} < C_{\text{лит}}$ и $C_{\text{ЖМК}} > C_{\text{лит}}$. В это пространство попадают (Та), Nb, Ti и, возможно, U и Ag. Для этих элементов при концентрациях в осадках океана меньших, по сравнению с литосферой, их концентрации в ЖМК, выше, чем в литосфере. Для них соотношение концентраций имеет вид : $C_{\text{ок.осад}} < C_{\text{лит}} < C_{\text{ЖМК}}$.

3. Часть пространства, ограниченная сверху осью абсцисс и справа линией, проходящей через начало координат под углом 45° к оси абсцисс.

Нахождение элементов в этой части пространства должно удовлетворять трем условиям: $C_{\text{ок.осад}} < C_{\text{лит}}$; $C_{\text{ЖМК}} < C_{\text{лит}}$; $C_{\text{ЖМК}} > C_{\text{ок.осад}}$. В это пространство не попадает ни один химический элемент. Причины этого пока не ясны. Однако если дальнейшие геохимические исследования подтвердят незанятость этого пространства химическими элементами, то должно работать правило : *если концентрации элемента в осадках океана и в ЖМК ниже, чем в литосфере, то концентрация элемента в ЖМК не может быть выше, чем в осадках океана.*

Таким образом соотношение $C_{\text{лит}} > C_{\text{ЖМК}} > C_{\text{ок.осад}}$ имеет предельно малую вероятность осуществления.

4. Часть пространства, ограниченная осью ординат справа и линией, проходящей через начало координат под углом 45° слева. Нахождение элементов в этом пространстве должно удо-

6. Часть пространства ограниченная слева осью ординат и сверху линией, проходящей через начало координат под углом 45° .
 Нахождение элементов в этой части пространства должно удовлетворять трем условиям: $C_{\text{лит}} < C_{\text{ок. осад}} < C_{\text{ЖМК}}$.
 В это пространство попадают: Hg, Sn, K, Rb, Si.

Для Ge, Ga, Cs верно соотношение: $C_{\text{лит}} \approx C_{\text{ок. осад}} > C_{\text{ЖМК}}$.

5. Часть пространства ограниченная снизу осью абсцисс и слева линией, проходящей через начало координат под углом 45° .

Нахождение элементов в этом пространстве должно удовлетворять трем условиям: $C_{\text{ок. осад}} > C_{\text{лит}}$; $C_{\text{ЖМК}} > C_{\text{лит}}$; $C_{\text{ЖМК}} < C_{\text{ок. осад}}$. В это пространство попадают углерод и азот. Концентрация углерода в осадках океана в 12 раз, а в ЖМК в 6 раз выше, чем в литосфере. Концентрация азота выше чем в литосфере в океанских осадках приблизительно в 30 раз, а в ЖМК — в 10 раз. Уменьшение в ЖМК концентрации азота в 3 раза, углерода в 2 раза, по сравнению с их концентрацией в осадках океана можно объяснить процессами денитрификации и удалением карбоната кальция при формировании железомарганцевых конкреций. Нахождение элементов в этой части пространства должно удовлетворять соотношению: $C_{\text{лит}} < C_{\text{ЖМК}} < C_{\text{ок. осад}}$.

6. Часть пространства ограниченная слева осью ординат и справа линией, проходящей через начало координат под углом в 45° .

Нахождение элементов в этой части пространства должно удовлетворять трем условиям: $C_{\text{лит}} < C_{\text{ок. осад}}$; $C_{\text{лит}} < C_{\text{ЖМК}}$; $C_{\text{ок. осад}} < C_{\text{ЖМК}}$. В этой части пространства расположено наибольшее число изученных элементов: Mo, Mn, Tl, Ni, Co, Sb, Pb, Cd, Cu, W, As, Zn, Se, V, La, Hf, S, Y, P, Li, Sr, O. Для них верно соотношение $C_{\text{лит}} < C_{\text{ок. осад}} < C_{\text{ЖМК}}$. Концентрации элементов в этой части пространства возрастают в ряду литосфера-океанские осадки-ЖМК. Элементы, имеющие увеличение концентрации в ЖМК по сравнению с литосферой на 2-2,5 порядка образуют компактную группу, в которую входят Pb, Cd, W, As, Cu, Sb, Ni, Tl, Co, Mn, Mo. Для этих элементов рост концентраций в ряду литосфера-океанские осадки сохраняется и даже заметно усиливается в ряду океанские осадки-ЖМК. Например, концентрация W, Mo, Mn, Ni в осадках океана выше, чем в литосфере, соответственно, в 8, 10, 3 и 2 раза; в ЖМК выше чем в осадках океана, соответственно, в 10, 40, 60 и 62

раза. В этой части пространства преобладают типичные представители биофильных элементов. Положение в группе конкреционных элементов молибдена не вполне согласуется с найденным правилом, что указывает на необходимость внимательной проверки сведений о его содержании в океанских осадках и в ЖМК.

Образование ЖМК сопровождается увеличением концентрации биофильных элементов. Однако исключением из этого правила являются углерод и азот. Бор, имея концентрацию в осадках океана в 20 раз выше чем в литосфере, сохраняет ее практически без изменения в системе океанские осадки-ЖМК. Эти элементы (B, C, N) по геохимической классификации Садецки-Кардоша (см. табл. 2) отнесены к группе седиментофильных. Большинство элементов сульфатно-халькофильной группы (по классификации Садецки-Кардоша) находятся в секторе с соотношением концентраций: $C_{\text{лит}} < C_{\text{ок. осад}} < C_{\text{ЖМК}}$.

Особый интерес представляют элементы, расположенные по осям координат. Так, характерной особенностью Fe, Zr, V является увеличение их концентрации в ЖМК, соответственно, в 3; 3 и 6 раз при практическом равенстве содержания этих элементов в литосфере и осадках океана. Исследование этих элементов помогает выявить специфику процессов формирования ЖМК. Цирконий и ванадий по классификации Садецки-Кардоша отнесены к группе пегматитофильных. В этой же группе находятся титан и марганец, которые близко примыкают к оси ординат с той же стороны, что железо и ванадий. Большинство элементов, которые по геохимической классификации Садецки-Кардоша отнесены к литофильной группе, расположены в секторе с соотношением концентраций: $C_{\text{лит}} > C_{\text{ок. осад}} > C_{\text{ЖМК}}$. Для Ge, Tl и Se верно соотношение: $C_{\text{лит}} \sim C_{\text{ок. осад}} > C_{\text{ЖМК}}$.

Таким образом, график, представленный на рис. 50, позволил установить некоторые закономерности формирования элементного состава железомарганцевых конкреций. Так, с помощью графика удалось выявить группу элементов мало меняющих концентрацию в системе литосфера-океанские осадки-ЖМК. Наряду с накоплением большого числа элементов в ЖМК происходит уменьшение концентрации некоторых элементов по сравнению с осадками океана. Среди элементов понижающих свои концентрации в ЖМК преобладают литофильные элементы. Установлено, что наибольшая группа изученных элементов объединена закономер-

ностью $C_{\text{лит}} < C_{\text{ок.осад}} < C_{\text{ЖМК}}$. Из них можно выделить группу элементов, которые повышают свою концентрацию на 2-2,5 порядка по сравнению с литосферой и на один порядок — по сравнению с осадками океана. Это Zn, As, W, Cu, Cd, Sb, Co, Mo, Ni, Mn, Tl, которые мы обозначили как конкрециефильные.

Разделение элементов по группам в секторах на плоскости, представленной рис. 50, наиболее близко соответствует геохимической классификации элементов, предложенной Садецки-Кардошем в 1952 году (см. табл. 2). Рассмотренные свойства плоскости, представленной рис. 50, и характер расположения на ней химических элементов служат ориентиром в изучении многообразных процессов формирования железомарганцевых конкреций. Анализ диаграммы состояния системы литосфера-океанские осадки-ЖМК указывает на существенную роль биохимических процессов в формировании элементного состава конкреций. Это дает основание предположить, что наибольшая вероятность нахождения ЖМК в океане связана с регионами повышенной биологической продуктивности, длительное время сохраняющей локальную устойчивость. Такая устойчивость во времени может быть обусловлена геологическими (консервативными) причинами. Одной из них, например, может служить недавно обнаруженная связь между расположением регионов высокой биопродуктивности в океане и тектонических узлов (Байбулатова, Востоков, 1989). Сопоставление расположения на карте Мирового океана скоплений ЖМК (Кронен, 1982) с зонами повышенной биопродуктивности в океане (Байбулатова, Востоков, 1989) показывает, что совпадение этих регионов вероятно не случайно. Отсутствие больших скоплений ЖМК в прибрежных регионах указывает на то, что интенсивный привнос терригенного материала на дно океана является неблагоприятным фактором для развития процессов формирования конкреций. На это также указывает отсутствие скоплений ЖМК в Атлантическом океане в регионе, подверженном влиянию интенсивного выноса золотого материала из пустыни Сахара.

До настоящего времени геохимии не имеют общей теории формирования элементного состава литосферы. Работы в этой области, как правило, основаны на исследовании географии элементов, на изучении причин неравномерности их распределения на поверхности Земли (например, Добровольский, 1983). Есть бесспорные успехи в решении частных геохимических задач

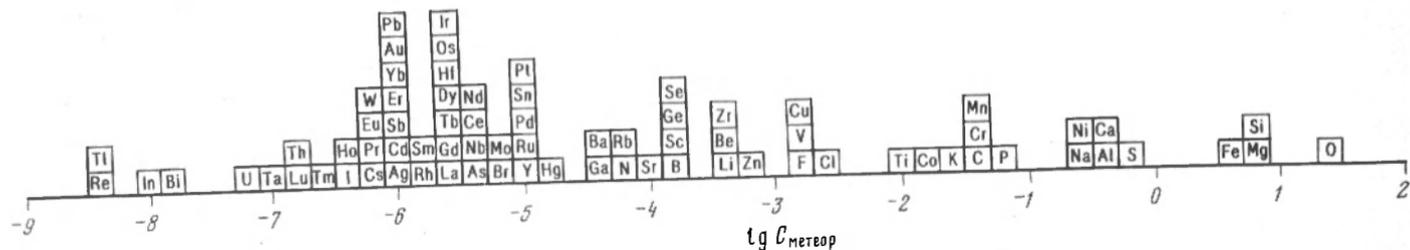


Рис. 51. Спектр концентраций элементов в каменных метеоритах

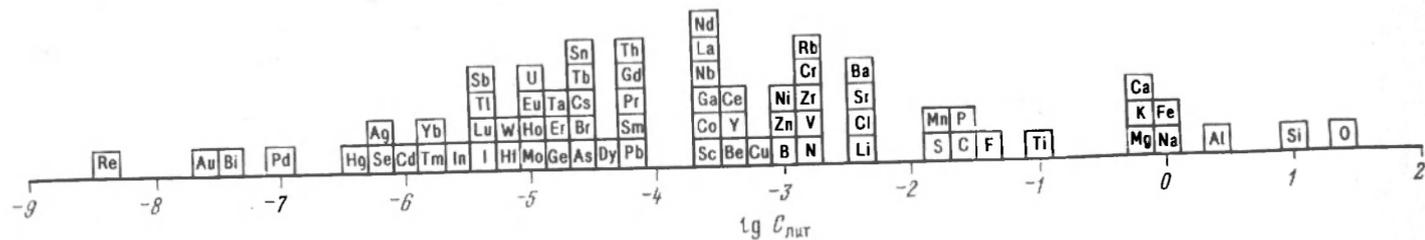


Рис. 52. Спектр концентраций элементов в литосфере

(Ферсман, 1934; Виноградов, 1959; Страхов, 1979; Волков, 1984; Батурин, 1986). Однако прежние методологические принципы, по-видимому, не достаточны для выявления общих закономерностей формирования элементного состава поверхности нашей планеты.

Рассмотрим новые возможности применения графического метода для решения проблемы формирования элементного состава литосферы (Корж, 1990б).

Имеются убедительные свидетельства того, что Земля в целом имеет элементный состав, близкий к составу каменных метеоритов (хондритов) (Ringwood, 1979). Различие элементного состава метеоритного вещества (рис. 51) и поверхности Земли (рис. 52) является одним из основных ориентиров в исследовании многообразных процессов, происходивших при формировании нашей планеты. В наших рассуждениях принимаем положение, согласно которому средний элементный состав протопланетного вещества практически идентичен среднему элементному составу каменных метеоритов (Ringwood, 1979). Графический способ сопоставления среднего элементного состава каменных метеоритов и литосферы, представленный рис. 53, приводит к выявлению следующих групп элементов (рассчитано по данным Виноградова А. П., 1962 г.).

$C_{\text{метеор}} > C_{\text{лит}}$: Ni, Se, Pd, Co, Au, Cr, Hg, S, Mg, Fe, Ge (всего 11 элементов, расположены в порядке уменьшения отношения $C_{\text{метеор}}/C_{\text{лит}}$).

$C_{\text{метеор}} \approx C_{\text{лит}}$: O, Si, Ca, C, P, Mn, Cl, V, Zn, Cu, Be, Sc, Mo, Hf, Yb, Cd, Ag, Re (всего 18 элементов, расположены в порядке распространенности).

$C_{\text{метеор}} < C_{\text{лит}}$: Al, Na, K, Ti, F, Li, Zr, Sr, Ba, Rb, N, B, Ga, Ce, Y, Nb, Nd, La, Pb, Sm, Gd, Dy, Tb, As, Br, Sn, Pr, Sb, Cs, Er, W, Th, Ho, Eu, Ta, U, Lu, I, Tm, Tl, In, Bi (всего 42 элемента, расположены в порядке распространенности).

Коэффициент корреляции между представленными в логарифмической форме концентрациями элементов в протопланетном веществе и в литосфере для 71 изученного химического элемента равен 0,87. Тангенс угла наклона графического решения уравнения линейной регрессии 0,745. Раздельное рассмотрение указанных групп элементов приводит к выявлению отдельных этапов формирования элементного состава литосферы.

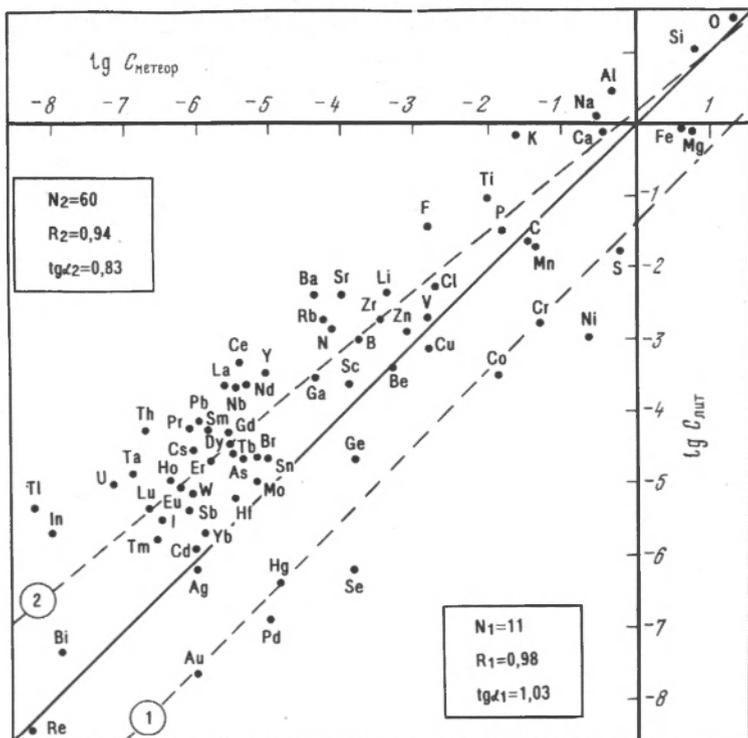


Рис. 53. Соотношение между концентрациями элементов в каменных метеоритах и литосфере

Коэффициент корреляции между концентрациями в протопланетном веществе и литосфере, рассчитанный для 11 элементов, имеющих соотношение концентраций $C_{\text{метеор}} \gg C_{\text{лит}}$ равен 0,98. Тангенс угла наклона графического решения уравнения линейной регрессии (на рис. 53 помечено цифрой 1) равен 1,02. Следовательно, в общем случае зависимость содержания элементов (которые условно можно назвать ядрообразующими) в литосфере от их содержания в протопланетном веществе линейна.

Мы используем сугубо формальный подход к сложной и еще недостаточно изученной проблеме образования элементного состава литосферы. Не претендуя на полное раскрытие процессов, этот метод позволил выявить значительное увеличение коэффициента корреляции, рассчитанного для указанных 11 элементов ($R=0,98$) по сравнению с рассчитанным для 71 изученного элемента ($R=0,87$). Это указывает на существование определенного процесса, выделяющего названные элементы из прото-

планетного вещества. В первом приближении процесс можно представить следующим образом.

На первых этапах фракционного разделения элементного состава протопланетного вещества основную роль, по-видимому, играли те его свойства, которые способствовали объединению рассеянных в пространстве частиц в крупные агрегаты.

Среди элементов, концентрация которых в протопланетном веществе значительно выше, чем в литосфере, Pd и Au отличаются особенно высокой химической инертностью и большой плотностью металлической формы. Большой плотностью обладает также металлическая ртуть. Такие элементы (Pd, Au, Hg) могут активно участвовать в формировании вначале крупных агрегатов и затем земного ядра за счет гравитационной аккреции уже на ранней стадии "сортировки" материала по химическому составу (Барсуков, 1988). Магнитные свойства, по-видимому, играют основную роль в обогащении земного ядра железом и его геохимическими аналогами: Co, Ni, Cr, Ge. Эти элементы могут химически связывать серу и селен, обогащая ими ядро Земли. Иные причины приводят к обогащению магнием вещества мантии.

Выявленная линейная зависимость между концентрациями в литосфере и протопланетном веществе для указанных 11 элементов позволяет сделать прогноз относительно тех элементов, содержание которых в литосфере еще недостаточно изучено. Например, можно ожидать, что по аналогии с Pd и Au концентрация Ru, Rh, Os, Ir и Pt в литосфере будут также на 1-2 порядка меньше, чем их концентрации в метеоритном веществе. Эта закономерность указывает также на сомнительность принятой в настоящее время оценки средней концентрации серебра в литосфере, которая в соответствии с выявленной закономерностью должна составлять величину на порядок ниже, т. е. $n \cdot 10^{-8}$ г-моль/кг.

Полагая, что поверхность Земли никогда не была расплавленной, В. И. Вернадский не находил геологических причин, которые могли бы объяснить химический состав литосферы. Исследуя причины разделения вещества Земли на оболочки, Виноградов (1959) обратился к зонной плавке.

Энергия гравитационной аккреции вещества, адиабатического сжатия во внутренних частях планеты и радиоактивного распада элементов привела к разогреву Земли, которая могла долгое

время иметь температуру поверхности 1000-1500⁰С (Виноградов, 1959; Сорохтин, 1974). При этой температуре вещество поверхности Земли находится в расплавленном состоянии. В этом случае может происходить фракционирование элементов по законам, которые аналогичны уже установленным для процесса обмена химическими элементами между океаном и атмосферой (Корж, 1987а). Возможность такого фракционирования элементов в расплавленном веществе Земли выявляется с помощью графика (см. рис. 53).

Коэффициент корреляции между концентрациями в протопланетном веществе и в литосфере, рассчитанный для 60 элементов (из расчета исключены 11 "ядрообразующих" элементов) равен 0,94. Тангенс угла наклона графического решения уравнения линейной регрессии (на рис. 53 помечено цифрой 2) равен 0,82. Следовательно, зависимость между содержанием этих 60 элементов в протопланетном веществе и в литосфере в общем случае нелинейна.

Закон фракционирования элементов в процессе обмена веществом на границе расплав-атмосфера по аналогии со случаем фракционирования на границе водный раствор-атмосфера (Корж, 1987а) можно записать в виде:

$$C_{\text{атм}} = k C_{\text{распл}}^n \quad (33)$$

где C — концентрации вещества на расплавленной поверхности Земли и в атмосфере; k — коэффициент, зависящий от условий процесса обмена веществом в системе расплав-атмосфера; n — коэффициент нелинейности.

Процесс фракционирования химических элементов на всей поверхности расплавленного вещества планеты приводит к неоднородности литосферы в глобальном масштабе. Это происходит за счет роста относительной интенсивности выноса в атмосферу элементов с меньшими концентрациями, приводящего к возникновению градиента концентраций. Это в свою очередь приводит к притоку малораспространенных элементов к поверхности расплава. При охлаждении Земли происходит конденсация вещества из атмосферы. При этом усиливается неоднородность литосферы, содержащей, согласно выявленной закономерности, относительно повышенные концентрации в поверхностном слое менее распространенных элементов. Этот процесс дифференциации элементного состава Земли является особенно существенным

в решении вопроса об изотопном фракционировании элементов в процессе формирования литосферы.

Изложенный здесь новый подход к исследованию элементного состава литосферы позволяет, в частности объяснить закономерность, выявленную А. П. Виноградовым, который писал: "... наблюдается, как общее правило, понижение значения отношения $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ к породам, выходящим непосредственно на поверхность Земли, т. е. в них происходит относительное обогащение тяжелым (менее распространенным — В. Д. Корж) изотопом ^{34}S " (Виноградов, 1959. С. 30). То же относится и к другим элементам, т. е. изотопы, содержащиеся в меньших концентрациях в изотопной смеси, в общем более активно "накапливаются в породах, лежащих ближе к поверхности Земли" (Виноградов, 1959. С. 33).

Согласно нашей модели фракционирования, элементный и изотопный составы поверхности литосферы должны заметно отличаться от состава вещества, находящегося в глубинных ее слоях. Поскольку изученность элементного состава поверхностного слоя литосферы во много раз превосходит изученность глубинных ее слоев, есть основание полагать, что средний элементный состав литосферы, представленный в работе Виноградова (1962) отвечает среднему составу лишь поверхности литосферы, а не ее общему среднему составу. Усредненный состав поверхностной и подповерхностной частей литосферы, согласно нашей модели, должен быть значительно ближе к элементному составу протопланетного вещества ("ядрообразующие" элементы из этих рассуждений исключаются).

Таким образом, опираясь на гипотезу о ведущей роли в формировании элементного состава литосферы процессов, происходивших в расплавленном веществе на поверхности Земли, применен новый методологический подход к решению этой геохимической проблемы. Показано, что процесс плавления поверхности Земли сопровождался обогащением литосферы не только летучими и легкоплавкими веществами, но более существенно — малораспространенными в протопланетном веществе элементами. Это, возможно, обусловлено спецификой обмена веществом на границе жидкость-газ (Корж, 1987а, б, 1988).

Постоянный поток космического вещества на остывшую поверхность Земли является реальным фактором формирования элементного состава литосферы который, возможно, сглаживает

результаты уже рассмотренных здесь процессов фракционного разделения элементов на поверхности планеты.

Интенсивность потока космического вещества на Землю оценивается различными авторами величиной в пределах 10^5 - 10^9 т/год (Голенецкий и др., 1981). Согласно этим оценкам, за всю историю Земли ($4,6 \cdot 10^9$ лет) на ее поверхности мог образоваться (при условии стабильности потока во времени) слой космического вещества от нескольких метров до километров.

При попадании метеорита в земную атмосферу значительная доля его энергии идет на нагрев до температуры плавления и испарение. У каменных метеоритов на высотах ~ 100 км 10-20% потерянной массы уносится за счет испарения (остальная доля потерянной массы уносится за счет механического сдувания расплавленной пленки). На высоте ~ 80 км эта доля возрастает до 50-100%. Еще ниже практически вся масса вещества, потерянная метеоритом, уносится за счет испарения (Бронштен, 1987). Интенсивность уноса нелетучих форм соединений в атмосферу с расплавленной поверхности метеорита в общем случае нелинейно зависит от их концентрации. Специфика процесса испарения такова: чем меньше концентрация элемента в падающем метеорите, тем в общем относительно интенсивнее его унос в атмосферу с расплавленной поверхности. Следовательно на стадии прохождения метеорита через атмосферу происходит изменение элементного состава его внешней оболочки не только за счет потери летучих веществ, но и за счет выявленной специфики уноса элементов с его расплавленной поверхности.

Элементный состав современной литосферы — это результат действия всех факторов, участвующих в преобразовании протопланетного вещества на фоне постоянного метеоритного потока. Экспериментальное изучение процессов выноса химических элементов с поверхности расплавленных метеоритов, исследование особенностей элементного состава их поверхностного микрослоя может дать определенный (возможно главный) аргумент, обосновывающий предположение о пребывании поверхности Земли в расплавленном состоянии на ранних этапах ее формирования.

элементов в мировом океане постулат обретает более конкретную форму: *геохимическая особенность каждого элемента определяет своеобразие зависимости между содержанием элементов в гидросфере и литосфере, их миграцию через геохимические барьеры, а также рассмотрев процессы обмена химическими элементами в биосфере, в отдельных системах и объектах, мы пришли к следующему постулату: функциональная особенность каждого элемента определяет своеобразие зависимости между его содержанием в объекте (системе) и интенсивностью процессов его миграции между объектом (системой) и окружающей средой.*

Эффективность применения этого постулата особенно велика в случаях исследования природных систем с многочисленными сложными процессами, например, биохимическими — при исследовании зависимости урожайности сельскохозяйственных культур от состава почв и от внесения удобрений; биогеохимическими — при исследовании закономерности формирования полезных ископаемых и т. д. Использование этого постулата для выявления функциональной роли каждого элемента в экологически неблагоприятных ситуациях, позволяет прогнозировать их развитие и, в конечном счете, дает ключ к решению задачи предотвращения экологических катастроф.

При изучении геохимической судьбы элементов в Мировом океане постулат обретает более конкретную форму: *геохимическая особенность каждого элемента определяет своеобразие зависимости между его содержанием в океане и интенсивностью глобальных процессов его миграции в барьерных зонах гидросферы* (Корж, 1985).

Графический способ представления этого постулата обладает наибольшей информативностью в случае, когда сопоставление интенсивности глобальных процессов переноса элементов в барьерных зонах гидросферы с их средними концентрациями в океане осуществляется на плоскости $\lg C_{OK} - \lg \tau$ (рис. 54). Здесь C_{OK} — средние концентрации элементов в океане (г-моль/л); τ — время пребывания элементов в океане, рассчитанное как частное от деления содержания растворенной формы элемента в океане на величину его ежегодного поступления с речной водой в растворенной форме. На графике представлены основные геохимические сведения о растворенных формах элементов в гидросфере. Линии, параллельные оси ординат, позволяют определить концентрации в океане растворенных форм

... постоянная равная 4,6; зволюят определить время пребывания растворенных форм элементов в океане и являются геометрическим местом точек, для которых отношение концентрации элементов в океане к их средним концентрациям в речном стоке — величина постоянная. Линии, проходящие под углом 45° к осям абсцисс и ординат, выявляют средние концентрации элементов в речном стоке (г-моль/л) в растворенной форме. Эту зависимость выявляем следующим образом. Уравнение прямой, пересекающей ось ординат под углом 45° в точке В имеет вид:

$$\lg \tau = a \cdot \lg C_{\text{ок}} + B, \quad (34)$$

где $a=1$. Выражая τ через средние концентрации элементов в океане и реках, получаем:

$$\lg (C_{\text{ок}} \cdot V_{\text{ок}}) / (C_{\text{реки}} \cdot V_{\text{реки}}) = \lg C_{\text{ок}} + B. \quad (35)$$

Здесь $V_{\text{ок}}$ — объем воды Мирового океана; $V_{\text{реки}}$ — объем речного стока в океан за год.

$$\lg C_{\text{ок}} - \lg C_{\text{реки}} + \lg (V_{\text{ок}}/V_{\text{реки}}) = \lg C_{\text{ок}} + B. \quad (36)$$

Так как $\lg (V_{\text{ок}}/V_{\text{реки}})$ — величина постоянная, равная 4,6; получаем:

$$\lg C_{\text{реки}} = 4,6 - B. \quad (37)$$

Если $B=8$, то $\lg C_{\text{реки}} = -3,4$; если $B=9$, то $\lg C_{\text{реки}} = -4,4$ и т. д.

Элементы на графике (см. рис. 54) образуют группировки, отражающие общность их геохимических свойств. Линия, проходящая параллельно оси абсцисс через $\tau = 40000$ лет (время пребывания воды в океане) разделяет все элементы на консервативные и неконсервативные. К этой линии примыкают элементы, имеющие в океане биогенный тип распределения, что выявляет (аналогично графику, на рис. 38) характерную особенность таких элементов — приблизительное равенство их средних концентраций в океанской и речной воде. Геохимическая система выявила также группу элементов, условно названную литогенными, особенностью которых является потеря большей части

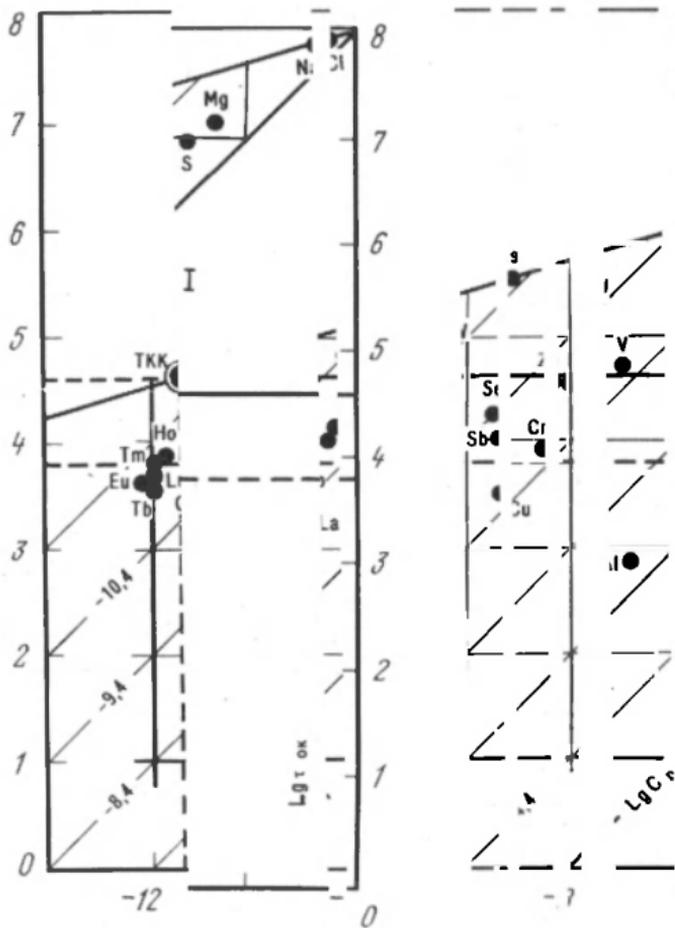


Рис. 54. И
I - конделения

СИСТ ЭЛ
- б енн

их речного стока на барьере река-море. Прямая, объединяющая Cl, Na, Br, B, Sr, Li, Rb, Mo, U, Cs, W, Au, выявляет элементы, главную роль в геохимической судьбе которых играют процессы их циклического переноса в системе океан-атмосфера-континент-океан (Корж, 1987а).

Геохимическая система элементов обладает прогностическими свойствами, позволяющими по некоторым известным геохимическим параметрам гидросферы предсказать параметры еще не изученные. Рассмотрим эти свойства на примере следующих элементов: Be, Tl, W, P, V и Zn. Содержание Be и Tl в океанской речном стоке по Мартину, Мейбеку (Martin, Meybeck, 1979) до настоящего времени нет Гордееву (1983) в 100 раз превышает истинную величину его концентрации в реках. В работе Шиллера, Бойля (Schiller, Boyle, 1985) мы нашли хорошо обоснованное подтверждение правильности замечания о том, что естественная природная концентрация цинка в речном стоке на два порядка ниже, чем величина, приведенная в работах указанных авторов. Таким же образом, используя геохимическую систему элементов, удалось имеет консервативный характер (табл. 7). Средняя величина его концентрации в речном стоке, согласно геохимической системе, должна находиться в интервале $(1-6) \cdot 10^{-11}$ г-моль/л. Содержание вольфрама в океанской и речной воде изучено и такие данные опубликованы (Bruland, 1983; Гордеев, 1983). Однако вопрос о характере распределения его концентраций в океане до настоящего времени оставался нерешенным. Геохимическая система позволила определить, что вольфрам в океане имеет консервативный характер распределения.

Явное несоответствие расположения в геохимической системе Zn среди литогенных элементов (Корж, 1987а, 1987б) и его биогенным типом распределения в океане (см. рис. 6) позволил нам предположить, что оценка средней концентрации цинка в речном стоке по Мартину, Мейбеку (Martin, Meybeck, 1979) и Гордееву (1983) в 100 раз превышает истинную величину его концентрации в реках. В работе Шиллера, Бойля (Schiller, Boyle, 1985) мы нашли хорошо обоснованное подтверждение правильности замечания о том, что естественная природная концентрация цинка в речном стоке на два порядка ниже, чем величина, приведенная в работах указанных авторов. Таким же образом, используя геохимическую систему элементов, удалось

доказать, что превышение современной оценки средних концентраций в речном стоке фосфора, ванадия и иода (Гордеев, 1983) соответственно в 5, 12 и 40 раз по сравнению с более ранней оценкой (Виноградов, 1967) не следует относить на счет антропогенного влияния, а обусловлено в основном несовершенством прежних способов отбора и подготовки проб к анализу, а также нерегулярностью исследования и недостаточной представительностью прежних данных по содержанию фосфора, ванадия и иода в речных водах (Корж, 1986в).

Геохимическая система создана в рамках современных знаний о содержании элементов в океане и речном стоке. Уточнение этих знаний, а также знаний процессов обмена элементами на всех геохимических барьерах гидросферы, приведет к ее развитию и совершенствованию. Уже в настоящее время с ее помощью удалось с большой точностью предсказать величину ежегодной поставки в океан с речным стоком в растворенной форме Be, C, N, Ge, Tl, исправить и уточнить эту оценку для P, V, Zn, Br и I, определить характер распределения в океане W и U. В дальнейшем будет возрастать ее роль, как экологического эталона естественного геохимического состояния гидросферы (Корж, 1990а,б).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Постановка проблемы, рассмотренной в книге, достаточно традиционна. Однако пути ее решения и полученные результаты принципиально новы. Поэтому обозначим основные позиции, позволившие автору получить новые результаты.

Хорошо известно, как важно во всем соблюдать меру. Однако мы часто становимся свидетелями, соучастниками или жертвами отступления от этого важнейшего условия сохранения жизни природы и общества. Происхождение таких отступлений часто связано с процессами научного освоения окружающего мира. Например, успехи механики, обеспечив ускоренное развитие многих областей науки и техники, способствовали так же возникновению теорий, претендующих объяснить на ее основе все, что связано с жизнью человека. Сейчас это кажется абсурдом, о котором и говорить не стоит. Вспомним, однако, к каким разрушительным последствиям привела попытка свести сложнейшие общественные процессы к теории классовой борьбы. Информация, разоблачающая абсурдность и преступность абсолютизации такого классового подхода, стала всеобщим достоянием лишь совсем недавно, когда результаты реализации этой теории оказались безнадежно опасными для самих ее идеологов.

Не менее трагические последствия, но уже для всего человечества, возможны при неадекватном приложении естественнонаучных и технических достижений к сложнейшим природным объектам и системам. Лауреат Нобелевской премии К. Лоренц оценивает настоящую ситуацию следующим образом: "Можно считать психическим заболеванием, коллективным помешательством тот факт, что люди, опьяненные своими технологическими победами, делают глупость прилагать технические средства к живой природе, разрушая таким образом основы своей собственной жизни. Но если они упорствуют в этом характере действий,

гических подходов, новых позиций в отношениях между исследователем и объектом исследования у своих собственных внуков не только море, но даже и кислород, то это более чем грех, это преступление." (K.Lorenz, 1989. P.322).

Надежды на продуктивное использование законов химии для описания сложных процессов в гидросфере и литосфере (Гаррелс, Крайст, 1968; Хорн, 1972; Химия..., 1989) основаны на успехах химической науки, достигнутых в результате создания Д.И.Менделеевым периодической системы элементов. Построение моделей сложных природных систем на основе химических законов часто требует условных упрощений, искажающих реальную картину. Поэтому такой подход не вправе претендовать на фундаментальные решения всех геохимических и экологических проблем (Айзатулин, 1989). Применение законов химии оказалось успешным при исследовании некоторых консервативных частей геосферы (континентальные породы, осадки морей и океанов и т. п.). Вопрос о пределах применимости и эффективности использования основных химических законов для исследования различных природных систем пока слабо разработан.

Для понимания сути многих геохимических явлений и процессов знание основных химических законов оказалось далеко не достаточным (Тугаринов, 1972). Поэтому поиск новых неодолимо-логических подходов, новых позиций в отношениях между исследователем и объектом исследования стал важнейшей проблемой биогеохимии. При этом следует отметить, что для решения такой проблемы отпущено предельно мало времени. Это связано с опасной ситуацией, возникшей в последнее время, когда рост химической деградации биосферы стал опережать развитие наших знаний о естественном состоянии природной среды. Уже достигнута сопоставимость общей мощности антропогенного химического пресса на биосферу с масштабами глобальных природных биогеохимических процессов. Это делает решение частных биогеохимических и экологических задач невозможным без выявления общих геохимических закономерностей, без создания геохимических систем элементов.

Современные проблемы геохимии и экологии гидросферы стоят в ряду наиболее сложных и трудноразрешимых. Громадная инерционность океана, чрезвычайная сложность его системообразующих связей делают проблему реабилитации гидросферы, в случае глобального нарушения экологического равновесия, неосуществимой не только практически, но даже теоретически. Следо-

вательно, стратегия практического освоения гидросферы должна учитывать необходимость экологической профилактики, упреждения самого возникновения химико-экологических проблем. Это возможно осуществить лишь при условии соответствующей поддержки (адекватной ситуации) со стороны общества и государства тех эколого-геохимических исследований и знаний, которые обладают высокими прогностическими способностями. В настоящее время это условие не выполняется. Поддержку получают лишь работы, способствующие химической деградации биосферы, и работы по учету и систематизации этой деградации.

Разработку новых принципов исследования сложных природных систем следует начать с отказа от претензий на благополучное управление природой, когда оно (управление) опирается только на знание законов, полученных при работе с чрезвычайно упрощенными, грубыми и неадекватными моделями. Необходимо осознать, что мы обладаем мощными средствами воздействия на биосферу в то время когда остаются еще неизвестными многочисленные внутрисистемные и внесистемные зависимости, обуславливающие единство и нормальное функционирование геосферных объектов, разрушение которых губительно и для природы и для человека. С предельной очевидностью назрела необходимость разработки способов, позволяющих исследователю увидеть действительное лицо природы не искаженное какой либо схемой. Для этого необходимо исследовать специфику поведения природных систем и объектов, специфику реализации в естественных неусеченных условиях физических, химических, биологических и биогеохимических закономерностей.

Одним из первых такие научные принципы начал развивать В. В. Ковальский при решении экологических и биогеохимических проблем, связанных с жизнью наземных растений (Ковальский, 1963, 1982). Его исследования приводят к снятию экологических и иных штампов с химических элементов (например, "токсичные элементы", "элементы жизни" и т. п.). О пагубных последствиях "работы" таких штампов хорошо известно на примере азота — "элемента жизни". За неумеренно щедрое внесение с удобрениями этого элемента на поля многим уже пришлось заплатить здоровьем. Вопрос о допустимых и оптимальных количествах внесения в почву азота или любого другого элемента еще не решен и зависит от успехов в развитии новых методологических подходов к изучению условий развития и функционирова-

ния растений. Аналогичные проблемы актуальны для геохимии и экологии гидросферы (Корж, 1986в).

Решение проблем геохимии и экологии гидросферы мы начали с рассмотрения изученности каждого элемента в океанской и речной воде, в атмосфере над океаном. Исследованы возможности применения традиционных геохимических методов для объяснения химического состава океанской воды и характера распределения в ней химических элементов. Показано, что традиционные методы не достаточны для понимания даже самого первоначального этапа формирования элементного состава океана.

Большие надежды возлагались и возлагаются на применение в морской химии методов кинетики и математического моделирования. Однако в полной мере эти надежды не оправдались. Получены решения лишь по частным вопросам, касающимся поведения небольшого числа отдельных химических элементов, причем адекватность этих решений (моделей) доказать еще не удалось, что делает ненадежным и даже опасным их использование в прогностических целях. Анализ результатов исследований и разработок в этой области подтвердили необходимость применения новых методологических подходов, основанных на рассмотрении всей совокупности химических элементов.

Для решения проблем геохимии и экологии мы разработали методологию, используя кибернетический подход к изучению геосферных объектов и систем. Аналогичная методология разработана для исследования сложных диффузных систем и уже применяется в химической промышленности (Налимов, 1971; Кузнецов, Зайцева, 1984; Грановский, 1990). Суть ее состоит в следующем. Когда работу сложного химического предприятия, перерабатывающего сырье и выдающего какой-то продукт, хотят поддерживать в определенном режиме, то ставится задача прогнозирования отклика системы на любое воздействие. При этом оставляют в стороне вопрос о процессах в реакторах и других частях системы, а оперируют только понятиями "сигнал-отклик" или "вход-выход".

Мы рассматриваем океан как сложную систему с многочисленными физическими, химическими, биологическими процессами, которые перерабатывают вещество, поступающее через геохимические барьеры, например, река-море, атмосфера-океан и т. п. Результатом этих процессов является, например, относительное постоянство элементного состава океана, средний химический

состав донных осадков и т. д. Выбор входов и выходов зависит от поставленной задачи. Следуя установившейся традиции, мы в первую очередь изучили систему литосфера-океан. В результате обнаружена малая корреляция между их элементными составами ($R=0,68$). В тоже время элементные составы речной и океанской воды имеют высокую корреляцию ($R=0,94$). При этом впервые выявлена нелинейность зависимости между ними. Этот результат дает важные ориентиры при решении как геохимических, так и экологических задач.

Определение тесной связи между концентрациями элементов в океанской и речной воде, с одной стороны, и характером их распределения в океане — с другой, позволило доказать, что абсолютное большинство элементов поставляется реками в океан в количествах значительно превышающих все остальные источники. Установленная нами закономерность фракционирования элементов в процессе их выноса из океана в атмосферу позволила количественно оценить роль океана в формировании химического состава речных вод. Результаты расчетов показали, что основную роль в геохимической судьбе хлора, натрия, брома, бора, лития, рубидия, цезия, урана и вольфрама, находящихся в гидросфере, играют процессы их циклического переноса в системе океан-атмосфера-континент-океан.

Исследование гидросферы с использованием новой методологии, привели к постулату, графическим воплощением которого является геохимическая система элементов. Обладая большими прогностическими возможностями, она позволила предсказать природные (не искаженные антропогенным воздействием) средние концентрации многих элементов в речном стоке, которые должны служить экологическими эталонами. Последующие работы по изучению среднего содержания в речной воде одного из них — цинка — в точности подтвердили наше предсказание. Средние концентрации химических элементов и характер их распределения в океане, обладая пока еще достаточным консерватизмом (вследствие большой инерционности океана) могут в настоящее время и в обозримом будущем служить основным ориентиром (так же как в случае с цинком) для определения естественных, экологически нормальных средних концентраций в реках тех элементов, которые не были изучены до глобальной деградации химического состава гидросферы. Актуальность и важность таких работ очевидны.

Новый методологический подход использован нами также для выявления закономерностей формирования элементного состава литосферы. Исследования с этих позиций приводят к новому решению вопроса об особенностях изотопного состава пород, выходящих непосредственно на поверхность Земли. Определены также новые закономерности формирования элементного состава железомарганцевых конкреций. Удалось выявить группу конкрециефильных элементов и установить связь между закономерностями формирования химического состава океанских осадков и ЖМК. Эта часть исследований является менее завершенной. Автор надеется продолжить эти работы и рассчитывает на заинтересованность и содействие со стороны геохимиков, активно работающих над исследованием "полезных ископаемых".

Автор не претендует на полный охват всех проблем геохимии гидросферы. Возможности применения нового методологического подхода здесь также далеко не исчерпаны. Надеюсь на отклик со стороны геохимиков и экологов, заранее выражаю благодарность за замечания, рассуждения и любые действия, способствующие развитию той части геохимии, которой посвящена эта работа.

ЛИТЕРАТУРА

Айзатулин Т. А. Химия и химическая промышленность СССР в структуре мирового научно-технического прогресса //ЖВХО. 1989. №4. С. 559-570.

Айзатулин Т. А., Лебедев Ю. М. Моделирование трансформации органических загрязнений в экосистемах и самоочищения водотоков и водоемов. //Итоги науки и техники. Общая экология. Биоценология. Гидробиология. М.: ВИНТИ, 1977. Т. 4. С. 8-74.

Айзатулин Т. А., Лебедев В. Л., Хайлов К. М. Океан. Активные поверхности и жизнь. Л.: Гидрометеиздат, 1979. 192 с.

Айзатулин Т. А., Лебедев В. Л., Хайлов К. М. Океан. Фронты, дисперсии, жизнь. Л.: Гидрометеиздат, 1984. 192 с.

Айзатулин Т. А., Леонов А. В. Кинетика и механизм окислительной трансформации неорганических соединений серы в морской воде // Океанология. 1975, Т. 15, вып. 6 С. 1026-1034.

Айзатулин Т. А., Леонов А. В., Фашук Д. Я. Сероводородные зоны Черного моря: экологические и социальные катастрофы // ЖВХО 1990. Т. 35. №4. С. 497-508.

Алекин О. А. Основы гидрохимии. Л.: Гидрометеиздат. 1970. 444 с.

Алекин О. А., Бразникова Л. В. Сток растворенных веществ с территории СССР. М.: Наука. 1964. 144 с.

Алекин О. А., Ляхин Ю. И. Химия океана. Л.: Гидрометеиздат. 1984. 343 с.

Анализ сложных систем / Под ред. Э. Квейда. М.: Соврадио, 1969. 519 с.

Байбулатова З. К., Востоков Е. Н. Геологические проблемы загрязнения Мирового океана. //Комплексное изучение загрязнения мирового океана в связи с освоением его минеральных ресурсов. Л.: ПГО Севморгеология, 1989. С. 28-41.

Барсуков В. Л. Космохимия сегодня//Природа. 1988. №10. С. 4-12.

Батурин Г. Н. Уран в современном морском осадкообразовании. М.: Атомиздат. 1975. 152 с.

Батурин Г. Н. Фосфориты на дне океанов. М.: Наука. 1978. 230 с.

Батурин Г. Н. Геохимия железомарганцевых конкреций океана. М.: Наука. 1986. 328 с.

Безбородов А. А., Еремеев В. Н. Физико-химические аспекты взаимодействия океана и атмосферы. Киев: Наук. думка. 1984. 191 с.

Безбородов А. А., Еремеев Л. В., Ляшенко С. В. Химический состав океанского поверхностного микрослоя и фракционирование на границе океан-атмосфера // Докл. АН УССР. 1983. №12. С. 12-16.

Богоявленский А. Н., Шишкина О. В. Основные черты гидрохимии Перуано-Чилийского района. //Тр. ИОАН. 1971. Т. 89. С. 96-105.

Бронштейн В. А. Метеоры, метеориты, метеороиды. М.: Наука, 1987. 174 с.

Бруевич С. В. Об основном солевом составе океанской воды и вычислении солености по Кнудсену//Тр. Ин-та океанологии АН СССР. 1961. Т. 47. С. 144-149.

Бруевич С. В. О солевом составе вод Мирового океана и его изменении во времени// Океанология. 1965. Т. 5. вып. 2. С. 193-205.

Бруевич С. В. Современные направления в химии моря. // Химические процессы в морях и океанах. М.: Наука, 1966. С. 3-11.

Бруевич С. В., Егорова В. А. Иод в атмосферной влаге в районе Геленджика//Тр. Ин-та океанологии АН СССР. 1973. Т. 63. С. 57-66.

Бруевич С. В., Корж В. Д. Солевой обмен между океаном и атмосферой// Океанология. 1969. №9. вып. 4. С. 571-583.

Бруевич С. В., Корж В. Д. Об обмене бором между морем и атмосферой// Океанология. 1971. Т. 11. вып. 3. С. 414-422.

Бруевич С. В., Кулик Е. З. Химическое взаимодействие между океаном и атмосферой// Океанология. 1967. Т. 7. вып. 3. С. 363-379.

Будыко М.И., Соколов А.А. Водный баланс и водные ресурсы Земли. Л.: Гидрометеоздат. 1974. С. 545-553.

Валяшко М.Г., Гурский Ю.Н., Знаменская А.С., Борисенов Л.А., Полякова Л.Д., Митоян Р.А., Крупов И.И., Тарашкавичус Р.М. Роль химического обмена в системе вода-осадок в приустьевой зоне моря в связи с поступлением и трансформацией антропогенных загрязнений // Геохимия природных вод. Л.: Гидрометеоздат, 1985. С. 544-557.

Варшал Г.М., Кощева И.Я., Сироткина И.С. и др. Изучение органических веществ поверхностных вод и их взаимодействия с ионами металлов // Геохимия. 1979. №4. С. 598-607.

Вернадский В.И. Биосфера. М.: Мысль. 1968. 374 с.

Вернадский В.И. Избранные труды по истории науки. М.: Наука, 1981, 360 с.

Вернадский В.И. Очерки геохимии. М.: Наука. 1983. 422 с.

Виженский В.А., Шныкин Б.А. Фоновое содержание микроэлементов в воде и взвеси Индийского и Тихого океанов // Мониторинг фонового загрязнения природных сред. Л.: Гидрометеоздат, 1984. вып. 2. С. 168-177.

Виноградов А.П. Геохимия рассеянных элементов морской воды // Успехи химии. 1944. Т. 13, вып. 1. С. 3-34.

Виноградов А.П. Химическая эволюция Земли. М.: Изд-во АН СССР. 1959. 44 с.

Виноградов А.П. Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных пород земной коры // Геохимия. 1962. №7. С. 555-571.

Виноградов А.П. Введение в геохимию океана. М.: Наука. 1967. 215 с.

Волков И.И. Химические элементы в речном стоке и формы их поступления в море (на примере рек Черноморского бассейна) // Проблемы литологии и геохимии осадочных пород и руд. М.: Наука, 1975. С. 85-113.

Волков И.И. Геохимия серы в осадках океана. М.: Наука. 1984. 271 с.

Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л. Растворы, минералы, равновесия. // М.: Мир, 1968. 368 с.

Геохимия элементов-гидролизатов // Под ред. А.Б.Ронов. М.: Наука, 1980. 239 с.

Глаголева М.А. Формы миграции элементов в речных водах. // К познанию диагенеза осадков. М.: Изд. АН СССР, 1959. С. 5-28.

Голенецкий С. П., Малахов С. Г., Степанок В. В. К вопросу о природе глобальных атмосферных аэрозолей // Астрон. вест. 1981. №4. С. 226-233.

Гордеев В. В. Речной сток в океан и черты его геохимии. М.: Наука. 1983. 160 с.

Гордеев В. В. Черты геохимии речного стока в океане // Литология и полез. ископаемые. 1984. №5. С. 29-50.

Грановский Ю. В. Вопросы повышения эффективности научных исследований в химии // ЖВХО. 1990. №2. С. 228-230.

Гурский Ю. Н. Иловые воды морей и океанов и процессы формирования их химического состава. // Закономерности формирования химического состава природных вод. М.: Изд-во МГУ, 1981. С. 32-65.

Демина Л. Л. Формы миграции тяжелых металлов в океане. М.: Наука, 1982. 120 с.

Добровольский В. В. География микроэлементов. Глобальное рассеяние. М.: Мысль. 1983. 272 с.

Дьюс Р. А., Винчестер Дж. В., Ван Наль Т. В. Концентрация иода, брома и хлора в аэрозолях и снеге, собранных зимой в Барроу на Аляске // Сб. докл. Междунар. симпоз. по ядер. метеорологии и химии атмосферы, 18-25 авг. 1965, г. Висбю. (Швеция). Л.: Гидрометеоздат, 1969. С. 299.

Еремеев В. Н., Безбородов А. А., Романов А. А. Некоторые особенности химического состава поверхностного микрослоя океанской воды // Морск. гидрофиз. исслед. 1979. №3. С. 196-205.

Еремеева Л. В., Безбородов А. А. Геохимия поверхности раздела океан-атмосфера: Препр. Ин-т геол. наук. АН УССР. Киев, №30. 1981. 56 с.

Еремеева Л. В., Безбородов А. А. Обмен микроэлементами между океаном и атмосферой у северо-западного побережья Африки // Экспериментальные исследования гидрофизических полей. Севастополь: МГИ АН УССР. 1983. С. 56-61.

Заварицкий А. Н. Введение в петрохимию. М.: Изд-во АН СССР, 1944.

Иванов К. У. Об оседании взвеси на предустьевом взморье Куры // Тр. ГОИН, 1955. Вып. 28(40). С. 131-136.

Ивлев Л. С. Химический состав и структура атмосферных аэрозолей. Л.: Изд-во ЛГУ, 1982. 366 с.

Каган Б. А., Рябченко В. Н. Средняя концентрация и бюджет растворенного кислорода в Мировом океане (по результатам численных экспериментов) // Докл. АН СССР. 1977. Т. 233. №4. С. 691-694.

Ковальский В. В. Геохимическая экология и ее эволюционное направление // Изв. АН СССР. Сер. биол. 1963. Т. 6. С. 830-851.

Ковальский В. В. Геохимическая среда и жизнь. М.: Наука, 1982. 78 с.

Кондратьев К. Я., Иванов В. А., Корж В. Д., Тер-Маркрянци Н. Е. Исследование пустынного аэрозоля во время первого специального наблюдательного периода ПГЭП // Аэрозоль и климат. Л.: Гидрометеиздат, 1981. С. 76-89.

Кондратьев К. Я., Поздняков Д. В. Дистанционные методы слежения за качеством природных вод. // Л.: Наука, 1985. 62 с.

Коновалов Г. С. Вынос микроэлементов главными реками СССР // Докл. АН СССР. 1959. Т. 129. №4. С. 912-915.

Коновалов Г. С., Иванова А. А., Колесникова Т. Х. Рассеянные и редкие элементы, растворенные в воде и содержащиеся во взвешенных веществах главнейших рек СССР // Геохимия осадочных пород и руд. М., 1968. С. 72-87.

Коновалов Г. С., Назарова Л. Н. Картирование микроэлементов в речных водах // Гидрохимические материалы. 1975. Т. 62. С. 37-42.

Коренман У. М., Сидоренко Л. В. Методика количественного определения бора в растворах // Тр. по химии и хим. технологии Горьк. ун-та им. Лобачевского. 1965. вып. 1.

Корж В. Д. Расчет соотношений химических компонентов морской воды, переходящих из океана в атмосферу при испарении // Океанология. 1971. Т. 11. вып. 5. С. 881-888.

Корж В. Д. Содержание ионов Cl^- , Mg^{2+} , Ca^{2+} , HCO_3^- в атмосферной влаге над Атлантическим океаном по маршруту 13-го рейса НИС "Академик Курчатов" // Океанология. 1973. Т. 13, вып. 6. С. 1020-1025.

Корж В. Д. Об обмене соединениями азота между океаном и атмосферой // Океанология. 1976а. Т. 16, вып. 4. С. 615-620.

Корж В. Д. Химический обмен океана с атмосферой как фактор формирования солевого состава речных вод // Докл. АН СССР. 1976б. Т. 230, №2. С. 432-435.

Корж В. Д. Об обмене иодом между океаном и атмосферой// Океанология. 1982. Т. 22, вып. 5. С. 776-780.

Корж В. Д. Концентрация элементов в океане как геохимический фактор // Докл. АН СССР. 1985. Т. 284, №4. С. 824-829.

Корж В. Д. Исследование содержания микроэлементов в морских аэрозолях и поверхностном микрослое морской воды// Докл. АН СССР. 1986а. Т. 286, №6. С. 1348-1351.

Корж В. Д. Особенности химического состава тонкого поверхностного слоя океанской воды// Мониторинг фонового загрязнения природной среды. 1986б. Вып. 3. С. 208-212.

Корж В. Д. Использование геохимической модели океана для решения некоторых экологических задач. // Тез. докл. 10-й Всесоюз. науч. конф. Микроэлементы в биологии и их применение в медицине и сельском хозяйстве. Чебоксары, 1986в. С. 48-49.

Корж В. Д. Закономерность фракционирования химических элементов в процессе их выноса из океана в атмосферу// Докл. АН СССР. 1987а. Т. 292, №4. С. 822-827.

Корж В. Д. Проблемы и перспективы построения геохимической системы элементов в океане// Тез. докл. на 3-м съезде советских океанологов 14-19 декабря 1987 г. Секция физика и химия океана. Гидрохимия и проблемы загрязнения океанов и морей. Л.: Гидрометеиздат, 1987б. С. 127-128.

Корж В. Д. Устройство для отбора проб поверхностного микрослоя жидкости: Ав. с. №1357750. 1987в.

Корж В. Д. Закономерности формирования элементного состава гидросферы// Докл. АН СССР. 1988. Т. 303, №2. С. 467-471.

Корж В. Д. Изотопное фракционирование в барьерных зонах гидросферы// Тез. докл. Ш-го Всесоюз. симпоз. "Изотопы в гидросфере". 29 мая - 1 июня. г. Каунас. М.: Наука, 1989. С. 181.

Корж В. Д. Геохимическая система элементов в океане// Океанология. 1990а. Т. 30, вып. 3. С. 406-416.

Корж В. Д. Общие закономерности формирования элементного состава гидросферы и литосферы// ЖВХО 1990б. №2. С. 212-220.

Корнеев А. В. По разные стороны океана. США-Япония: борьба за природные ресурсы Тихого океана. М. 1985. 192 с.

Кошляков М.Н. Физические основы метода резервуаров в проблеме глубинной океанической циркуляции // Изв. АН СССР. Физика атмосферы и океана. 1966. Т.2. №9. С.945-956.

Кронен Д. Подводные минеральные месторождения. М.: Мир. 1982. 392 с.

Кузнецов В.И., Зайцева З.А. Химия и химическая технология. Эволюция взаимосвязей // М.: Наука, 1984. 250 с.

Лебедев В.Л. Граничные поверхности в океане. М.: Изд-во МГУ, 1986. 192 с.

Ленц Э.Х. Избранные труды. М.: Изд-во АН СССР, 1950. С.77-112.

Лисицин А.П. Процессы океанской седиментации // М.: Наука, 1978. 392 с.

Львович М.И. Мировые водные ресурсы и их будущее. М.: Мысль, 1974. 448 с.

Максимович Г.А. Химическая география суши. М.: Географгиз, 1955. 428 с.

Матвеев А.А. Атмосферные осадки и сток растворенных веществ // Гидрохимические материалы. 1966. №45. С.5-20.

Морозов Н.П. О соотношении форм миграции микроэлементов в водах рек, заливов, морей и океанов // Геохимия. 1979. №8. С.1259-1264.

Морозов Н.П. Загрязнение мирового океана тяжелыми металлами (новые взгляды на проблему) // ЖВХО. 1990. т.35. №5. С.640-649.

Налимов В.В. Теория эксперимента. // М.: Наука, 1971. 341 с.

Ноддак У., Ноддак В. Основные идеи геохимии. Л. ОНТИ, 1935. Вып.2. С. 5-22.

Полов Н.И., Федоров К.Н., Орлов В.М. Морская вода (Справочное руководство) М. Наука, 1979. 327 с.

Петренчук О.П. Экспериментальные исследования атмосферного аэрозоля. Л.: Гидрометеиздат, 1979. 264 с.

Петрухин В.А., Андрианова Г.А., Бурцева Л.В., Виженский Б.А., Лаленко Л.А., Юшкан Е.И. Фоновое содержание свинца, ртути, мышьяка и кадмия в природных средах (по мировым данным). Сообщ. 3. // Мониторинг фонового загрязнения природной среды. Л.: Гидрометеиздат, 1986. Вып.3. С.3-27.

Ребиндер П.А. Поверхностные явления в дисперсных системах. М.: Наука. 1978. 368 с.

- Резников А.А., Муликовская Е.П., Соколов У.Ю. Методы анализа природных вод. М.: Недра, 1970. 488 с.
- Романкевич Е.А. Геохимия органического вещества в океане. М.: Наука, 1977. 256 с.
- Русанов В.П., Дмитриев Ф.А. Особенности образования и распределения пленок углеводов в арктических морях// Океанология. 1981. Т. 21, вып. 12. С. 280-285.
- Рябченко В.А. Численное моделирование распределения растворенного кислорода в Мировом океане // Океанология. 1977. Т. 17, вып. 6. С. 1004-1009.
- Селезнева Е.С. Некоторые физико-химические характеристики атмосферных осадков на акватории Тихого океана// Тр. ГГО. 1974. Вып. 343. С. 46-53.
- Селиванов Л.С. Геохимия и биогеохимия рассеянного брома// Труды биогеохимической лаборатории АН СССР. М-Л. 1946. Т. 8. С. 5-72.
- Селин П.Ю., Айзатулин Т.А. Идентификация формально-кинетической модели окисления сероводорода в морских водах и ее использование для полного расчета химической и биохимической динамики верхней границы сероводородных зон. М. 1987. Деп. ВИНТИ 31.03.87 №6377-В87. 44 с.
- Сенилов Н.Б. Оценка скорости сухого осаждения аэрозолей по измерениям нарушения радиоактивного равновесия между долгоживущими продуктами распада радона и содержания их в сухих выпадениях и осадках // Тр. Ин-та эксперимен. метеорологии. 1978. Т. 9(82). С. 3-8.
- Скопинцев Б.А. Органическое вещество в природных водах (водный гумус)// Труды ГОИН. 1950. №17(29). С. 1-290.
- Скопинцев Б.А., Михайловская Л.А. Иод в воде Белого моря// Тр. Гос. океанограф. ин-та. 1933. Т. 3, вып. 3.
- Сорохтин Н.М. Глобальная эволюция Земли. М.: Наука, 1974. 184 с.
- Страхов Н.М. Геохимия современного седиментогенеза. Океанология: Химия океана. М.: Наука, 1979. Т. 2. Геохимия донных осадков. С. 9-239.
- Сугавара К. Миграция элементов в гидросфере и атмосфере //Химия земной коры. М.: Наука, 1964. С. 102-131.
- Супаташвили Г.Д. О химическом составе атмосферных осадков над центральными и южными участками Тихого океана // Сообщения АН ГрССР. 1977. №1. С. 145-148.

Супаташвили Г. Д. Главные ионы и некоторые микроэлементы в атмосферных осадках Индийского океана// Сообщения АН ГрССР. 1977. №2. С. 393-396.

Стыро Б. И. Самоочищение атмосферы от радиоактивных загрязнений. Л.: Гидрометеиздат. 1968. 287 с.

Тугаринов А. И. Новое знание о Земле// Наука и жизнь. 1972. №6. С. 49-54.

Ферсман А. Е. Геохимия. Т. 1. Л.: Госхимтехиздат, 1934. 324 с. Т. 2. М.: Химтеорет, 1934. 354 с.

Химический анализ морских осадков. // Под ред. Э. А. Остроумова. М.: Наука, 1988, 264 с.

Химия морской воды и аутигенное минералообразование // Под ред. В. И. Ильичева. М.: Наука, 1989. 264 с.

Хорн Р. Морская химия. М.: Мир, 1972. 400 с.

Шушкина О. В. Геохимия морских океанических иловых вод. М.: Наука, 1972. 228 с.

Шушкина О. В., Павлова Г. А., Быкова В. С. Геохимия галогенов в морских и океанских осадках и иловых водах. М.: Наука, 1969. 117 с.

Щербина В. В. Геохимия. М.: Изд. АН СССР. 1939.

Юнге Х. Химический состав и радиоактивность атмосферы. М.: Мир. 1965. 424 с.

Alexander J. E., Corcoran E. F. The distribution of copper in tropical sea water// Limnol. Oceanogr. 1967. №12. P. 236-242.

Allen S. E., Grimshaw H. M., Holdgate M. W. Factors affecting the availability of plant nutrients on an Antarctic island// J. Ecol. 1967. №55. P. 381-394.

Andreae M. O. Determination of arsenic species in natural waters// Anal. Chem. 1977. Vol. 49. P. 820-823.

Andreae M. O. Distribution and speciation of arsenic in natural waters and some marine algae// Deep-sea Res. 1978 Vol. 25. P. 391-402.

Andreae M. O. Arsenic speciation in seawater and interstitial waters: the influence of biological - chemical interaction on the chemistry of a trace element// Limnol. Oceanogr. 1979. Vol. 24. P. 440-452.

Andreae M. O., Froelich P. N. Determination of germanium in natural waters by graphite furnace atomic absorption spec-

trometry with hydride generation// Anal. Chem. 1981. Vol. 53. P.287-291.

Andreae M.O., Klump D. Biosynthesis and release of organoarsenic compounds by marine algae// Environ. Sci. Technol. 1979. Vol.13. P.738-741.

Andren A.W., Harriss R.C. Anomalies in the size distribution of magnesium, calcium and sodium in aerosols// J. Appl. Meteorol. 1971. No10. P.1349-1350.

Arimoto R., Duce R.A. Dry deposition models and the air/sea exchange of trace elements //J. Geophys. Res. 1986. Vol. 91. P.2787-2792.

Arimoto R., Duce R.A., Unni C.K. Atmospheric trace elements at Enewetak Atoll. 2. Transport to the ocean by wet and dry deposition// J. Geophys. Res. 1985. Vol.90. P.2391-2408.

Atlas E., Gaim C.S. Global transport of organic pollutants: Ambient concentrations in the remote marine atmosphere// Science. 1981. No20. P.163-165.

Ayers G.P., Gras J.L. The concentration of ammonia in southern ocean air// J. Geophys. Res. 1983.Vol.88.P.10655-10659

Baier R.E., Goupil D.W., Parlmutter S., King R. Dominant chemical composition of sea surface films, natural slicks, and foams// J. Rech. Atmos. 1974. No8. P.571-600.

Barger W.R., Garrett W.D. Surface active organic material in the marine atmosphere // J. Geophys. Res. 1970. Vol.75. P.4561-4566.

Barbier M., Susean D., Marty J.C. et al. Sterols in aerosols, surface water in the North-Eastern tropical Atlantic // Oceanol. Acta. 1981. Vol.4, No1. P.77-84.

Barker D.R., Zeitlin H. Metal-ion concentration in sea-surface microlayer and size-separated atmospheric aerosol samples in Hawaii// J. Geophys. Res. 1972. Vol.77. P.5076-5086.

Barkley R.A., Thompson T.G. The total iodine and iodate-iodine content of sea water// Deep-Sea Res. 1960. Vol.7. P.24-34.

Batley G.E., Matousek J.P. Determination of heavy metals in sea water by atomic absorption spectrometry after elect-

rodeposition on pyrolytic graphito-coated tubes // Anal. Chem. 1977. Vol.49. P.2031-2035.

Baylor E.R., Sutcliffe W.H., Hirschfeld D.C. Adsorption of phosphates onto bubbles // Deep-Sea Res. 1962. No9. P.120-124.

Beauford W., Barber J., Barringer A.R. Release of particles containing metals from vegetation into the atmosphere // Science. 1977. Vol.195. P.571-573.

Bender M.L., Klinkhammer G.P., Spencer D.W. Manganese in seawater and the marine manganese balance// Deep-sea Res. 1977. Vol.24. P.799-812.

Bengtsson M., Danielsson L.G., Magnusson B. Determination of cadmium and lead in sea water after extraction using electrothermal atomization. Minimization of interferences from coextracted sea salts// Anal. Lett. 1979. Vol.12. P.1367-1384.

Berg W.W., Winchester J.W. Aerosol chemistry of the marine atmosphere // Chemical Oceanography. 2-nd ed. Vol.7. ed. Riley J.P. and Chester R. New York. Academic. 1978. P.173-231.

Berg W.W., Winchester J.W. Organic and inorganic gaseous chlorine concentrations in relation to the particle size distribution of chloride in the marine aerosol// J. Geophys. Res. 1977. Vol.82. No37. P.5945-5953.

Berman S.S., McLaren J.W., Willie S.N. Simultaneous determination of five trace metals in sea water by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with ultrasonic nebulisation// Anal. Chem. 1980. Vol.52. P.488-492.

Bertine K.K., Goldberg E.D. Fossil fuel combustion and the major sedimentary cycle // Science. 1971. Vol.173. P.233-235.

Bewers J.M., Haysom H.H. The terrigenous dust contribution to fluoride and iodide in atmospheric precipitation // J. Rech. Atmos. 1974. No8. P.689-697.

Bewers J.M., Windom H.L. Comparison of sampling devices for trace metal determination in sea water //Mar.Chem. 1982. Vol.11. No1. P.71-86.

Bewers J.M., Yeats P.A. Oceanic residence times of trace elements // Nature. 1977. Vol.268, No5621. P.595-598.

Bezdek H.F., Carlucci A.F. Concentration and removal of

liquid microlayers from a seawater surface by bursting bubbles // *Limnol. Oceanogr.* 1974. №19. P.126-134.

Bezdek H.F., Carlucci A.F. Surface concentration of marine bacteria// *Limnol. Oceanogr.* 1972. №17. P.566-569.

Bharady N., Lal D., Rama. Vertical structure of the troposphere as revealed by radioactive tracer studies // *J. Geophys. Res.* 1970. Vol.75. P.2974-2980.

Blanchard D.C. The electrification of the atmosphere by particles from bubbles in the sea. // *Progress in oceanography.* New York: Pergamon Press, 1963. P.71-202.

Blanchard D.C. Sea to air transport of surface active material// *Science.* 1964. Vol.146. P.396-397.

Blanchard D.C. Surface active organic material on airborne salt particles// *Proc. Int. Conf. Cloud Physics.* Canada. Toronto. 1968. P.25-29.

Blanchard D.C., Syzdek L.D. Mechanism for the water-to-air transfer and concentration of bacteria// *Science.* 1970. Vol.170. P.626-628.

Blanchard D.C., Syzdek L.D. Concentration of bacteria in jet drops from bursting bubbles// *J. Geophys. Res.* 1972. Vol. 77. P.5087-5099.

Blanchard D.C., Woodcock A.H. Bubble formation and modification in the sea and its meteorological significance// *Tellus.* 1957. №9. P.145-158.

Bliffort I.H., Gillette D.A. The influence of air origin on the chemical composition and size distribution of tropospheric aerosols // *Atmos. Environ.* 1972. №6. P.463-480

Bloch M.R., Kaplan D., Kertes V., Schnerb J. Ion separation in bursting air bubbles: an explanation for the irregular ion ratios in atmospheric precipitation// *Nature.* 1966. Vol. 209. P.802-803.

Bloch M.R., Luecke W. Uneinheitliche Verschiebungen der Ionenverhältnisse zwischen Meerwasser und Niederschlagen durch Gischtbildung// *Naturwissenschaften.* 1968. Vol.9. P.441-443.

Bloch M.R., Luecke W. The origin of fluxed nitrogen in the atmosphere// *J. Earth. Sci.* 1970. N19. P.41-49.

Bloch M.R., Luecke W. Geochemistry of ocean water bubble spray // *J. Geophys. Res.* 1972. Vol.77. №27. P.5100-5105.

Boehm P.D. Evidence for the decoupling of dissolved, particulated and surface microlayer hydrocarbons in North-Western Atlantic continental shelf water // *Mar. Chem.* 1980. Vol.9, No4. P.255-281.

Bolter E., Turekian K.K., Schutz D.F. Distribution of Rb, Cs and Ba in the oceans// *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1964. Vol.28. P.1459-1466.

Boyce S.G. Source of atmospheric salts// *Science.* 1951. Vol.113. P.620-621.

Boyle E.A., Edmond J.M. Copper in surface waters south of New Zealand// *Nature.* 1975. Vol.253. P.107-109.

Boyle E.A., Edmond J.M. Determination of copper, nickel and cadmium in sea water by APDC chelate coprecipitation and flameless atomic adsorption spectrophotometry// *Anal. Chem. Acta.* 1977 Vol.91. P.189-197.

Boyle E.A., Husted S.S., Jones S.P. On the distribution of copper, nickel and cadmium in surface water of the North Atlantic and north Pacific Ocean // *J. Geophys. Res.* 1981. Vol. 86. P.8048-8066.

Boyle E., Sclater F., Edmond J.M. On the marine geochemistry of cadmium // *Nature.* 1976. Vol.263. P.42-44.

Boyle E.A., Schater R.F., Edmond J.M. The distribution of dissolved copper in the Pacific ocean//*Earth Planet. Sci. Lett.* 1977. Vol.37. P.38-54.

Braman R.S., Johnson D.L., Foreback C.C., Ammons J.M., Bricker J.L. Separation and determination of nanogram amounts of inorganic arsenic and methylarsenic compounds // *Analyt. Chem.* 1977. Vol.49. No4. P.621-625.

Brewer P.G. Minor elements in seawater. In: *Chemical oceanography.* New York: Academic Press. 2-nd ed. 1975a. Vol.1. P.415-496.

Brewer P.G. Trace metal speciation// *Chemical Oceanography.* Eds. J.P.Riley, G.Skirrow, New York.: Academic Press. 1975b. P.415-496.

Brewer P.G., Spenser D.W., Robertson D.E. Trace element profiles from the GEOSECS-II test station in the Sargasso sea// *Earth Planet. Sci. Lett.* 1972. Vol.16. No1. P.111-116.

Brunland K.W. Oceanographic distributions of cadmium, zinc, nickel and copper in the north Pacific //*Earth Planet. Sci. Lett.* 1980. Vol.47. P.176-198.

Bruland K.W. Trace elements in Sea-water// Chemical Oceanography. London: Academic Press, 1983. Vol.8. Chapter 45. P.157220.

Bruland K.W., Franks R.P., Knauer G.A., Martin J.H. Sampling and analytical methods for the determination of copper, cadmium, zinc and nickel at the nanogram per liter level in sea water // *Anal. Chim. Acta.* 1979. Vol.105. P.233-245.

Bruland K.W., Franks R.P. Mn, Ni, Cu, Zn and Cd in the Western North Atlantic // Trace metals in sea water. Eds. C.S. Wong et al., New York: Plenum Press, 1983. P.395-414.

Bruland K.W., Knauer G.A., Martin J.H. Cadmium in northeast Pacific waters // *Limnol. end oceanogr.* 1978a. Vol.23. No.4. P.618-625.

Bruland K.W., Knauer G.A., Martin J.H. Zinc in north-east Pacific water // *Nature.* 1978b. Vol.271. P.741-743.

Buat-Menard P., Chesselet R. Variable influence of the atmospheric flux on trace metal chemistry of suspended matter // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1979. Vol.42. P.399-411.

Buat-Menard P., Morelli J., Chesselet R. Water soluble elements in atmospheric particulate matter over tropical and equatorial // *Atlantic. J. Res. Atmos.* 1974. Vol.8. P.661-673.

Burton J.D. Basic properties and processes in estuarine chemistry. // Estuarine chemistry. Eds. J.D.Burton, P.S.Liss, London: Academic Press. 1976. P.1-36.

Burton J.D., Culkin F., Riley J.P. The abundance of Ga and Ge in terrestrial materials// *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1959. Vol.16. P.151-181.

Cambray R.S., Jefferies D.F., Topping G. The atmospheric input of trace elements to the North sea // *Marine Sci. Commun.* 1979. No.5. P.175-194.

Campbell W.C., Ottaway J.M. Direct determination of cadmium and zinc in sea water by carbon furnace atomic absorption spectrometry// *Analist.* 1977. Vol.102. P.495-502.

Carlucci A.F., Williams P.M. Concentration of bacteria from sea water by bubble scavenging // *J. Cons. Perm. Int. Expor. Mer.* 1965. Vol.30. P.28-33.

Carpenter R. Factors controlling the marine geochemistry of fluorine // *Geochim. et Cosmochim Acta.* 1969. Vol.33. P.11531167.

Carritt D.E., Carpenter J.H. The composition of sea water and the salinity-chlorinity-density problems. Physical and chemical properties of sea water. National Academy of Sciences - National Research Council. Publ. 1959. No600. P.67-86.

Caschetto S., Wollast R. Vertical distribution of dissolved aluminium in the Mediterranean sea // Mar. Chem. 1979. Vol.7. No2. P.141-155.

Cattell F.C.R., Scott W.D. Copper in aerosol particles produced by the ocean // Science. 1978. Vol.202. P.429-430.

Chan K.M., Riley J.P. Determination of tungsten in silicates and natural waters // Analit. Chim. Acta. 1967. Vol.39, No1. P.103-113.

Chan L.H., Drummond D., Edmond J.M. Grant B. On the barium date from the Atlantic GEOSECS Expedition// Deep Sea Res. 1977. Vol.24. P.613-649.

Chan L.H., Edmond J.M., Stallard R.F., Broecker W.S., Chung Y.G., Weiss R.F., Ku T.L. Radium and barium at GEOSECS stations in the Atlantic and Pacific// Earth Planet. Sci. Lett. 1976. Vol.32. P.35-44.

Chemistry and biochemistry of estuaries. Olausson E., Cato I. eds. Chichester-New York-Briston-Toronto: John Wiley and sons, 1980. 452 p.

Chesselet R., Morelli J., Buat-Menard P. Variations in ionic ratios between reference sea water and marine aerosols //J. Geophys. Res. 1972. Vol.77. P.5116-5131.

Chester R., Jonson L.R. Trace element geochemistry North Atlantic eolian dust // Nature. 1972. Vol.231. P.176-178.

Chiller A.M., Boyle E. Dissolved Zn in rivers// Nature. 1985. Vol.317. No6032. P.49-52.

Chow T.J., Goldberg E.D. Mass spectrometric determination of lithium in sea water // J. Mar. Res. 1962. Vol.20, No3, P.163-167.

Clarke F.W. Data of geochemistry. 5-th ed. U.S. Geol. Surv., Bull. 1924. No770. 841 p.

Cline J.D., Richard E.A. Oxygenation of hydrogen sulfide in seawater at constant salinity, temperature and pH// Environ. Sci. Technol. 1969. Vol.3. No9. P.838-843.

Craig H. The natural distribution of radiocarbon and the exchange time of carbon dioxide between atmosphere and sea

// Tellus. 1957. Vol.9. No1.

Creac'h P.V., Point G. Mice en evidence, dans l'atmosphere d'acide borique gazeux provenant de l'evaporation de l'eau de mer // C.R. Acad. Sci. Paris. Ser.B. 1966. Vol.263. P.89-91.

Culkin F., *Riley J.P.* Germanium and gallium in sea-water // Nature. 1958. Vol.181. P.179-180.

Cutter G.A. Species determination of selenium in natural waters // Analit. Chim. Acta. 1978. Vol.98. No1. P.59-66.

Danielsson L.-G. Cadmium, cobalt, copper, iron, lead, nickel and zinc in Indian Ocean water // Mar. Chem. 1980. Vol.8. P.199- 215.

Danielsson L.-G., *Magnusson B.*, *Westerlund S.* An improved metal extraction procedure for the determination of trace metals in sea water by atomic absorption spectrometry with electrothermal atomization// Anal. Chim. Acta. 1978. Vol.98. P.47-57.

Danielsson L.-G., *Westerlund S.* Trace metals in the Arctic Ocean. In: Trace metals in seawater. Eds. Wong et al. New York: Plenum Press. 1983. P.85-96.

Dean G.A. The iodine content of some New Zealand drinking waters with a note on the contribution from sea spray to the iodine in rain // N.Z. J. Sci. 1963. Vol.6. P.208-214.

Delany A.C., *Delany Audrey C.* *Parkin D.W.*, *Griffin J.J.*, *Goldberg E.D.*, *Reimann B.E.F.* Airborne dust collected at Barbados // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1967. Vol.31. P.885-909.

Dittmar W. Report on the scientific results of the exploring voyage of H.M.S. Challenger. Physics and Chemistry.1. H.M.Stationary Office. London, 1884.

Duce R.A., *Arimoto R.*, *Ray B.J.*, *Unni C.K.*, *Harder P.J.* Atmospheric trace elements at Enewetak atoll: concentrations, sources and temporal variability // J. Geophys. Res. 1983. Vol.88. P.5321-5342.

Duce R.A., *Duursma E.K.* Inputs of organic matter to the ocean// Mar. Chem. 1977. V.5. No4. P.319-339.

Duce R.A., *Hoffman E.J.* Chemical fractionation at the air/sea interface// Ann. Rev. Earth Planet. Sci. Lett. 1976. V.4. P.187-228.

Duce R.A., Hoffman G.L., Ray B.J., Fletcher I.S., Wallace G.T., Fasching J.L., Piotrowicz S.R., Walsh P.R., Hoffman E.J., Miller J.M., Heffter J.L. Trace metals in the marine atmosphere: sources and fluxes. // Marine Pollutant Transfer. Windon H.L., Duce R.A. Toronto: Lexington Books, 1976. P.77-119.

Duce R.A., Hoffman G.L., Zoller W.H. Atmospheric trace metals at remote northern and southern hemisphere sites: pollution or natural// Science. 1975. Vol.187. P.59-61.

Duce R.A., Quinn J.G., Olney C.E., Piotrowicz S.R., Ray B.J., Wade T.L. Enrichment of heavy metals and organic compounds in the surface microlayer of Narragansett Bay, Rhode Island// Science. 1972. Vol.176. P.161-163.

Duce R.A., Ray B.J., Hoffman G.L., Walsh P.R. Trace metals concentration as a function of particle size in marine aerosols from Bermuda// Geophys. Res. Lett. 1976. Vol.3. P.339-342.

Duce R.A., Wasson J.T., Winchester J.W., Burns F. Atmospheric iodine, bromine and chlorine // J. Geophys. Res. 1963. Vol.68. P.3943-3947.

Duce R.A., Winchester J.W., Van Nahl T.W. Iodine, bromine and chlorine in the Hawaiian marine atmosphere// J. Geophys. Res. 1965. Vol.70. P.1775-1799.

Duinker J.C., Nolting R.F. Distribution model for particulate trace metals in the Rhine estuary, Southern Bight and Dutch Wadden Sea // Netherland and J. Sea Res. 1976. Vol. 10. P.71-102.

Duinker J.C., Wollast R., Billen G. Manganese in the Rhine and Scheldt estuaries. Pt.2: Geochemical cycling // Estuarine Coast. Mar. Sci. 1979. Vol.9. No7. P.727-738.

Ediger R.D., Peterson G.E., Kerber J.D. Application of the graphite furnace to saline water analysis // At. Absorpt. Newsl. 1974. Vol.13. P.61-64.

Ediger R.D. Atomic absorption analysis with the graphite furnace using matrix modification // At. Absorpt. Newsl. 1975. Vol.14. P.127-130.

Edmond J.M., Measures C., McDuff R., Chan L.H., Collier P., Gordon L.I., Corliss J.B. Ridge crest Hydratermal activity and the balances of the major and minor elements in the

ocean: The Galapagos date // Earth. Planet. Sci. Lett. 1979. Vol.46. P.1-18.

Eisma D., Kalf J., Gaast J. Suspended matter in the Zaire estuary and the adjacent Atlantic Ocean // Neterl. J. Sea Res. 1978. Vol.12. N3/4. P.382-406.

Elderfield H., Greaves M.J. Determination of the rare earth elements in sea water // Trace metals in sea water. Eds.C.S.Wong et al., New York: Plenum Press, 1983. P.427-446.

Eriksson E. Composition of atmospheric precipitation. II. Sulfur, chloride, iodine compounds // Tellus. 1952. Vol.4. P.280-308.

Eriksson E. The chemical composition of the Hawaiian rainfall // Tellus. 1957. Vol.9. P.509-520.

Eriksson E. The yearly circulation of chloride and sulfate in nature: meteorological, geochemical and pedological implications, I // Tellus. 1959. Vol.11. P.37-103.

Eriksson E. The yearly circulation of chloride and sulfate in nature: meteorological, geochemical and pedological implications.II // Tellus. 1960. Vol.12. P.63-109.

Evans D.W., Cutshall N.H. Effects of ocean water on the soluble suspended distribution of Columbia River radionuclides. In: Radioactive contamination of the marine environment. Viena: IAEA. 1973. P.125-140.

Fasching J.L., Courant R.A., Duce R.A., Piotrowicz S.R. A new surface microlayer sampler utilizing the bubble microtome // J. Rech. Atmos. 1974. Vol.8. P.649-652.

Fellenberg Th. Das Vorcommen der Kreislauf und der Stoffwechsel des Iods // Ergebn. der Phisiol. 1926. P.125.

Fernandez F.J., Iannarone J. Operating parameters for the HGA-2200 graphite furnace // At. Absorpt. Newsl. 1978. Vol.17. P.117-120.

Fernandez F., Myers S.A., Slawin W. Background correction in atomic absorption utilizing the Zeeman effect// Anal. Chem. 1980. Vol.52. P.741-746.

Fitzgerald W.F., Gill G.A., Hewitt A.D. Air sea exchange of mercury. // Trace metals in sea water. Eds. C.S.Wong et al. New York: Plenum Press. 1983. P.297-315.

Fleming R.M., Revelle R. Physical Processes in the ocean. Trask P.D. ed. Recent Marine Sediments, Am. Assoc. Petroleum Geologist. Tulsa. 1939. 48 p.

Fletcher N.H. Surface structure of water and ice // *Phil. Mag.* 1962. Vol.7, N74. P.255.

Fogg T.R., Duce R.A. Boron in the Troposphere: distribution and fluxes//*J.Geophys.Res.* 1985. Vol.90. P.3781- 3796.

Foote F.G. Determination of boron in waters// *Ind.Eng. Chem. Anal. Edit.* 1932. Vol.4. No1. P.39-42.

Forchhammer G. On the composition of sea water// *Philos. Trans. Roy. Soc. London*, 1865. Vol.155. P.203.

Froelich P.N., Andreae M.O. The marine geochemistry of germanium // *Ekasilicon Science*. 1981. Vol.213. P.205-207.

Garrels R.M., Mackenzie F.T., Hunt C. Chemical cycle and the global environment. Los Altos (Cal): William Kaufmann inc. 1973. 206 p.

Garrett W.D. Collection of slick-forming materials from the sea surface//*Limnol.and Oceanogr.*1965. Vol.10. P.602-605.

Garrett W.D. The organic chemical composition of the ocean surface // *Deep-Sea Res.* 1967. Vol.14. P.221-227.

Gast J., Thompson Th. Determination of alkalinity and borate concentration of sea water // *Analyt. Chem.* 1958. Vol.30, No9. P.1549-1551.

Gast J.A., Thompson T.G. Evaporation of boric acid from sea water // *Tellus.* 1959. Vol.11. P.334-347.

Giam C.S., Chan Y.S., Neff G.S., Atlas E.L. Phtalate ester plasticizers: a new class of marine pollutant // *Science.* 1978. Vol.199(4327). P.419-421.

Gibbs R. Mechanisms of trace metal transport in rivers// *Science.* 1973. Vol.180. No4081. P.70-73.

Gibbs R. Transport phases of transition metals in Amason and Yukon rivers // *Bull. Geol. Soc. Amer.* 1977. Vol.88, No6. P.829- 843.

Goldberg E.D., Koide M., Schmitt R.A., Smith R.H. Rare-earth distribution in the marine environment //*J. Geophys. Res.* 1963. Vol.68. P.4209-4217.

Goldschmidt V.M. Geochemistry. Oxford: Clarendon press. 1954. 731 p.

Gordon R.M., Martin J.H., Knauer G.A. Iron in north-east Pacific waters // *Nature.* 1982. Vol.299. P.611-612.

Gracham W.F., Piotrowicz S.R., Duce R.A. The sea as a source of atmospheric phosphours // *Mar. Chem.* 1979. Vol.7. P.325-342.

Griel J.V., Robinson R.J. Ti in sea water // *J. Mar. Res.* 1952. Vol.2. P.173-178.

Guevremont R., Sturgeon R.E., Berman S.S. Application of EDTA to direct graphite-furnace atomic absorption analysis for cadmium in sea water // *Anal. Chim. Acta.* 1980. Vol.115. P.163-170.

Handa B.K. Chemical composition of monsoon rains over Calcutta, 2 // *Tellus.* 1969. Vol.21. P.101-106.

Harriss R.C. Boron regulation in the oceans // *Nature.* 1969. Vol.223. No5203. P.290-291.

Harvey G.W. Microlayer collection from the sea surface: a new method and initial results // *Limnol. and Oceanogr.* 1966. Vol.11. P.608-613.

Harvey G.W., Burzell L.A. A simple microlayer method for small samples//*Limnol.and Oceanogr.*1972. Vol.17. P.156- 157.

Henniker J.C. The depth of the surface zone of a liquid // *Rev. Mod. Phys.* 1949. Vol.21. P.322.

Hevesy G. von. Die geochemische und kosmische Häufigkeit des Bleis // *Fortschr. Miner. Krist. Petrogr.* 1932. Bd.16. No2. S.147-161.

Heymann J.A. Het Iodiumgehalte ven Duin en Regenwater// *Nederland. Tijdschr. Geneeskunde.* 1927. Vol.71. P.640.

Hoffman G.L., Duce R.A. Consideration of the chemical fractionation of alkali and alkaline earth metals in the Hawaiian marine atmosphere // *J. Geophys. Res.* 1972. Vol.77. P.5161-5169.

Hoffman E.J., Duce R.A. The organic carbon content o marine aerosols collected on Bermuda // *J. Geophys. Res* 1974. Vol.79. P.4474-4477.

Hoffman G.L., Duce R.A., Walsh P.R., Hoffman E.J., Ray B.J., Fasching J.L. Residence time of some particulate trace metals in the oceanic surface microlayer: significance of atmospheric deposition // *J Rech. Atmosph.* 1974. Vol.8. No3-4. P.745-759.

Hogdahl O.T., Melson S., Bowen V.T. Neutron activation analysis of lanthanide elements in sea water // *Adv. Chem. Ser.* 1968. V.73. P.308.

Hydes D.J. Aluminium in sea water: Control by inorganic processes // Science. 1979. Vol.205. P.1260-1262.

Hydes D.J. The behaviour of Al and other dissolved species in estuarine waters. Ph.D.Thesis. Univ. of East Anglia. 1974. 168 p.

Hydes D.J., Liss P.S. Fluorometric method for the determination of low concentration of dissolved aluminium in natural waters // Analyst. 1976. Vol.101. P.922-931.

Ishibashi M., Sigematsu T., Nishikawa Y., Hiraki K. Ga content of sea water, marine organisms, sea sediments etc. //Nippon Kadaku Zasshi. 1961. Vol.82. P.1141-1143.

Jan T.K., Young D.R. Determination of microgram amounts of some transition metals in seawater by methyl isobutyl ketone - nitric acid successive extraction and flameless atomic absorption spectrophotometry // Anal. Chem. 1978. Vol.50. N9.P.1250-1253.

Junge C.E. Chemical analysis of aerosol particles and of gas trace on the island of Hawaii // Tellus. 1957. Vol.9. P.528-537.

Junge C.E. Air Chemistry and Radioactivity. New York: Academic Press. 1963. 382 p.

Junge C.E. Our knowledge of the physico-chemistry of aerosols in the undistributed marine environment// J. Geophys. Res. 1972. Vol.77. No27. P.5183-5200.

Junge C.E. The role of the oceans as a sink for chloroformethanes and similar compounds // Z. Naturforsch. 1976. bd.31a. No5. S.482-487.

Kennedy V.C., Zellweger G.W., Jones B.F. Filters pore-size effects on the analysis of Al, Fe, Mn and Ti in water // Water Resour. Res.1974. Vol.10. No4. P.785-790.

Kharkar D.P., Turekian K.K., Bertine K.K. Steam supply of dissolved silver, molybdenum, antimony, selenium, chromium, cobalt, rubidium and cesium to the ocean// Geochim. et cosmochim. Acta. 1968. Vol.32, No2. P.285-298.

Kingston H.M., Barnes I.L., Brady J.J., Rains T.C. Separation of eight transition elements from alkali and alkaline earth elements in estuarine and sea water with chelating resin and their determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry // Anal. Chem. 1978. Vol.50. P.2064-2070.

Kientzler C.F., Arons A.B., Blanchard D.C., Woodcoch A.H. Photographic investigation of the projection of droplets by bubble bursting at a water surface // *Tellus*. 1954. Vol.6. P.1-7.

Kinrade J.D., Van Loon J.C. Solvent extraction for use with flame atomic absorption spectrometry // *Anal. Chem.* 1974. Vol.46.P.1894-1898.

Klinkhammer G. Determination of manganese in seawater by flameless atomic absorption spectrometry after pre-concentration with 8-hydroxyquinoline in chloroform // *Anal. Chem.* 1980. Vol.52. P.117-120.

Klinkhammer G.P., Bender M.L. The distribution of manganese in the Pacific Ocean // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1980. Vol.46. P.361-384.

Klinkhammer G.P., Bender M.L., Weiss R.F. Hydrothermal manganese in the Galapagos Rift // *Nature*. 1977. Vol.269. P.319-320.

Klinkhammer G.P., Rona P.A, Greaves M.J., Elderfield H. Hydrothermal manganese plumes in the Mid-Atlantic Ridge rift valley // *Nature*. 1985. Vol.314. P.727-731.

Knauer G.A., Martin J.H. Phosphorus-cadmium cycling in northeast Pacific water // *J.Mar. Res.* 1981. Vol.39. P.65-76.

Knelman F., Dombrowsky N., Newitt D.M. Mechanism of the bursting of bubbles // *Nature*. 1954. Vol.173. P.261.

Komabayasi M. Enrichment of inorganic ions with increasing atomic weight in aerosol, rainwater and snow in comparison with sea water // *J. Meteorol. Soc. Japan*. 1962. Vol.40.P.25-38.

Komabayasi M. Primary fractionation of chemical components in the formation of submicron spray drops from sea salt solution // *J. Meteorol. Soc. Japan*. 1964. Vol.42. P.309-316.

Korzh V.D. Some general laws governing the turnover of substance within the ocean-atmosphere-continent-ocean cycle // *J. Rech. Atmosph.* 1974. Vol.8. №3-4. P.653-660.

Korzh V.D. Ocean as a source of atmospheric iodine // *Atmosph. Environ.* 1984. Vol.18. №12. P.2707-2710.

Korzh V. The geochemical system of elements in an ocean. JOA. Mexico. Acapulco. 1988. Abstracts. P.54.

Koyama T., Sugawara K. Separation on the components of atmospheric salt and their distribution // Bull. Chem.Soc. Japan. 1953. Vol.26. P.

Landing W.M., Bruland K.W. Manganese in the North Pacific // Earth Planet. Sci. Lett. 1980. Vol.49. P.45-46.

Lee C., Kim N.B., Lee I.C., Chung K.S. The use of a chelating resin column for preconcentration of trace elements from seawater in their determination by neutron-activation analysis // Talanta. 1977. Vol.24. P.241-245.

Livingstone D.A. Chemical composition of rivers and lakes: Data of geochemistry // US Geol. Surv. Prof. Pap. 1963. Vol.440. P.G1-G64.

Lodge J.P. Ir., MacDonald A.-J.Ir., Vihman E. A study of the composition of marine atmospheres // Tellus. 1960. Vol.11.P.184- 187.

Lorenz K. La accion de la naturaleza y el destino del hombre. Madrid, Aliansa. 1988.421 p.

Lovelock J.E., Maggs R.J., Wade R.J. Halogenated hydrocarbons in and over the Atlantic// Nature. 1973. Vol.241. P.194-196.

Lyman J., Fleming R.H. Composition of sea water // J. Mar. Res. 1940. Vol.3. No2. P.134-146.

MacIntyre F., Winchester J.W. Phosphate ion enrichment in drops from breakingbubbles // J. Phys. Chem. 1969. Vol.73. P.2163-2169.

Maenhaut W., Darzi M., Winchester J.W. Seawater and nob-seawater aerosol components in the marine atmosphere of Samoa// J. Geophys. Res. 1981. Vol.86. P.3187-3193.

Maenhaut W., Zoller W.H., Duce R.A., Hoffman G.L. Concentration size distribution of particulate trace elements in the south Polar atmosphere // J. Geophys. Res. 1979. Vol.84. P.2421-2431.

Maring H.B., Duce R.A. The impact of atmospheric aerosols on trace metal chemistry in open oceane surface seawater// J. Geophys. Res. 1989. Vol.94. P.1039-1045.

Manning D.C., Slavin W. Determination of lead in a chloride matrix with the graphite furnace // Anal. Chem. 1978. Vol.50. No9. P.1234-1238.

Mart L., Nürnberg H.W., Dyrssen D. Low level determination of trace metals in arctic sea water and snow by diffe-

rential pulse anodic stripping voltamperometry. //Trace metals in sea waters. Eds. C.S.Wong et al., New York: Plenum Press, 1983. P.113-130.

Martens C.S. Ion ratio variations with particle size in Puerto Rican aerosols // J. Geophys. Res. 1973. Vol.78. P.8867-8871.

Martens C.S., Harris R.C. Boron in coastal North Florida rainfall // J. Geophys. Res. 1976. Vol.81. No36. P.6371-6375.

Martens C.S., Harris R.C. Mechanisms of iodine injection from the sea surface // AECSimp. 1970. Vol.22. P.319-324.

Martin J.H., Bruland K.W., Broenkow W.W. Cadmium transport in the California current // Marine pollutant transfer. Eds. H.L.Windom and R.A.Duce. Toronto: Heath, Lexington, Massachusetts. 1976. P.159-184.

Martin J.M., Meybeck M. The content of mayor elements in the dissolved and particulate load of rivers. Biogeochemistry of estuarine sediments. Ed. E.D.Goldberg Paris: UNESCO, 1978. P.95-110.

Martin J.M., Meybeck M. Elemental mass-balance of material carried by mayor world rivers // Mar. Chem. 1979. Vol.7. N2. P.173-206.

Martin J.H., Knauer G.A. Manganese cycling in the North-east Pacific water // Earth Planet. Sci. Lett. 1980. Vol.51. P.266-274.

Marty J.C., Saliot A. Hydrocarbons (normal alkanes) in the surface microlayer of sea water // Deep-sea Res. 1976. Vol.23. P.863-873.

Marty J.C., Saliot A. relationship between the lipid compositions of marine aerosols, the sea surface microlayer and surface water // J. Geophys. Res. 1979. Vol.84. P.5707-5716.

Mason B.J. Bursting of bubbles at the surface of sea water // Nature. 1954. Vol.174. P.470-471.

Masuda A., Ikeuchi Y. Lanthanide tetras effect observed in marine environment // Geochem. J. 1979. Vol.13. P.19-22.

Matthews A.D., Riley J.P. Occurrence of thallium in sea water and marine sediments // Chem. Geol. 1970. Vol.6. P.149-152.

McArthur J.M. Determination of manganese in natural waters by flameless atomic absorption spectrometry // *Anal. Chim. Acta.* 1977. Vol.93. P.77-83.

Measures C.I., Burton J.D. Gas chromatographic method for the determination of selenite and total selenium in sea water // *Anal. Chim. Acta.* 1980a. Vol.120. P.177-186.

Measures C.I., Burton J.D. The vertical distribution and oxidation states of dissolved selenium in the northeast Atlantic Ocean and their relationship to biological processes // *Earth. Planet. Sci. Lett.* 1980b. Vol.46. P.385-396.

Measures C.I., Edmond J.M. Berillium in the water column of the central North Pacific // *Nature.* 1982. Vol.297. No5861. P.51-53.

Measures C.I., Grant B.C., Mangum B.J., Edmond J.M. The relationship of the distribution of dissolved selenium IV and VI in three oceans to physical and biological processes. // *Trace metals in seawater.* Eds. C.S.Wong et al. New York: Plenum Press, 1983. P.73-84.

Measures C.I., McDuff R.E., Edmond J.M. Selenium redox chemistry at GEOSECS I // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1980. Vol.49. P.102-108.

Menzel D.W., Spaeth J.P. Occurrence of ammonia in Sargasso Sea water and in rain water at Bermuda // *Limnol. Oceanogr.* 1962. Vol.7. P.159-162.

Menzel D.W., Vaccaro R.F. The measurement of dissolved organic and particulate organic carbon in seawater // *Limnol. Oceanogr.* 1964. Vol.9 P.138-142.

Miyake Y., Sakurai S. Boron in sea water as an indicator for water mass analysis // *J. Mar. Met. Soc. Japan.* 1952. Vol.30. P.1-25.

Miyake Y., Saruhashi K., Katsuragi Y. et. al. Recent researches in the field of hydrosphere, atmosphere and nuclear geochemistry // *Maruzen.* 1964. P.127.

Miyake Y., Tsunogai S. Evaporation of iodine from the ocean // *J. Geophys. Res.* 1963. Vol.68. P.3989-3993.

Milliman J.D., Summerhayer C.P., Barretto H.T. Oceanography and suspended matter of the Amazon river. February-March 1973. // *J. Sediment. Petrol.* 1975. Vol.45. P.189-206.

Moberg E.G., Harding M.W. The boron content of sea water // *Science.* 1933. Vol.77, No2004. P.510.

Moore R.M. The relationship between distributions of dissolved cadmium, iron and aluminium and hydrography in the central Arctic Ocean. // Trace metals in seawater. Eds. C.S.Wong et al. New York: Plenum Press, 1983. P.131-142.

Moore R.M., Burton J.D., Le Williams P.J., Young M.L. The behaviour of dissolved organic material, iron and manganese in estuarine mixing // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1979. Vol.43. P.919-926.

Mordy W.A. Report in the Third Annual Conference in atmospheric chemistry (May 28-30, 1956) // Tellus. 1957. Vol.9, No1. P.127-134.

Morris A.W. Dissolved molibdenium and vanadium in the northeast Atlantic Ocean// Deep-Sea Res. 1975. Vol.22, No1. P.49-54.

Morris A.W., Mantoura R.F.C., Bale A.J., Howland R.J.M. Very low salinity regions of estuaries: important sites for chemical and biological reactions // Nature. 1978. Vol.274, No5672. P.678-680.

Moyers J.L., Duce R.A. Gaseous and particulate iodine in the marine atmosphere//J.Geophys.Res. 1972a. Vol.77. P.5229-5238.

Moyers J.L., Duce R.A. Gaseous and particulate bromine in the marine atmosphere // J. Geophys. Res. 1972b. Vol.77, No27. P.5330-5338.

Murozumi M. Isotope dilution surface ionization mass spectrometry of trace constituents in natural environments in the Pacific // Bunseki Kagaku. 1981. Vol.30. P.19.

Murozumi M., Nakamura S. Isotope dilution mass spectrometry of copper, cadmium, thallium and lead in marine environments. // Isotope Marine Chemistry. Eds. E.Goldberg, Y.Horibe, K.Saruhashi New York: Plenum Press, 1980. P.439-471.

Murray J.W., Spell B., Paul B. The contrasting geochemistry of manganese and chromium in the eastern tropical Pacific ocean. // Trace metals in sea water. Eds. C.S.Wong et al. New York: Plenum Press, 1983. P.643-670.

Muto S. Geochemical studies of boron (III) //Pure Chem. Sect. 1952. Vol.73. P.446-448.

Muto S. Distribution of boron in natural waters//Bull. Chem. Soc. Japan. 1956. Vol.29. P.532-536.

Muzzarelli R.A.A., Rocchetti R. Determination of molybdenum in sea water hot graphite atomic absorption spectrometry after concentration ofp-aminobenzylcellulose or chitosan // Anal. Chim. Acta.1973. Vol.64. P.371-379.

Muzzarelli R.A.A., Rocchetti R. Determination of copper in sea water by atomic absorption spectrometry with a graphite atomizer after elution from chitosan // Anal. Chim. Acta. 1974. Vol.69. P.35-42.

Muzzarelli R.A.A., Rocchetti R. Determination of vanadium in sea water by hot graphite atomic absorption spectrometry on chitosan after separation from salt // Anal. Chim. Acta. 1974. Vol.70. P.283-289.

Natusch D.F.S., Wallace J.R., Evans C.A.Jr. Toxic trace elements: preferential concentration in respirable particles // Science. 1974. Vol.183. P.202-204.

Nigaard D., Hill S.R. A comparison of methods for the determination of available trace metals in sea water// Anal. Lett. 1979. Vol.12. P.491-499.

Noakes J., Hood D. Boron boric acid complex in sea water // Deep-Sea Res. 1961. Vol.8: P.121-129.

Oddie B.C.V. The variation in composition of sea salt nuclei with mode of formation // Quart J. Roy. Meteorol. Soc. 1960. Vol.86. P.549-551.

Olafsson J. Mercury concentration in the north Atlantic in relation to cadmium, aluminium and oceanographic parameters. // Trace metals in sea water. Eds. C.S.Wong et al. New York: Plenum Press. 1983. P.475-486.

Olafsson J., Riley J.P. Data on the marine geochemistry of rhenium // Chem. Geol. 1972. Vol.10. P.227-230.

Onsager L., Samaras N. Surface tension of Debye-Hückel electrolytes // J. Chem. Phys. 1934. Vol.2. P.528.

Parwell A., Ubisch H.V., Wickman F.E. On the variation in the relative abundance of boron isotopes in nature// Geochim. et Cosmochim. Acta. 1956. Vol.10, No3. P.185-190.

Peirson D.H., Cawse P.A., Cambray R.S. Chemical uniformity of airborne particulate material and a maritime effect// Nature. 1974. Vol.251. P.675-679.

Pellenberg R.E., Church T.M. Storage and processing of estuarine water samples for trace metal analysis by atomic absorption spectrometry//Anal.Chim.Acta.1978.Vol.97. P.81-86.

Piegras D.J., Wasserburg G.J. The isotopic composition of neodymium in different ocean masses // Earth Planet. Sci. Lett. 1980. Vol.50. P.128

Piegras D.J., Wasserburg G.J., Dasch E.J. The isotopic composition of Nd in different ocean masses// Earth Planet. Sci. Lett. 1979. Vol.45, No2. P.223-236.

Piotrowicz S.R., Duce R.A., Fasching J.L., Weisel C.P. Bursting bubble and their effect on the sea-to-air transport of Fe, Cu and Zn // Mar. Chem. 1979. Vol.7, No4. P.307-324.

Piotrowicz S.R., Harvey G.R., Spring-Young M., Courant R.A., Boran D.A. Studies of cadmium, copper and zinc interactions with marine fulvic and humic materials in seawater using anodic stripping voltammetry. //Trace metals in Sea water. Eds. C.S.Wong et al. New York: Plenum Press, 1983. P.699-718.

Piotrowicz S.R., Ray B.J., Hoffman G.L., Duce R.A. Trace metal enrichment in the sea-surface microlayer// J. Geophys. res. 1972. Vol.77. P.5243-5254.

Pravdi V., Jednacak J., Juraci M. Physico-chemical parameters describing the role of particulate material in estuarine water. //River inputs to ocean systems. Printed in Switzerland: UNEP and UNESCO. 1981. P.188-196.

Prospero J.M. Eolian transport to the World Ocean. // The oceanic lithosphere. Vol.7. The sea. Ed. C.Emiliani. New York: John Wiley. 1981. P.801-874.

Prospero J.M. Mineral and sea salt aerosol concentration in various ocean regions // J. Geophys. Res. 1979. Vol.84. P.725-731.

Regan J.G.T., Warren J. A novel approach to interferences in flameless atomic absorption spectroscopy using a graphite furnace// Analyst. 1976. Vol.101. P.220-221.

Reith J.F. Der Iodgehalt von Meerswasser// Rec. trav. Chim. 1930. Vol.49, No1. P.142.

Reith J.F. Der Iodegehalt von Meerwasser // Int. Rew. Ges. Hydrobiol., Hydrogr. 1939. Bd.3/4.

Reuter J.H., Perdue E.M. Importance of heavy metal-organic matter interactions in natural waters // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1977. Vol.41, No3. P.325-334.

Riley J.P., Skirrou G. Chemical oceanography. New York: London: Academic Press. 1965. Vol.1 712p., Vol.2. 508 p.

Riley J.P., Siddiqui S.A. The determination of technetium-99 in sea water and marine algae// Anal. Chim. Acta. 1982. Vol.139. P.167-176.

Riley J.P., Tongudai M. The lithium content of sea water // Deep-Sea Res. 1964. Vol.11, No4 P.563-568.

Riley J.P., Tongudai M. Cesium and rubidium in sea water // Chem. Geol. 1966. Vol.1. P.291-194.

Ringwood A.E. Origin of the Earth and Moon. Berlin, New York: Springer-Verlag. 1979.

Roth J. Allgemeine und chemische Geology. 1879.

Rubey W.W. Geologic History of sea water// Bull.Geol. Sos. Amer. 1961. Vol.62, No9. P.1111-1148.

Ryther J.H. Photosynthesis and fish production in the sea // Science. 1969. Vol.166. P.72-76.

Sayles F.L., Mangelsdorf P.C. Cation-exchange characteristics of Amazon river suspended sediment and its reaction with sea water// Geochim et Cosmochim. Acta. 1979. Vol.43, No5. P.767-780.

Scadden E.M. Rhenium: its concentration in Pacific Ocean surface waters // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1969. Vol.33. P.633-637.

Schaule B.K., Patterson C.C. Lead concentrations in the northeast Pacific: evidence for global antropogenic perturbations // Earth Planet. Sci. Lett. 1981. Vol.54. P.97-116.

Schaule B.K., Patterson C.C. Perturbations of the natural lead depth profile in Sargasso Sea by industrial lead. //Trace metals in sea water. Eds. C.S.Wong et al. New York: Plenum Press. 1983. P.487-504.

Schutz D.F., Turekian K.K. Geographical and vertical distribution of several trace elements in sea water using neutron activation analysis // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1965. Vol.29. P.259-313.

Sclater F.R., Boyle E., Edmond J.M. On the marine geochemistry of nickel // Earth Planet. Sci. Lett. 1976. Vol.31. P.119-128.

Segar D.A., Cantillo A.Y. Direct determination of trace metals in sea water by flameless atomic absorption spectrophotometry // Adv. Chem. Ser. 1975. Vol.147. P.56-81.

Segar D.A., Gonzales J.G. Evaluation of atomic absorption with a heated graphite atomizer for the direct determination

of trace transition metals in sea water // *Anal. Chim. Acta.* 1972. Vol.58. P.7-14.

Seto F.Y.B., Duce R.A. A laboratory study of iodine enrichment of atmospheric sea-salt particles produced by bubbles // *J. Geophys. Res.* 1972. Vol.77. P.5339-5349.

Shigematsu T., Nishikawa Y., Hirakai K., Nakagawa H. Determination of zirconium in sea water // *Nippon Kadaku Zasshi.* 1964. Vol.85. P.490-493.

Shiller A.M., Boyle E. Dissolved zinc in rivers // *Nature.* 1985. Vol.317. P.49-52.

Sholkovitz E.R. Flocculation of dissolved organic and inorganic matters during the mixing of river water and sea water // *Geochim. et cosmochim. Acta.* 1976. V.40. No7. P.831-845.

Sholkovitz E.R. The flocculation of dissolved Fe, Mn, Al, Cu, Ni, Co and Cd during estuarine mixing // *Earth and Planet Sci. Lett.* 1978. Vol.41, No1. P.77-86.

Sholkovitz E.R. Experimental studies of interactions during the mixing. // *River inputs to ocean systems.* Printed in Switzerland: UNEP and UNESCO. 1981. P.149-151.

Sieburth J.N., Willis P.J., Jonson K.M. et al. Dissolved organic matter and heterotrophic microneuston in the surface microlayers of the North Atlantic // *Science.* 1976. Vol.194. P.1415-1418.

Simoneit B.R.T. Organic matter in volcanic dust over the Atlantic ocean // *Mar. Chem.* 1977. Vol.5. P.443-464.

Slavin W. The determination of trace metals in seawater. // *Atomic spectroscopy.* 1980. Vol.1, No3. P.66-71.

Smales A.A., Salmon L. Determination by radioactivation of small amounts of rubidium and cerium in sea water and related materials of geochemical interest // *Analist.* 1955. Vol.80, No946. P.37-50.

Smith J.D., Bulter E.C.V. Speciation of dissolved iodine estuarine waters // *Nature.* 1979. Vol.277. P.468-469.

Smith R.G., Windom H.L. A solvent extraction technique for determining nanogram per liter concentrations of cadmium, copper, nickel and zinc in sea water // *Anal. Chim. Acta.* 1980. Vol.113. P.39-46.

Smits J., Nelissen J., Van Grieken R. Comparison of pre-concentration procedures for trace metals in natural waters // *Anal. Chim. acta.* 1979. Vol.111. P.215-226.

Spaargaren D.H., Ceccaldi H.J. Some relations between the elementary chemical composition of marine organisms and that of sea water//*Oceanologica Acta.* 1984. Vol 7, No1. P.63-76.

Spencer D.W., Robertson D.E., Turekian K.K., Folson T.R. Trace element calibrations and profiles at the GEOSECS test station in the Northeast Pacific ocean// *J. Geophys. Res.* 1970. Vol.75. No36. P.7688-7696.

Sperling K.R. Determination of heavy metals in seawater and in marine organisms by flameless atomic absorption spectrometry. V. Methane pyrolysis treatment of the graphite tube atomizer // *Z. Anal. Chem.* 1977. Vol.287. P.23-31.

Stoklasa J. Über die Verbreitung des Jodes in der Natur und seine physiologische Bedeutung im pflanzeichen und tierischen Organismus // *Ztschr. anorg. und allg. Chem.* 1927. Bd.40. S.20-27.

Sturgeon R.E., Berman S.S., Desaulniers A, Mytytiuk A., McLaren J.W., Russel D.S. Comparison of methods for the determination of trace elements in seawater // *Anal. Chem.* 1980. Vol.52. P.1585-1588.

Sturgeon R.E., Berman S.S., Desaulniers A., Russell D.S. Determination of iron, manganese, and zinc in seawater by graphite furnace atomic absorption spectrometry // *Anal. Chem.* 1979. Vol.51. P.2364-2369.

Sturgeon R.E., Berman S.S., Desaulniers A., Russel D.S. Preconcentration by graphite-furnace atomic-absorption spectrometry // *Talanta.* 1980. Vol.27. P.85-94.

Subramanian V., Dalvai. Denudation by Indian rivers// *Man and Environ.* 1978. Vol. 11, No1. P.14-17.

Sugawara K. Chemistry of ice, snow and other water substances in Antarctica// *The Antarctic record.* 1961. No11. P.836-840.

Sugawara K. Geochemistry. Lectures on Modern Chemistry (in Japanese). Tokyo: Iwanami-Shoten. 1956. P.99.

Sugawara K., Okabe S. Molybdenum and vanadium determination of Umitaka-Marun samples from her 1962-1963 and 1963-1964 cruises of the Internat. Ind. Ocean Expedition // *J. Tokyo Univ. Fish.* 1966. Vol.8. P.165-171.

Toba Y. On the giant sea salt particles in the atmosphere
nents of atmospheric salt and their distribution // Bull.
Chem. Soc. Japan. 1949. Vol.22. P.47-52.

Sugawara K., Terada K. Iodine distribution in the western
Pacific Ocean// J.Earth Sci. Nagoya Univ. 1957. Vol.5. P.81-
85.

Sugimura Y., Miyake Y. Chemical forms of microelements in
the Oceans // J. Oceanogr. Soc. Japan. 1978. Vol.34, No3.
P.93-96.

Sugimura Y., Torii T., Murata S. Uranium distribution in
Drake Passage waters // Nature. 1964. Vol.204.
No4957.P.464-465.

Sutchliffe W.H.Jr., Baylor E.R., Menzel D.W. Sea surface
chemistry and Langmuir circulation // Deep-Sea Res.1963.
Vol.10. P.233-243.

Sverdrup H.U., Johnson M.W., Fleming R.H. The ocean. New
York: Interscience, 1942. 784 p.

Szadeczky-Kardoss E. Uber zwei neue Wertigkeitsregeln der
Geochemie und die Geochemische Gruppierung der Elemente //
Acta geol. Acad. Sci. Hung. 1952. Vol.1. P.231-268.

Thompson T.G., Robinson R.J. Chemistry of the sea //
Bull. Nat. Research Council. 1932. No85.

Toba Y. On the giant sea salt particles in the atmosphere.
I. General features of the distribution // Tellus. 1965.
Vol.17. P.131-145.

Trefrey J.H., Presley B.J. Heavy metal transport from the
Mississippi river to the Gulf of Mexico. // Marine Pollutant
Transfer. Eds. H.L.Windom, R.A.Duce. Toronto: Lexington Bo-
oks, 1976. P.39-76.

Trusdale V.W. The chemical reduction of molecular iodine
in seawater // Deep-sea Res. 1974. Vol.21. P.761-766.

Trusdale V.W. Iodine in inshore and off-shore marine
water // Mar. Chem. 1978. Vol.6. P.1-13.

Tsunogai S. Iodine in the deep water of the ocean//Deep-
Sea Res. 1971. Vol.18. P.913-919.

Tsunogai S., Henmy T. Iodine in the surface water of the
ocean // J. Oceanogr. Soc. Japan. 1971. Vol.27. P.67-72.

Tsunogai S., Saito O., Yamada K., Nakaya S. Chemical
composition of oceanic aerosol // J. Geophys. Res. 1972.
Vol.77, No27. P.5283-5292.

Turekian K.K. Ocean, steams and atmosphere. In: Handbook of geochemistry. Ed. K.H.Wedepohl. B: Spring-Verl. 1969. P.297-323.

Turekian K.K. The fate of metals in the oceans// Geochim. at Cosmochim. Acta. 1977. Vol.41. P.1139-1144.

Turner D.R., Whitfield M., Dickson A.G. The equilibrium speciation of dissolved components in freshwater and seawater at 25°C and 1 atm.pressure // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1981. Vol.45. P.855

Van Grieken R.E., Johansson T.B., Winchester J.W. Trace metal fractionation effect between sea water and aerosols from bubble bursting // J. Rech. Atmos. 1974. Vol.8. P.611-621.

Wada S., Kokubu N. Chemical composition of maritime aerosols // Geochem. J. 1973. Vol.6. P.131-139.

Wallace G.T.Jr., Duce R.A. Concentration of particulate trace metals and particulate organic carbon in marine surface water dy a bubble flotation mechanism // Mar. Chem.1975. Vol.3. P.157-181.

Wallace G.T.Jr., Loeb G.I., Wilson D.F. On the flotation of particulates in sea water by rising bubblea // J. Geophys. Res. 1972. Vol.77. P.5293-5301.

Wallace G.T., Mahoney O.M. Dulmage R., Storti F., Dudek N. First-order removal of particulate aluminium in oceanic surface layers// Nature. 1981. Vol.293. P.729-731.

Wattenberg H. Zur Chemie des Meerwassers. Überdie in Spuren vorcommenden Elemente// Ztsch. anorg. Chem. 1938. Bd.236. S.339-360.

Weiss R.F. Hydrothermal manganese in the deep sea: scavenging residence time and Mn/He-3 relationships // Earth Planet. Sci. Lett. 1977. Vol.37. P.257-262.

Whittaker R.H., Likens G.E. In: Primary productivity of the biosphere. Eds. H.Lieth, R.H.Whittaker. B: Spring-Verl. 1975. P.305-328.

Wilkniss P.E., Bressan D.J. Chemical processes at the air-sea interface: The behavior of fluorine // J. Geophys. Res. 1971. Vol.76. P.736-741.

Wilkniss P., Bressan D.J. Fractionation of the elements F, Cl. Na and K at the sea-air interface // J. Geophys. Res. 1972. Vol.77. P.5307-5315.

Williams P.J. le B. Primary productivity and heterotrophic activity in estuaries. // River inputs to ocean system. Printed in Switzerland: UNEP and UNESCO. 1981. P.243-258.

Williams P.M. Sea surface Chemistry // Deep-Sea Res. 1967. Vol.14. No6. P.791-800.

Wilson A.T. Surface of the ocean as a source of air-borne nitrogenous material and other plant nutrients// Nature. 1959. Vol.184. P.99-101.

Winchester J.W., Duce R.A. Geochemistry of iodine, bromine and chlorine in the air-sea-sediment system. //Symposium on Marine Geochemistry, University of Rhode Island. Occasional Publication 1965. No3.P.185-202.

Windom H.L., Beck K.C., Smith R. Transport of trace elements to the Atlantic ocean by three south-eastern rivers // Southeast. Geol. 1971. Vol.12. No2. P.169-181.

Windom H., Wallace G., Smith R., Dudek N., Maeda M., Dulmage R., Storti F. Behavior of copper in southeastern United States estuaries//Mar.Chem. 1983. Vol.12. P.183- 193.

Winkler P. Chemical analysis of Aitken particles (0.2 μ m radius) over the Atlantic Ocean // Geophys. Res. Lett. 1975. Vol.2. P.45-48.

Wolf D.A. The estuarine ecosystems at Beaufort, North Carolina. //Estuarine research. Ed. L.E.Cronin. New York-SanFrancisco-London: Acad. Press. 1975. Vol.1. Chemistry, biology and estuarine system. P.645-671.

Wong G.T.F. The stability of dissolved inorganic species of iodine in seawater // Mar. Chem. 1980. Vol.9. P.13-24.

Wong G.T.F., Brewer P.G. The determination and distribution of iodate in South Atlantic waters//J.Mar. Res. 1974. Vol.32. No1. P.25-36.

Wong G.T.F., Brewer P.G. The marine chemistry of iodine in anoxic basins // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1977. Vol.41. P.151-159.

Wong G.T.W., Brewer P.G., Spencer D.W. The distribution of particulate iodine in the Atlantic ocean // Earth Planet. Sci. Lett. 1976. Vol.32. P.441-450.

Wong C.S., Kremling K., Riley J.P., Johnson W.K., Stukas V., Berrang P.G., Erikson P., Thomas D., Petersen H., Imber B. // Trace metal in sea water. Eds. C.S.Wong et al. New York: Plenum Press, 1983. P.175-194.

Wood J.M. Biological cycles for toxic elements in the environment // Science. 1974. Vol.183. P.1049-1052.

Woodcock A.H. Salt nuclei in marine air as a function of altitude and wind force//J.Meteorol.1953.Vol.10. P.363- 371.

Woodwell G.M., Rich P.H., Hall C.A.S. Carbon and the biosphere. Ed. G.M.Woodwell, E.V.Pecan. US Atom. Energy Com. Oak Ridge. 1973. Rep. CONF-720510. P.221-239.

Wu J. Spray in the atmospheric surface layer: review and analysis of laboratory and oceanic results // J. Geophys. Res. 1979. Vol.84. P.1693-1704.

Wyman J., Sholander P.F., Edwards G.A., Irving L. On the stability of gas bubbles in sea water // J. Mar. Res. 1952. Vol.11. P.47.

Wyrki K. The oxygen minima in relation to ocean circulation // Deep-Sea Res. 1962. Vol.9. P.11-23.

Zobell C.E., Mathews H.M. A qualitative study of the bacteria flora of sea and land breezes // Proc. Nat. Acad. Sci. 1936. Vol.22. P.567-572.

Zoller W.H., Gladney E.S., Duce R.A. Atmospheric concentrations and sources of trace metals at the South Pole // Science. 1974. Vol.183. P.198-200.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
Введение	5
Методология геохимических исследований	9
Элементный состав океанской воды	16
История вопроса и методы исследования	16
Консервативный тип распределения концентраций	33
Биогенный тип распределения концентраций	35
Тип распределения отличный от консервативного и биогенного	48
Элементный состав поверхностного микрослоя океанской воды	58
Факторы, влияющие на содержание и характер распределения химических элементов в океане	76
Элементный состав речной воды	82
Элементный состав атмосферы над океаном	95
Геохимия бора	121
Геохимия иода	130
Кинетика морских систем	139
Общая постановка кинетических задач	141
Непрерывные модели	142
Резервуарные модели	151
Точечные модели	154
Основные закономерности формирования элементного состава гидросферы	157
Основные закономерности формирования элементного состава литосферы	173
Геохимическая система элементов в океане	197
Заключение	202
Литература	208

Научное издание

Корж Вячеслав Дмитриевич

ГЕОХИМИЯ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ГИДРОСФЕРЫ

*Утверждено к печати
Институтом океанологии им. П.П. Ширшова*

Редактор издательства *А.Л. Ерохина*
Художник *М.Э. Зельцер*
Художественный редактор *И.Ю. Нестерова*
Технический редактор *А.Л. Ерохина*

ИБ №48567

Подписано к печати 20.10.91
Формат 60x90 1/16
Бумага типографская № 1
Печать офсетная
Усл. печ. л. 15,5. Усл. кр. отт. 15,75. Уч.-изд. л. 14,1
Тираж 1180 экз. Тип. зак. 1595.
Цена 3 р.

Ордена Трудового Красного Знамени
издательство «Наука»
117684 ГСП-76 Москва В-485
Профсоюзная ул., 90

Ордена Трудового Красного Знамени
1-я типография издательства «Наука»
1990346 Санкт-Петербург В-34, 9-я линия, 12