

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ И pH ОСАДКОВ СЕВЕРНОЙ ЧАСТИ БАРЕНЦОВА И КАРСКОГО МОРЕЙ

С. В. Бруевич

1. ВВЕДЕНИЕ

В обширной области химии моря до настоящего времени весьма слабому изучению подвергались химические и физико-химические свойства натурального («живого») грунта и химические процессы, протекающие в его верхнем активном слое.

В значительной степени именно в изучении «живого» грунта и химических процессов, развивающихся в нем, лежит ключ к пониманию процессов диагенеза морских осадков и взаимоотношений между морскими осадками и придонным слоем морской воды.

Последнему не следует, однако, придавать чрезмерного значения при оценке химизма всей толщи морских и океанских вод. Если в мелководных морских и материковых водоемах влияние донных отложений на химический облик водной толщи бывает часто определяющим, то не только для абиссальных глубин, но и для морей с глубинами 200—300 м влияние донных отложений отступает уже на второй план по сравнению с другими факторами. При глубинах около 1 000 м и выше большая часть толщи воды является изолированной от прямого воздействия донных отложений. Вследствие этого невозможно такие универсальные, постоянно протекающие в море процессы, как нитрификация, по крайней мере для глубоководных морей ставить в зависимость от влияния донных отложений. Однако, последние и при больших глубинах оказывают воздействие на придонный слой и уже по одному этому заслуживают большего внимания при изучении чисто гидрохимических проблем. Поскольку же свойства придонного слоя определяют условия существования всей донной фауны, постольку очень сильно возрастает и значение вопроса влияния донных отложений на характер придонного слоя.

Совершенно исключительное значение имеет изучение химии и физической химии верхних активных слоев грунта для расшифровки процессов диагенеза морских осадков и процессов образования полезных ископаемых. В частности, изучение причин резкого изменения окислительно-восстановительных условий грунта в различных морях и в пределах одного и того же моря дает новый материал для понимания условий образования руд марганца. Изучение различных морей и их районов с этой точки зрения могло бы приблизить нас к пониманию тех специфических условий образования и отложения окислов марганца и окисления органических остатков, которые ведут к образованию марганцевых руд и которые, в частности, имели место в олигоцене и повели к образованию мощнейших никопольских и чиатурских месторождений марганца.

Таким образом, изучение химических и физико-химических особенностей верхнего слоя «живого» грунта представляет узловую проблему, в постановке

и разрешении которой одинаково заинтересованы гидрохимия, биология и геология.

К сожалению, данные по основной физико-химической характеристике морских грунтов, являющиеся одной из главных частей изучения живого грунта, или совсем отсутствуют (окислительно-восстановительные потенциалы) или почти отсутствуют (рН)¹.

Чрезвычайно яркая картина, наблюдающаяся в северных морях в отношении окислительно-восстановительных свойств грунтов, побудила нас произвести работы по определению окислительно-восстановительного потенциала (E_h) и рН именно в полярных морях, дополнив далее эти работы на океанографическом антипode этих морей—Каспийском море.

Морские осадки евразийской континентальной ступени в районе Баренцова и Карского морей были предметом изучения многих исследователей. Этот район был захвачен работами экспедиций «Веги» в 1878—1880 гг. (26), «Dumfries» в 1882—1883 гг. (36), норвежской североатлантической экспедиции в 1876—1878 гг. (60), норвежской северной полярной экспедиции на «Фраме» в 1893—1896 гг. (27, 56), «Ермака» в 1901 г. (5), арктической экспедиции принца Орлеанского на «Бельгике» в 1907 г. (63), «Посейдона» в 1913 г. (65). В последнее десятилетие систематические работы в Баренцовом, Белом и отчасти Карском морях были развернуты Государственным океанографическим институтом. Обстоятельные данные по интересующему нас вопросу химизма осадков имеются в работах Я. В. Самойлова и А. Г. Титова (17), Я. В. Самойлова и Т. И. Горшковой (18), Т. И. Горшковой (6), в обзорной работе М. В. Кленовой (9) и в работе В. С. Буткевича, посвященной образованию железо-марганцевых конкреций (4).

Весьма характерным и своеобразным обстоятельством в распределении осадков в наших северных морях является их распределение по цвету: в Белом море, в северной части Баренцова моря, начиная приблизительно от $76-77^\circ$ с. ш., и в Карском море распространены коричневые осадки. Вся остальная часть Баренцова моря к югу от области коричневых осадков и принозовоземельская часть Карского моря заняты преимущественно зеленовато-серыми осадками, переходящими в непосредственной близости к Шпицбергену и Новой Земле в серые [см. карту распределения осадков Баренцова, Белого и Карского морей по окраске в работе М. В. Кленовой (9)]. К области коричневых осадков приурочено и распространение настоящих железо-марганцевых конкреций.

Резкое распределение осадков на две группы—серых и коричневых—связано в основном с наличием в последних гидратов окиси и перекиси марганца и с увеличенным, по сравнению с серыми илами, содержанием окисного железа по отношению к закисному. Согласно Горшковой (6) содержание марганца во фракции $< 0,01$ мм в подстилающих (серых) грунтах Белого моря составляет около 0,1%, в осадках Баренцова моря—сотые доли процента; содержание марганца в коричневых осадках Белого моря составляет приблизительно от 1 до 1,75% и в осадках северной части Баренцова моря—около 0,2%. — 0,54%

Отношение окисного железа к закисному во фракции $< 0,01$ мм в зеленовато-серых осадках колеблется от 0,67 до 1,94, а для коричневых осадков равно: для Белого моря около 3 и для Баренцова—около 4. Отношение указанных видов железа для серых (розовато-серых и фиолетово-серых) осадков колеблется от 2,17 до 4,30, т. е. очень близко к отношению в коричневых осадках несмотря на резкую разницу в цвете. Однако, содержание марганца не превышает при этом сотых долей процента.

Резюмируя разбор химического состава коричневых осадков, Горшкова указывает на следующие характерные для них особенности: 1) большой процент железа или марганца, или того и другого вместе; 2) большой процент фосфора; 3) преобладание окисного железа над закисным; 4) сравнительно малое количество органического вещества и серы.

Эти особенности относятся, впрочем, только к зависимости между химическим

¹ Можно указать лишь на отдельные определения рН грунтовой воды или вытяжек из грунта (Ваттенберг, Мур, Рейд, работы экспедиции «Метеора» и Плимутской станции).

составом верхнего слоя грунта и географическим распределением осадков по свету. Как увидим ниже, содержание органического вещества (органические углерод, азот и сера) в коричневых грунтах выше, чем в подстилающих их в данном месте серых грунтах (6). Это имеет место как в Белом, так и в Баренцовом морях.

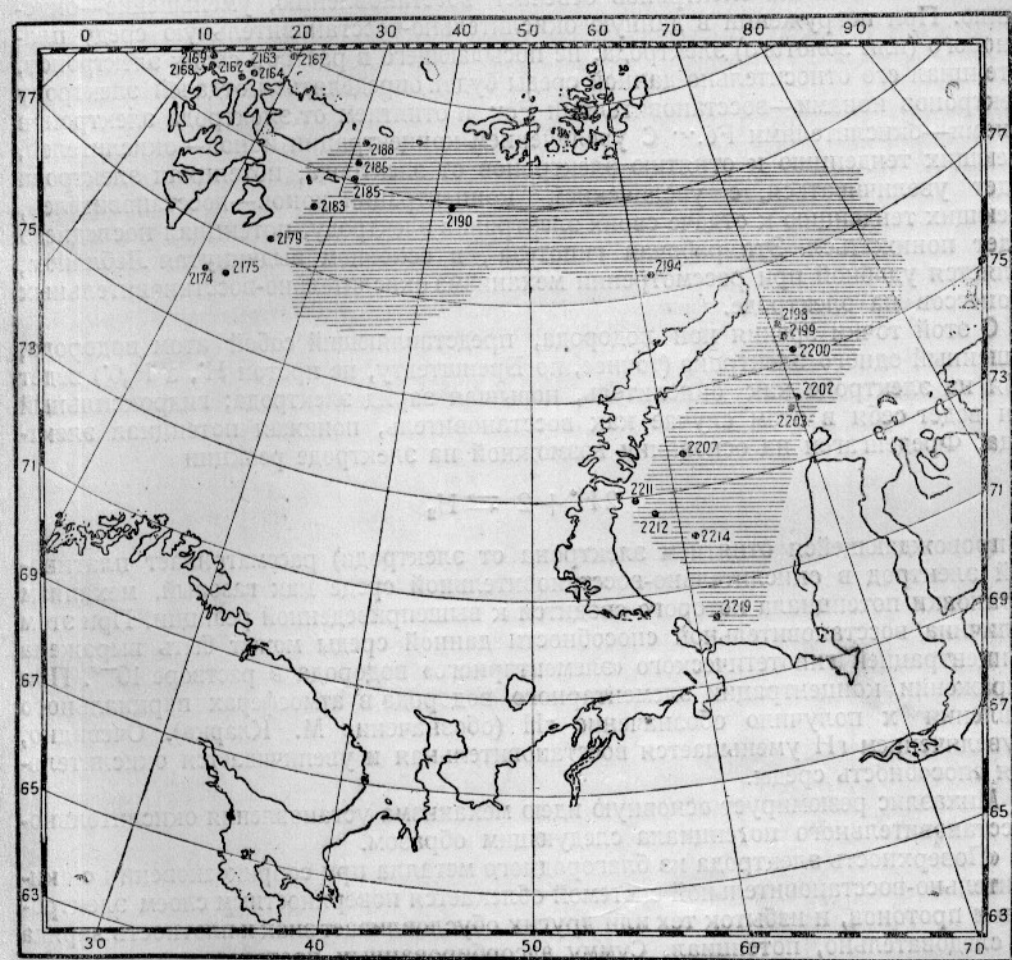


Рис. 1. Карта станций 40-й экспедиции «Персея», на которых производились определения E_h и pH донных отложений;
(Заштрихована область распространения коричневых осадков).
Fig. 1. Map of stations of the 40 th expedition of r/s «Persey» where the E_h and pH determinations of bottom sediments were made.
(The area of brown mud distribution is hatched).

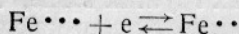
Приводимые нами наблюдения над окислительно-восстановительным потенциалом и pH донных отложений были произведены во время 40-й экспедиции «Персея» (сентябрь—октябрь 1932 г.) в районе к северу и к юго-востоку от Шпицбергена, в северной части Баренцова моря и в Карском море (рис. 1).

2. К ТЕОРИИ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ПОТЕНЦИАЛА

Понятию об окислении отвечают три рода процессов: 1) присоединение кислорода, 2) отнятие водорода и 3) отнятие от атома или иона электрона.

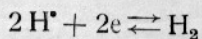
Классическим примером окислительно-восстановительных процессов, в кото-

рых явление окисления—восстановления проявляется в отдаче или получении электронов, является реакция



Увеличение числа электронов отвечает восстановлению, уменьшение—окислению. При погружении в данную окислительно-восстановительную среду платинового (или золотого) электрода, не посылающего в раствор своих электронов, потенциал его относительно данной среды будет определяться отдачей электроду электронов ионами—восстановителями $\text{Fe}^{\bullet\bullet}$ и отнятием от электрода электронов ионами—окислителями $\text{Fe}^{\bullet\bullet\bullet}$. С увеличением концентрации ионов—окислителей, имеющих тенденцию к отнятию электронов от электрода, потенциал электрода будет увеличиваться, с увеличением концентрации ионов—восстановителей, имеющих тенденцию к отдаче своих электронов электроду, потенциал последнего будет понижаться. Эта рабочая гипотеза, в основном выдвинутая Лебланом, является удобной при рассмотрении механизма окислительно-восстановительных процессов на электроде.

С этой точки зрения ион водорода, представляющий собой атом водорода, лишенный одного электрона (точнее, по Бренштедту, не протон H^+ , а H_3O^+) ведет себя на электроде как окислитель, повышая заряд электрода; гидроксильный ион ведет себя в этом случае как восстановитель, понижая потенциал электрода. Фреденгаген на основании возможной на электроде реакции



(сопровождающейся отнятием электрона от электрода) рассматривает платиновый электрод в окислительно-восстановительной среде как газовый, механизм установки потенциала которого сводится к вышеприведенной реакции. При этом величина восстановительной способности данной среды может быть выражена концентрацией гипотетического «элементарного» водорода в растворе 10^{-x} . При выражении концентрации элементарного водорода в атмосферах парциального давления x получило обозначение gH (обозначение М. Кларка). Очевидно, с увеличением gH уменьшается восстановительная и увеличивается окислительная способность среды.

Михаэлис резюмирует основную идею механизма установления окислительно-восстановительного потенциала следующим образом.

«Поверхность электрода из благородного металла при соприкосновении с окислительно-восстановительной системой облекается поверхностным слоем электронов и протонов, и избыток тех или других обуславливает знак и плотность заряда и, следовательно, потенциал. Сумму адсорбированных протонов и электронов, поскольку они находятся в эквивалентных количествах, можно рассматривать как адсорбированный водородный атом. Количество этих водородных атомов в итоге таково, что потенциал электрода, рассматриваемого в качестве водородного, идентичен потенциалу того же электрода, рассматриваемого в качестве индифферентного» (49, стр. 30).

О механизме установки окислительно-восстановительного потенциала в присутствии недиссоциированного восстановителя, рассматриваемого с точки зрения теории главных и побочных валентностей Вернера, см. у Михаэлиса (49).

3. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЙ

Для определения окислительно-восстановительного потенциала 10—15 г грунта, по возможности ненарушенного строения, помещались в стеклянный стаканчик, после чего в грунт вводились два блестящих платиновых электрода. За отсутствием достаточного количества однородных электродов употреблялись два типа электродов: площадью около $0,25 \text{ см}^2$, толщиной около $0,2 \text{ мм}$ и площадью 1 см^2 , толщиной около $0,4 \text{ мм}$. Последние, вследствие большой площади, обуславливали лучшую проводимость и большую точность измерения электродвижущей силы.

В среднем потенциал устанавливался через 2—4 часа, но проверка величины потенциала производилась в течение 8—12 часов, в сомнительных случаях и дольше (до 18—20 часов). Наблюдения показали, что те морские грунты, с которыми мы имели дело, при стоянии в течение 12—20 часов обычно меняли свой потенциал лишь в небольших пределах. В отношении быстроты и точности установки окислительно-восстановительного потенциала наблюдается весьма значительная разница между серыми грунтами, окружающими Шпицберген, и коричневыми грунтами северной части Баренцова моря и подстилающими их голубовато-серыми илами.

Серые (преимущественно желтовато-серые) илы, окружающие Шпицберген, обладающие относительно низким окислительно-восстановительным потенциалом, характеризовались весьма быстрой и довольно точной установкой последнего (табл. 1).

Таблица 1

Table 1

Скорость установки окислительно-восстановительного потенциала морских осадков Шпицбергенского района (серые илы)
Rate of the determination of oxydation-reduction potential of the Spitzbergen region deposits (gray muds)

Станция Station	Грунт Bottom	Скорость в час. и мин. Rate in hours and min.	E _h (mV)	
			1-й электрод 1st electrode	2-й электрод 2nd electrode
2168	Желто-серый песчанистый ил Yellow-gray sandy mud	0—0	+189	—
		1—0	+105	—
		2—25	+98	—
		3—10	+200	—
2174	Желто-серый ил Yellow-gray mud	0—0	+80	+86
		1—25	+86	+82
		3—20	+84	+84
		16—50	+87	+83
2175	Желто-серый слабо песчанистый ил Yellow-gray slightly sandy mud	0—0	+72	+70
		0—40	+74	+72
		2—15	+67	+68
		13—10	+82	+78

Коричневые и подстилающие их зеленовато- и голубовато-серые илы верхней части Баренцова и Карского морей, характеризующиеся более высоким окислительно-восстановительным потенциалом, показали более медленную и нечеткую установку потенциала (табл. 2).

Более быстрая и четкая установка окислительно-восстановительного потенциала в серых грунтах, окружающих Шпицберген, по сравнению с коричневыми грунтами Баренцова и Карского морей, повидимому, обусловлена их более низким окислительно-восстановительным потенциалом, связанным в свою очередь с большей окислительно-восстановительной буферностью этих грунтов. Окислительно-восстановительная буферность коричневых илов и желтых и коричневых илистых песков в соответствии с незначительной концентрацией ионов, определяющих величину потенциала, повидимому, является весьма слабой при больших запасах твердой фазы, являющейся поставщиком этих ионов. Потенциал платинового электрода, воткнутого в грунт, с течением времени обычно падает, хотя в отдельных случаях наблюдалось и обратное явление.

Окислительно-восстановительный потенциал определялся по отношению к насыщенному каломельному электроду. Разность потенциалов двух электродов

Таблица 2

Table 2

Скорость установки окислительно-восстановительного потенциала морских осадков Баренцева и Карского морей

Rate of the determination of oxidation-reduction potential of the Barents and Kara Seas deposits

Станция Station	Г р у н т B q t t o m	Скорость в час. и мин. Rate in hours and min.	E _h (mV)
2183	Коричневый ил	0—0	+ 333
	Brown mud	0—30	+ 295
		14—10	+ 232
2185	Песчаный коричневый ил	0—0	+ 339
	Sandy brown mud	1—50	+ 362
		3—35	+ 358
		7—0	+ 358
2186	Смесь верхнего коричневого и подстилающего голубовато-серого ила	0—0	+ 206
		0—50	+ 166
		1—0	+ 166
	Mixture of the upper brown mud and underlying bluish-gray mud	1—45	+ 158
		2—45	+ 154
		10—0	+ 126
2194	Серый песчанистый ил, подстилающий коричневый ил	0—0	+ 126
	Gray sandy mud, underlying brown mud	1—27	+ 128
		3—12	+ 132
		16—0	+ 210
2202	Слабо илистый желтовато-серый песок	0—0	+ 667
	Slightly muddy yellowish-gray sand	1—45	+ 456
		3—35	+ 229
		4—35	+ 232
		6—35	+ 229
2207	Коричневый ил	0—0	+ 345
	Brown mud	4—45	+ 292
		7—45	+ 260

определялась с помощью установки Михаэлиса с двумя магазинами сопротивления по 1110 ом каждый. Нулевым инструментом служил стрелочный гальванометр фирмы Сименс и Гальске чувствительностью в 10^{-6} А. Устанавливая его поперек судна, можно было производить наблюдения даже при волнении в 5—6 баллов, выбирая более спокойные моменты. Соединение грунта с раствором насыщенного хлористого калия производилось по Мюллеру с помощью стеклянных сифонов, наполненных насыщенным раствором хлористого калия. Концы их закупоривались плотно скатанными столбиками из фильтровальной бумаги длиной в 1 см. Особое внимание при определении окислительно-восстановительного потенциала обращалось на чистоту поверхности платиновых электродов, хранившихся первоначально в нерабочем состоянии в 10%-ной соляной кислоте. Дальнейшие наблюдения показали (2), что обработка электродов 20—30%-ным раствором едкой щелочи значительно способствовала ускорению установки потенциала. Наилучшим способом является, повидимому, обработка электродов после каждого определения крепкой соляной кислотой, водой и 20—30%-ным раствором едкой щелочи, в которой электроды хранятся в нерабочем состоянии. Перед употреблением электрод должен быть, конечно, тщательно отмыт водой, слабой кисло-

той и снова, весьма тщательно, пресной или морской водой, и, наконец, дистиллированной.

Вычисление окислительно-восстановительного потенциала производилось по формуле

$$E_h = E_{\text{набл.}} - E_{\text{кал.}}$$

где $E_{\text{набл.}}$ —измеренная разность потенциалов двух электродов, берущаяся всегда с положительным знаком,

$E_{\text{кал.}}$ —потенциал насыщенного каломельного электрода, при температуре определения относительно нормального водородного электрода по Кларку (1). Величина rH вычислялась по Кларку:

$$rH = \frac{E_h}{A} + 2pH,$$

где

$$A = \frac{R \cdot T}{F}.$$

Если определение окислительно-восстановительного потенциала является теоретически весьма простым, но технически часто трудно выполнимым из-за медленной, ползучей установки потенциала или скачков его, то определение pH грунтов, обладающих сильно выраженными окислительными или восстановительными свойствами, наталкивается на ряд теоретических затруднений при большой простоте технического отсчета величины pH . Не входя в детальное рассмотрение вопроса о методике определения pH морских грунтов (1), остановимся лишь вкратце на условиях этого определения.

Принципиально при определении pH донных отложений возможно применение тех же методов, что и при определении pH почв. Последнему вопросу посвящено большое количество работ. Основных методов, применяемых при практическом определении почв, существует пять: колориметрический и с хингидронным, водородным, сурьмяным и стеклянным электродами; из них наибольшее практическое значение получили колориметрический и хингидронный методы.

То обстоятельство, что активная реакция почвы в основном определяется адсорбционным равновесием между водородными ионами почвенного раствора и поглощенными водородными ионами, уже само по себе указывает на то, что для мало буферных почв (грунтов) правильное значение можно получить только при натуральной влажности. Кроме того, по чисто физико-химическим условиям, вследствие которых активность водородного, как и всякого другого иона, является функцией «ионной силы» раствора, изменения натуральной влажности любой, хотя бы и сильно буферной почвы (грунта) должно отразиться на величине pH . А. В. Трофимов (20) дал экспериментальное доказательство того, что поокисление pH почвы при ее высыхании является следствием увеличения концентрации почвенного раствора, связав количественным соотношением величину поокисления pH с концентрацией солей почвенного раствора. Таким образом, очевидно, что правильное определение величины pH грунта может быть получено только в условиях натуральной влажности грунта или при крайне осторожном отделении жидкой фазы от твердой (лучше всего центрифугированием).

В применении к натуральной влажности методы колориметрический и водородный отпадают. Особенно заманчивым по своей простоте является хингидронный метод, получивший такое широкое применение при определении pH почв.

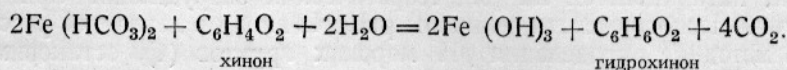
Ряд исследователей—Христенсен и Иенсен (32), Биильман и Иенсен (25), в последнее время Хиссинк (57), Хатос и Голь (44), Дрейшпринг и Гейнрих (37), Хатос (43), Фронье (41) и другие—указывает на удовлетворительные результаты определения pH почв хингидронным методом и удовлетворительное в большинстве случаев совпадение с данными других методов.

В то же время Бриу и Ивен (29, 30), Мак Джордж (47), Никольский и Евстропьев (16), Никольский (14), Роган и Корделли (58) указывают на многие случаи непригодности хингидронного электрода. Трофимов (20), подвергший критической проработке хингидронный метод, в согласии с наблюдениями Биильмана

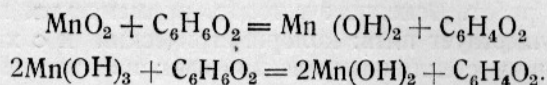
и Иенсена (25) нашел, что почвы разлагают хингидрон, или окисляя его в хинон, или восстанавливая в гидрохинон. Как величина рН, так и окислительно-восстановительное действие почвы на хингидрон, согласно Трофимову, являются функцией влажности почвы. Последнее является лучшим указанием того, что правильная характеристика физико-химических свойств почвы (грунта) может быть определена лишь в условиях живой почвы (грунта) натуральной влажности. Для элиминирования влияния изменения отношения $\frac{\text{хинон}}{\text{гидрохинон}}$ в почве на вычисляемую величину рН Трофимов предложил определять зависящий от разложения хингидрона кажущийся сдвиг рН, наблюдая кажущееся изменение реакции в той же почве, забуференной мощным буфером — смесью фталевой кислоты и бифталата магния.

Однако расхождение между истинной величиной рН и величиной, определяемой хингидронным методом, обуславливается не только изменением отношения $\frac{\text{хинон}}{\text{гидрохинон}}$, но и истинным изменением рН грунта (почвы) под влиянием реакции между грунтом и хингидроном.

Всякое изменение отношения $\frac{\text{хинон}}{\text{гидрохинон}}$ в грунте обуславливает соответственное изменение истинной реакции грунта за счет окисления или восстановления самого грунта. Обычно окисление грунта и его компонентов хиноном вызывает покисление реакции, например:



Восстановление грунта гидрохиноном, особенно при наличии высших окислов марганца, ведет к пощелочнению среды:



Появление свободной закиси марганца, довольно сильного основания, вызывает явное пощелочнение.

При наличии мanganитов пощелочнение идет еще сильнее вследствие появления свободной щелочи.

Таким образом, хингидронный метод должен давать тем более близкие к истинным результаты, чем ближе окислительно-восстановительный потенциал грунта к потенциалу хингидрона при данной реакции грунта и чем выше буферность его, что особенно важно в щелочной области величины рН.

В работах 40-й экспедиции «Персея» мы имеем дело с серыми илами, окружающими Шпицберген, обладающими довольно низким окислительно-восстановительным потенциалом и с сильно окисляющими хингидрон коричневыми грунтами Баренцова и Карского морей.

Окислительно-восстановительный потенциал первых (см. табл. 7) был в среднем около +100 mV относительно водородного электрода при рН около 8, окислительно-восстановительный потенциал вторых — в среднем +250 mV. Хингидронный электрод и его модификации имеют следующий потенциал при различных величинах рН (табл. 3).

Таким образом серые шпицбергенские илы окисляются не только хингидроном, но и гидрохинон-хингидроном. Окислительно-восстановительный потенциал коричневых илов в большинстве случаев выше потенциала гидрохинон-хингидронного и хингидронного электродов.

Серые шпицбергенские илы при параллельном определении хингидронным и гидро-хингидронным методами в первом случае дают более высокие величины рН, чем во втором (табл. 4).

Наиболее достоверными являются величины рН, определенные гидро-хингидронным методом. Потенциал устанавливается чрезвычайно быстро и держится в дальнейшем весьма устойчиво.

Таблица 3

Table 3

Потенциалы различных хингидронных электродов при различных величинах pH при 18° С

Normal potentials of hydro-quinhydrone, quinhydrone and quinoquinhydrone electrodes at different values of pH at 18° C.

Электрод Electrode	t° = 18° C		
	pH = 7,5	pH = 8,0	pH = 8,5
	mV	mV	mV
Гидрохинон-хингидронный Hydroquinon-quinhydrone	185,0	155,1	127,2
Хингидронный Quinhydrone	271,7	242,8	223,9
Хинон-хингидронный Quino-quinhydrone	323,7	294,8	265,9

Хингидронный электрод всюду дает явно и притом весьма сильно преувеличенные результаты. Обстоятельство это, очевидно, объясняется восстановлением хингидрона; в этом случае концентрация гидрохинона в растворе увеличивается, концентрация хинона падает и вычисление по формуле, рассчитанной на отношение $\frac{\text{хинон}}{\text{гидрохинон}} = 1$, дает преувеличенные результаты. При этом эффект истинного поокисления раствора, очевидно, так невелик, что во всяком случае не перекрывает кажущегося увеличения pH.

Таблица 4

Table 4

Определение pH морских осадков Шпицбергенского района (серые илы) гидро-хингидронным (гхг), хингидронным (хг) и хинон-хингидронным (ххг) методами

The determination of bottom deposits pH by hydroquinhydrone (hgh), quinhydrone (qh) and quino-quinhydrone (qqh) methods

Станция Station	E _h (mV)	pH			Примечания Notes
		гхг hgh	хг qh	ххг qqh	
2163	154	7,60	8,24	—	Потенциалы очень устойчивы Potentials are very stable
2164	102	7,92	8,66	—	" "
2167	129	7,88	8,65	—	Ехг возрастает Eqh increases
2168	100	7,76	8,65	7,74	Ехг устойчив Еххг достиг постоянной величины через 6 часов Eqh is stable Eqqh is stable after 6 hours
2174	85	8,00	8,90	8,70	Еххг слабо возрастает Ехг слабо падает Eqqh increases slightly Eqh decreases slightly
2179	128	8,08	9,22	8,02	Еххг сильно падает Взяг первый отсчет Eqqh strongly decreases The 1st value is taken

К сожалению, совершенно незначительное количество магний-бифталатного буфера, бывшего в нашем распоряжении, не позволило провести систематических наблюдений над величиной разложения хингидрона и обусловливаемого им изменения величины рН. То обстоятельство, что окисление ила хингидроном не вызывает сколько-нибудь значительного поокисления, видно из того, что рН, определенная с гидрохинон-хингидроном, близко к определенному по хинон-хингидронному электроду. Однако определение с хинон-хингидронным электродом представляет весьма мучительную операцию вследствие большой медленности растворения хинона в илу и медленного роста потенциала. Нередко потенциал хинон-хингидронного электрода, не дойдя до предельной величины, начинает, вследствие восстановления хинона, падать, что исключает возможность получения правильной величины рН, которая получается слишком щелочной. Таким образом, определение рН серых илов с низким окислительно-восстановительным потенциалом с достаточной надежностью и уверенностью может быть произведено лишь с гидро-хингидронным электродом.

Совершенно другую картину дает определение рН модификациями хингидронного метода в коричневых и вообще в окисляющих хингидрон илах (табл. 5).

Потенциал гидро-хингидронного электрода и в этих илах устанавливается быстро и прочно.

Как видно из табл. 5, верхние пробы грунтов, начиная со станции 2183, т. е. коричневые илы и желтые пески, имеют окислительный потенциал в большинстве случаев более высокий, чем окислительно-восстановительный потенциал хингидронного электрода при данной величине рН, и много более высокий, чем потенциал гидро-хингидронного электрода. Это обуславливает энергичное восстановление грунта, сопровождающееся истинным пощелочением пробы, особенно резкое в случае гидро-хингидронного электрода.

Уже в московской лаборатории нами было прослежено возрастание рН при прибавке гидрохинон-хингидрона к пробе коричневого грунта (полученного искусственно введением в серый ил перманганата и восстановлением его до перекиси марганца) колориметрическим путем в центрифугате. Так, в одном случае рН ила равнялась 8,45 по фенолфталеину, а при добавке гидро-хингидрона возросло до 9,3. Опыты эти, неоднократно повторенные, дают хорошую воспроизводимость величин рН, полученных как колориметрическим методом, так и с гидро-хингидроном.

Таким образом, гидро-хингидронный электрод довольно точно показывает рН, действительно имеющую место после введения гидро-хингидрона, но эти данные намного щелочнее истинных и, следовательно, гидро-хингидронный метод рН для сильно окисляющих илов при значительном содержании высших окислов марганца дает неверные результаты.

В меньшей степени это относится и к хингидронному электроду. Последний уже значительно приближается по своему потенциалу к окислительно-восстановительному потенциалу коричневых илов, но все же последние в большинстве случаев выше, и, следовательно, окисляют хингидрон. Прямое наблюдение на станциях 2185 и 2190 указывает на то, что хингидрон действительно окисляется, однако, истинное пощелочение не перекрывает видимого (вычисляемого) поокисления пробы. Но поскольку хингидрон окисляется, постольку несомненно и истинное пощелочение пробы. Таким образом, и результаты определения рН хингидронным методом с введением поправки на разложение хингидрона все же должны давать повышенные величины рН, хотя и не в такой степени, как гидро-хингидронный метод. Введение поправки в этом случае только ухудшает результат, так как мы при этом вводим лишь одну из двух поправок, имеющих различный знак.

Хинон-хингидронный метод теоретически должен был бы давать в этом случае результаты, близкие к истинным, но крайняя медленность установки потенциала является трудно преодолимым препятствием. В смеси верхнего и нижнего горизонтов на станциях 2186 и 2194 при пониженных окислительно-восстановительных потенциалах величины рН, очевидно, близки к истинным.

Таблица 5

Table 5

Определение pH морских осадков северной части Баренцова и Карского морей гидро-хингидронным, хингидронным и хинон-хингидронным методами

The determination of bottom deposits pH of Barents and Kara Seas by hydro-quinhydrone, quinhydrone and quinquinhydrone methods

Станция Station	Горизонт Layer	E _h (mV)	pH			Примечания Notes
			гхг hgh	хг qh	ххг qqh	
2183	Верхний Upper	232	8,52			
2185	Верхний Upper	358	8,32	8,0 (исправлено на разложение хингидрона — 8,17) (corrected for the destruction of quinhydrone—8,17)	8,50	Ехг падает; взят 1-й отсчет. Eqh decreases; first value is taken.
2186	Смешанный Mixture	126	7,36	—	7,35	Еххг возрастает; взято максимальное значение. Eqqh increases; the maximum value is taken
2188	Верхний Upper	214	8,20	—	—	—
2190	Верхний Upper	257	8,51	8,21 (исправлено на разложение хингидрона—8,30) (corrected for the destruction of quinhydrone—8,30)	—	Ехг медленно понижается. Eqh decreases slowly.
2190	Нижний Lower	153	8,85	—	—	—
2194	Смешанный Mixture	175	7,46	—	—	—
2194	Нижний Lower	132	8,29	—	—	—
2198	Верхний Upper	192	8,86	—	—	—
2198	Нижний Lower	207	8,82	—	—	—
2199	Верхний Upper	209	8,90	—	—	—
2199	Нижний Lower	212	8,66	—	—	—
2202	Верхний Upper	229	8,18	—	—	—
2203	Верхний Upper	257	8,08	—	—	—

Продолжение табл. 5
Continuation of the table 5

Станция Station	Горизонт Layer	E _h (mV)	pH			Примечания Notes
			гхг hgh	хг qh	ххг qqh	
2203	Нижний Lower	116	9,02	—	—	—
2207	Верхний Upper	—	8,37	—	—	—
2207	Нижний Lower	204	6,76	—	—	—
2211	Верхний Upper	280	9,00	7,62	—	—
2211	Нижний Lower	266	8,70	—	—	—
2212	Верхний Upper	369	8,15	—	—	—
2214	Верхний Upper	256	9,06	—	—	—
2214	Нижний Lower	—	8,42	—	—	—
2219	Верхний Upper	254	9,22	7,58	—	Ехг непрерывно падает. Eqh decreases continuously.
2219	Нижний Lower	200	8,64	—	8,72	Еххг растет, но не дошло до предела. Eqqh increases; maximum is not reached.

Таким образом гидрохингидронный электрод дал хорошие результаты лишь для серых шпильбергенских грунтов с низким окислительно-восстановительным потенциалом и для смесей верхнего и нижнего слоев грунта (пограничного слоя), также с пониженным потенциалом. Причина этого заключается в отсутствии восстановления грунта в этих условиях и отсутствии происходящего при восстановлении грунта подщелачивания (табл. 6).

Литературные данные также дают указания на хорошую работу сурьмяного электрода с оговоркой о вредном влиянии грубо дисперсных элементов почвы (22, 23, 46). В некоторых случаях все же сурьмяный электрод ненадежен.

Наиболее безупречным является, повидимому, стеклянный электрод (15, 44, 45, 55), применение которого с ламповым потенциометром возможно и в судовых условиях. Недостатком последнего метода несомненно является сложность оборудования и хрупкость самого электрода.

Методика, применявшаяся нами для определения рН, была следующей. При гидро-хингидронном определении 10—15 г пробы грунта тщательно растирались с 0,3—0,4 г хингидрона и 1 г гидрохинона; при хинон-хингидронном—вместо гидрохинона бралось 0,4—0,5 г хинона. Электроды употребляли платиновые с площадью около 0,25 см². Электродом сравнения служил насыщенный каломельный электрод. Методика определения электродвижущей силы применялась такая же, как при определении окислительно-восстановительного потенциала.

Таблица 6

Table 6

Определение pH окисленного и восстановленного искусственных илов различными методами

pH determination of oxidised and reduced artificial muds by different methods

Метод Method	Коричневый ил, содержащий MnO_2 Brown mud containing MnO_2	Темный ил, содержащий H_2S Dark mud containing H_2S
Сурьмяный электрод Antimony electrode	7,15	6,37
Колориметрический метод Colorimetrical method	7,10	—
Хингидронный метод без поправки ¹ Quinhydrone method without correction ¹	7,01	6,40
То же с поправкой The same with correction	7,73	5,52
Гидро-хингидронный метод Hydro-quinhydrone method	8,93	6,42

Величина pH вычислялась по следующим формулам (1).

Для гидрохинон-хингидронного электрода

$$pH = \frac{0,3666 + 0,00011 (t - 18) - E}{0,0577 + 0,0002 (t - 18)};$$

для хингидронного электрода для всех температур

$$pH = \frac{0,4533 - E}{0,0577 + 0,0002 (t - 18)};$$

для хинон-гидрохинонного электрода

$$pH = \frac{0,5053 - 0,0008 (t - 18) - E}{0,0577 + 0,0002 (t - 18)},$$

где E — разность потенциалов между испытуемым электродом и насыщенным каломельным. E считается положительной, если испытуемый электрод был положительным.

4. ФАКТОРЫ, ОБУСЛОВЛИВАЮЩИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ МОРСКИХ ОСАДКОВ

Окислительно-восстановительный потенциал морских осадков может обуславливаться как наличием необратимо окисляющихся и восстанавливающихся органических веществ, так и, главным образом, обратимо окисляющимися и восстанавливающимися молекулами и ионами.

Механизм установки окислительно-восстановительного потенциала необратимыми системами разработан и выяснен весьма мало. Михаэлис (49) приводит два физиологически важных примера необратимо окисляющихся органических

¹ Первый отсчет.

¹ First reading.

соединений, оказывающих влияние на потенциал (ползучий и нечеткий) системы цистеин и щелочной раствор глюкозы. В большинстве же случаев необратимые окислительно-восстановительные процессы непосредственного влияния на потенциал электрода не имеют и их влияние сводится лишь к возможности косвенного влияния на потенциал путем сдвига обратимой окислительно-восстановительной системы в сторону окисления или, обычно, в сторону восстановления.

Окислительно-восстановительный потенциал грунтов определяется главным образом обратимыми окислительно-восстановительными системами, из которых наибольшее значение имеют железо и марганец.

О содержании железа в морской воде имеется сравнительно немного данных. Баттенберг на «Метеоре» находил в Атлантическом океане около 60 мг/м^3 железа, количество, повидимому, сильно преувеличенное. Гарвей (42) в воде Ламанша нашел $3\text{--}6 \text{ мг/м}^3$. Браруд и Клем (28) находили в Норвежском море от 4 до 13 мг/м^3 и в воде Ромсдальфиорда—от 6 до 24 мг/м^3 . Данные Государственного океанографического института за 1928 г. для Баренцова моря дают в среднем $10\text{--}20 \text{ мг/м}^3$, из них $1\text{--}3 \text{ мг/м}^3$ в форме окисного железа. В чисто арктических водах, в крайней западной части Баренцова моря общее содержание железа значительно ниже и составляет $3\text{--}11 \text{ мг/м}^3$, повышаясь у дна до $12\text{--}14 \text{ мг/м}^3$. Принимая во внимание, что погрешности измерения могут вести к увеличению находимого железа, среднее содержание железа в морской воде можно, повидимому, считать близким к 10 мг/м^3 ¹.

Значительно менее надежны данные о содержании в морской воде марганца. Повидимому, первым, показавшим наличие марганца в морской воде, был Форхгаммер (40). Дьелафэ (35) находил марганец во всех образцах воды Атлантического и Индийского океанов и Средиземного и Красного морей. Мэррей и Ирвин (52) не нашли марганца ни в морской воде, ни в накипи котлов океанских пароходов. Миолати (50) в качестве доказательства наличия марганца в морской воде указывает на наличие его в магниевых солях, получаемых по способу Шлезинга из морской воды.

Вряд ли можно хоть в какой-либо степени обосновывать положение об отсутствии марганца в морской воде на отрицательных результатах прежних аналитических определений. Наличие марганца в морских организмах, в частности в морском планктоне, с достаточной ясностью решает вопрос, не говоря уже об образовании железо-марганцевых конкреций, натексов и т. д., образование которых иногда трактуется, как результат миграции марганца из нижних горизонтов грунта. В грунтовой воде Мэррей и Ирвин (52, 4) находили $32 \text{ мг/м}^3 \text{ MnSO}_3$ и непосредственно над дном— $3 \text{ мг/м}^3 \text{ MnCO}_3$. На расстоянии 45 см над дном Мэррей и Ирвин уже не находили марганца.

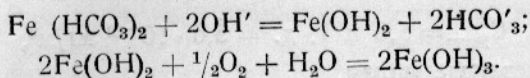
По последним данным Л. К. Блинова, В. С. Красновой и С. Л. Борок (3) содержание марганца в воде Баренцова моря в феврале 1933 г. достигало порядка десятков мг/м^3 , достигая у дна несколько более 100 мг (определения производились по Р. Шмидту с диметилпарафенилендиамином).

Рассмотрим условия, при которых железо и марганец могут быть растворенными в морской воде.

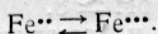
¹ Уже после окончания настоящей статьи, написанной в 1932—1933 гг., появились более многочисленные данные о содержании железа и марганца в морской воде, принадлежащие Томпсону и его сотрудникам. Относительно содержания железа Томпсон и Бремнер (T. G. Thompson and Raym. Bremner, «Journal du Conseil», vol. X, p. 33—38, 1935) приводят следующие данные. Содержание растворенного железа в северо-восточной части Тихого океана в 25—100 милях от берега, т. е. вне влияния материкового стока при глубинах до 2000 метров колеблется от 2 до 14 мг/м^3 (от 4 до $26\text{--}10^{-5}$ миллиграмм-атомов железа на килограмм воды); содержание общего (растворенное плюс взвешенное) железа колебалось от 11 до 54 мг/м^3 ($21\text{--}96$ миллиграмм-атомов железа на килограмм воды). Содержание растворенного железа в проливах и эстуариях близ устьев рек выражено десятками миллиграммов железа на куб. метр (до 66 мг Fe/м^3); содержание общего железа доходит в отдельных случаях до полуграмма и в одном случае выше 1 грамма железа на 1 кубометр.

Среднее содержание марганца в северо-восточной части Тихого океана (15 проб) равно по Томпсону и Уильсону (T. G. Thompson and T. L. Wilson, «Journal Amer. Soc.», vol. 57, p. 235, 1935) $4,4 \text{ мг Mn}$ на 1 куб. метр воды.

Двууглекислые соли железа и марганца хорошо растворимы в воде, но в более щелочной среде выпадают в виде гидратов закисей. Исследования Тильманса и Клярмана (63) показали, что углекислое закисное железо дает весьма пересыщенные растворы, так что фактически двууглекислое железо непосредственно выделяет гидрат закиси железа, окисляющийся в воде до гидрата окиси:



В донных отложениях в зависимости от окислительно-восстановительных условий, определяемых концентрацией и характером органического вещества, аэрацией придонного слоя и степенью диффузии растворенного кислорода и других минеральных и органических соединений, устанавливается то или иное равновесие между окисным и закисным железом:



Марганец дает более разнообразную, но менее изученную картину взаимного перехода ионов различной валентности. Из окисных соединений в морских грунтах имеют значение гидрат закиси марганца, имеющий основной характер, и соединения четырехвалентного марганца, имеющие слабокислый характер, в виде перекиси марганца MnO_2 и марганцевой соли марганцеватистой кислоты Mn_2O_3 .

Растворимость закисного и окисного железа в воде данной солености и температуры практически определяется величиной pH. В качестве примера, на котором можно рассмотреть состояние, в каком находится в морском грунте марганец и железо, возьмем морскую (грунтовую) воду с соленостью 35‰, с температурой 18° и pH = 8,0.

Условная константа диссоциации воды при этих условиях согласно Бьерруму и Унмак (24), полагая что вся соленость морской воды относится только за счет хлористого натрия, равна

$$pK = p\text{H} + p\text{OH};$$

$$pK = 14,239 - 0,295 \sqrt{c} + 0,047 \cdot c \text{ при } t = 18^\circ \text{ и } c \text{ от } 0,001 \text{ до } 1,5 \text{ моля.}$$

Молярную концентрацию хлористого натрия в этих условиях можно принять равной 0,6, и тогда $pK = 14,02$.

Если pH = 8, следовательно, $\text{OH} = 14 - 8 = 6$.

Принимая для произведения растворимости гидрата закиси железа среднее из данных Бриттона (30) и Суэнея (61)

$$[\text{Fe}^{2+}] \times [\text{OH}']^2 = 3 \cdot 10^{-20}, \quad (17^\circ)$$

и по Еллинеку (38)

$$[\text{Fe}^{3+}] \times [\text{OH}']^3 = 1 \times 10^{-38} \quad (14^\circ)$$

имеем:

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{3 \cdot 10^{-20}}{10^{-12}} = 3 \cdot 10^{-8},$$

или

$$C_{\text{Fe}^{2+}} = 1,7 \text{ мг/м}^3,$$

что ниже количеств действительно встречающихся в морской воде (см. выше).

Это может объясняться, с одной стороны, тем, что в морской воде произведение растворимости выше, вследствие большой концентрации сильных электролитов; с другой стороны, возможно образование устойчивых пересыщенных растворов. Не исключена возможность, что средняя величина произведения растворимости для гидрата закиси железа, данная Бриттоном и Суэнеем для слабых растворов, ниже истинной. Однако Мюллер (51), Саккур и Фрицман (59) и в последнее время Крюков и Авсеевич (11) дают чрезмерно большие величины — порядка 10^{-14} .

Для гидроокиси железа по Еллинеку (39) имеем:

$$[\text{Fe}^{\bullet\bullet}] \times [\text{OH}']^3 = 1.10^{-38},$$

откуда при $\text{pH}=8$

$$[\text{Fe}^{\bullet\bullet}] = 10^{-20}$$

и

$$C_{\text{Fe}^{\bullet\bullet}} = 5,6 \text{ и т. д.} = 5,6 \cdot 10^{-13} \text{ мг/м}^3,$$

т. е. величина исчезающе малая.

Если принять за нормальный потенциал системы $\text{Fe}^{\bullet\bullet} \rightleftharpoons \text{Fe}^{\bullet} + 0,75 \text{ V}$ (величина, определенная при $\text{pH} = 1-2$), то окислительно-восстановительный потенциал смеси гидроокиси и гидрата закиси железа должен быть равен $+70 \text{ mV}$.

Практически, в пасте гидрата закиси и окиси железа, энергично окисленной продувкой воздухом, мы не могли получить окислительно-восстановительного потенциала выше $+40 \text{ mV}$ при $\text{pH} \approx 8$.

В последнее время Крюковым и Авсеевичем (11) было дано уравнение зависимости окислительно-восстановительного потенциала системы ферри-ферро от pH

$$E_h = 1,011 - 0,058 \lg [\text{Fe}^{\bullet\bullet}] = 0,174 \text{ pH}.$$

Потенциал пасты гидрата закиси и окиси железа, вычисленный по этой формуле, принимая произведение растворимости для $\text{Fe}(\text{OH})_2$ равным 3.10^{-20} при $\text{pH} = 8$, равен $+0,047 \text{ V}$, т. е. совпадает с нашими наблюдениями. Произведение растворимости для $\text{Fe}(\text{OH})_2$ порядка $10^{-14}-10^{-16}$ при вычислении E_h дает резко пониженные величины, не совпадающие с данными наших наблюдений.

Весьма низкие концентрации ионов закисного и особенно окисного железа дают представление о низкой буферности системы $\text{Fe}^{\bullet\bullet} \rightleftharpoons \text{Fe}^{\bullet}$ в отношении поддержания окислительно-восстановительного потенциала. Именно так обстоит дело в отношении железа в морской (не грунтовой) воде. В морском грунте, содержащем $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и $\text{Fe}(\text{OH})$ эта буферность возрастает за счет резервов твердых гидроокисей, однако может проявлять свое влияние лишь при очень медленных реакциях.

Гидрату закиси железа в морских грунтах, особенно в поверхностных слоях грунта, принадлежит, повидимому, роль посредника в окислительных процессах в системе органическое вещество—растворенный кислород морской воды. Михаэлис (49, стр. 143) указывает на то, что сам ион $\text{Fe}^{\bullet\bullet}$ не способен самопроизвольно окисляться кислородом воздуха, но многочисленные недиссоциированные или комплексные соединения железа, в которых железо не находится в виде иона, непосредственно окисляются кислородом воздуха. Сюда относятся гидрат закиси железа, его фосфат, карбонат, оксалат и др. Сернистая закись железа, почти единственная соль закиси железа, существующая в растворе не в комплексном виде и полностью отдающая в раствор $\text{Fe}^{\bullet\bullet}$ -ион, в слабо подкисленном (для подавления гидролиза) растворе не окисляется на воздухе. Касаясь окислительных процессов в грунтах, происходящих при посредстве железа, следует указать на тот интересный факт, что катализатором в реакциях между органическим веществом и растворенным кислородом является именно двухвалентное, а не трехвалентное железо. Подробнее об этом см. у Михаэлиса (49, стр. 145).

Из марганцевых соединений, как было указано выше, в морских грунтах наибольшее значение имеют соединения двух- и четырехвалентного марганца¹.

Возможная концентрация двухвалентного марганца определяется при данной величине pH из произведения растворимости.

Принимая по Бриттону (31)

$$[\text{Mn}^{\bullet\bullet}] \times [\text{OH}'] = 1,3 \cdot 10^{-18} \quad (18'),$$

имеем при $\text{pH} = 8$

$$[\text{Mn}^{\bullet\bullet}] = 1,3 \times 10^{-6} \text{ и } C_{\text{Mn}} = 70 \text{ мг/м}^3,$$

¹ В. И. Вернадский указывает, что вады представляют собой «очень сложные смеси гидратов различных кислот—марганцевых, марганцево-марганцевистых и железомарганцевистых» (Очерки геохимии, стр. 67, 1934), т. е., следовательно, считает возможным наличие в вадах марганца с валентностью выше четырех.

т. е. при $pH = 8$, концентрация марганца в условиях непересыщения не должна превосходить этой величины¹.

Действительные концентрации в морской воде, повидимому, близки к этой величине. По крайней мере данные Блинова, Красновой и Борок (3) дают очень близкие величины. Кроме того, следует, конечно, помнить, что в морской воде вследствие увеличения ионной силы и произведения растворимости соответственно повышаются.

Таким образом при невысоких pH марганец имеет возможность накапливаться в гораздо больших концентрациях, чем железо.

Углекислый марганец не может влиять на уменьшение допустимых для марганца концентраций в морской воде, так как произведение растворимости для $MnCO_3$, равное $8,03 \cdot 10^{-11}$ при 25° (по вычислениям Миолати из данных Аджено и Валла (21), значительно выше произведения растворимости для $Mn(OH)_2$.

Непосредственно определенная Аджено и Валла величина растворимости $MnCO_3$ составляет $5,659 \cdot 10^{-4}$ моля/л (число, повидимому, преувеличенное).

Для высших окислов марганца, имеющих в морских грунтах, неизвестны не только произведения растворимости для гидратированных окислов, но сомнительна и сама форма их гидратных соединений (50).

Нормальные окислительно-восстановительные потенциалы марганца следующие (в $15\ N\ H_2SO_4$):

Mn^{4+}/Mn^{3+}	+ 1,642 V
Mn^{4+}/Mn^{2+}	+ 1,577 »
Mn^{3+}/Mn^{2+}	+ 1,511 »

Окислительно-восстановительные потенциалы марганца, таким образом, намного выше окислительно-восстановительных потенциалов железа.

Согласно Бриттону (31) потенциал среды, содержащей избыток Mn_2O_3 , повышает потенциал водородного электрода при той же величине pH на + 960 mV, т. е. при $pH = 8$ и при $18^\circ E_h = 960 - 57,7 \cdot 8 = 497\ mV$. Определенный нами окислительно-восстановительный потенциал пасты гидрата закиси марганца, окисленной продуванием воздуха до черного цвета, был равен + 460 mV в фосфатном буфере при $pH = 7,09$ и 480 mV в боратном буфере при $pH = 7,81$. Совпадение с данными Бриттона, как видим, хорошее.

Принимая во внимание, что железо в грунтовом растворе при обычных величинах pH не может достигать таких относительно высоких концентраций, как марганец, и что окислительно-восстановительные потенциалы марганца значительно выше, чем железа, следует признать, что высокие окислительно-восстановительные потенциалы коричневых грунтов наших северных морей обуславливаются именно наличием высших окислов марганца.

Касаясь окислительной способности гидратов окислов марганца, нельзя не упомянуть о каталитическом окислении двухвалентным марганцем двухвалентного железа, в частности гидрата закиси железа, отмеченного Касснером (48).

5. ЭКСПЕДИЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

Сводка экспедиционных определений pH_r и окислительно-восстановительного потенциала дана в табл. 7. В графе «придонная вода» pH_r отвечает обычной величине pH , считая что температура буфера приведена к 18° и температура пробы воды к температуре *in situ* (1, стр. 35; 2); pH_v представляет собой истинную величину pH (по принципу Буха) с элиминированием влияния разности температур буфера и воды *in situ* на изменение константы диссоциации индикатора. В графе «донные отложения» pH отвечает величине pH , непосредственно определенной электрометрическим путем в свежей пробе грунта при температуре лаборатории.

¹ Прямые наблюдения Тамма (62) дали величину растворимости для $Mn(OH)_2 \cdot 2 \cdot 10^{-4}$ моля/л, что отвечает содержанию марганца 11 мг/л, т. е. гораздо большую, чем это может быть вычислено из потенциометрически определенного Бриттоном произведения растворимости и прямых определений марганца в морской воде.

Таблица 7
Table 7
Окислительно-восстановительные потенциалы и pH донных отложений европейских полярных морей (работы 1932 г.)
Oxidation-reduction potentials of the bottom deposits of European polar seas (1932)

№ станции No. of stations	Координаты Location	Дата 1932 г. Date 1932	Глубина станции в м Depth of the station in m.	Глубина взятия пробы ила Depth in mud	Описание грунта Description of bottom deposits	Придонная вода Bottom water				O ₂ в см ³ /л O ₂ in cm ³ /l	Донные отложения Bottom deposits			
						t°	S‰	pH _P	pH _B		pH	pH _B	Eh (mV)	rH
2162	80°10'7"N 15°00'E	8/IX	53 (3) ¹	Верхний слой Upper layer	Полярное море к северу от Шпицбергена Polar Sea to N. from Spitzbergen Желто-серый песчаный ил с гравием, битой ракушкой и крупными камнями Yellow-grey sandy mud with gravel, shells and coarse stones	3,27	34,38	8,11	8,24	—	—	—	92	19,9
2163	80°25'5"N 15°00'E	8/IX	102 (2)	"	Желто-серый ил с большим количеством средних и мелких камней (низ зелено-серый) Yellow-grey mud with large quantity of medium and fine stones (below green-grey mud)	2,91	34,85	8,11	8,24	8,47	7,60	7,65	154	20,6
2164	80°21'7"N 16°19'E	8/IX	380 (5)	"	Желтовато-серый слабо песчанистый ил с небольшим количеством гравия и камней (2—3 см, ниже—зеленовато-серый ил) Yellowish-grey slightly sandy mud with a little gravel and stones (2—3 cm, below—greenish-grey mud)	0,98	34,87	8,09	8,24	—	7,92	8,01	102	19,4
2167	80°45'N 19°21'E	9/IX	102 (2)	"	Желто-серый ил толщиной 3 см, много камней, ниже—зеленовато-серый ил Yellow-grey mud, 3 cm. thick, many stones; below—greenish-grey mud	2,08	34,70	8,12	8,26	8,23	7,88	7,98	129	20,3

2168	79°57'N 11°46'E	10/IX	136 (6)	»	Желто-серый песчанистый ил, галька и щебень. Ниже—зеленовато-серый сильно песчанистый ил Yellow-grey sandy mud, gravel and stones. Below—greenish-grey very sandy mud	3,44	34,84	8,14	8,17	8,20	7,76	7,85	100	19,0
2169	80°14'N 11°05'E	10/IX	208 (5)	»	Желто-серый сильно песчанистый жидкий ил с массой гравия и щебня. Ниже—плотный зелено-серый, слабо песчанистый ил Yellow-grey very sandy liquid mud with a great amount of gravel and stones. Lower down compact green-grey mud slightly sandy	3,18	34,97	8,07	8,20	8,68	7,92	8,03	81	18,6
2157	75°24'N 18°12'E	2/IX	102 (7)	»	Баренцово море Barents Sea Зеленовато-серый сильно песчанистый ил. В верхней части большая примесь ракушечника и камней . . . Greenish-grey very sandy mud. In the upper layer there are very many shells, sand and stones	3,44	34,80	8,10	8,24	—	8,20	8,31	—	—
2174	76°18'5"N 21°21'E	18/IX	223 (3)	»	Желто-серый жидкий ил. Ниже—зеленовато-серый, еще ниже—плотный серый ил, трубки червей . . . Yellow-grey liquid mud. Below—greenish-grey lower down—compact grey mud, tubes of worms	2,82	34,95	8,11	8,24	8,18	8,00	8,08	85	19,0
2175	76°19'5"N 22°55'E	18/IX	111 (6)	»	Желто-серый слабый песчанистый ил. Ниже—зеленовато-серый плотный ил Yellow-grey weak sandy mud. Below—greenish-grey compact mud	2,87	34,50	8,14	8,27	7,64	7,78	7,83	80	18,4
2179	77°18'N 23°21'E	19/IX	95 (2)	»	Зелено-серый ил, немного камней Green-grey mud, a little stones	—	1,47	34,28	8,12	8,28	8,08	8,15	128	20,7

¹ Цифры в скобках обозначают глубину взятия придонной пробы воды в м от дна.
¹ The figures in parenthesis show depth at which the bottom water sample was taken (in meters from the bottom).

Продолжение табл. 7
Continuation of the table 7

№ станции No. of stations	Координаты Location	Дата 1932 г. Data 1932 g.	Глубина станции в м Depth of the station in m	Глубина взятия пробы ила Depth in mud	Описание грунта Description of bottom deposits	Придонная вода Bottom water				κ/ε мг см ³	Донные отложения Bottom deposits				
						t°	S %	pH _p	pH _B		pH	pH _B	E _h (mv)	rH	
2183	78°18'5"N 28°22'E	20/IX	289 (9)	Верхний слой Upper layer	Коричневый ил толщиной 3 см. . . Brown mud 3 cm. thick	-0,16	34,79	8,10	8,25	8,82	—	—	—	232	—
2183	78°18'5"N 28°22'E	20/IX	289 (9)	Нижний слой Under layer	Голубовато-серый ил Bluish-grey mud	—	—	—	—	—	8,24	8,31	181	23,0	
2185	79°00'N 31°45'E	22/IX	263 (3)	Верхний слой Upper layer	Песчанистый коричневый ил толщи- ной 5—6 см. Ниже—плотный серый слабо песчанистый ил Sandy brown mud 5—6 cm. thick. Below—compact grey slightly san- dy mud	-0,26	—	9,11	8,26	8,87	—	—	—	358	—
2186	79°22'N 31°32'E	22/IX	272 (5)	»	Смесь верхнего коричневого слоя (толщиной 1 см) и нижнего голу- бовато-серого ила Mixture of upper brown (1 cm. thick) and of under bluish-grey mud	-0,99	—	8,11	8,27	8,63	7,36	7,52	126	19,1	
2188	79°47'N 31°28'E	23/IX	41 (3)	»	Розовый песчанистый ил Roseate sandy mud	-1,37	—	8,20	8,37	9,57	7,76	7,87	214	23,1	
2188	79°47'N 31°28'E	23/IX	41 (3)	Нижний слой Under layer	Голубовато-серый ил с битой ракуш- кой и камнями Bluish-grey mud with broken shells and stones	—	—	—	—	—	8,20	8,31	148	21,7	

2190	78°56'N 43°12'E	25/IX	320 (3)	Верхний слой Upper layer	Коричневый ил толщиной 1 см . . . Brown mud 1 cm. thick	0,13	34,85	8,08	8,23	8,53	—	—	257	—
2190	78°56'N 43°12'E	25/IX	320 (3)	Нижний слой Under layer	Серый плотный ил с трубками червей Grey compact mud with tubes of worms	—	—	—	—	—	—	—	153	—
2194	77°22'N 62°02'E	28/IX	290 (5)	Верхний слой Upper layer	Очень тонкий желто-коричневый ил, смешанный с подстилающим серым илом Very fine yellow-brown mud mixed with underlying grey mud	—1,04	34,79	8,10	8,26	9,09	7,46	7,55	175	21,1
2194	77°22'N 62°02'E	25/IX	290 (5)	Нижний слой Under layer	Серый песчанистый ил с камнями . . Grey sandy mud and stones	—	—	—	—	—	8,29	8,38	132	21,3
Карское море Kara Sea														
2198	75°50'N 70°40'E	1/X	184 (4)	Верхний слой Upper layer	Яркокоричневый ил толщиной 3 см Clear brown mud 3 cm. thick	—1,79	34,34	—	—	—	—	—	172	—
2198	75°50'N 70°40'E	1/X	184 (4)	Нижний слой Under layer	Зелено-голубой ил Green-blue mud	—	—	—	—	—	—	—	207	—
2199	75°30'N 71°02'E	1/X	174 (4)	Верхний слой Upper layer	Коричневый ил толщиной 3 см . . Brown mud 3 cm. thick	—1,21	—	8,10	8,26	9,01	—	—	209	—
2199	75°30'N 71°02'E	1/X	174 (4)	Нижний слой Under layer	Яркозеленый ил Bright green mud	—	—	—	—	—	—	—	212	—
2200	75°14'N 71°20'E	1/X	30 (5)	Верхний слой Upper layer	Желто-серый илистый песок толщиной 2—3 см. Ниже—голубоватосерый илистый песок Yellow-grey muddy sand, 2—3 cm. thick. Below—bluish-grey muddy sand	—1,05	34,22	8,13	8,29	9,82	—	—	257	—

Расположение станций указано на прилагаемой карте (рис. 1). Окислительно-восстановительный потенциал и рН определялись нами преимущественно в верхнем горизонте и лишь частично в нижнем. В районе серых грунтов, к северу и юго-востоку от Шпицбергена, где коричневых грунтов не наблюдалось, определения производились только в верхнем слое, примерно в верхних 5 см. В районе к востоку от Шпицбергена, в северной части Баренцова моря, где вверху всюду наблюдался коричневый слой, дополнительно производились определения и в подстилающем сером слое различных оттенков, приблизительно в верхних 5 см этого нижнего слоя. Те случаи, где по каким-нибудь причинам в анализ попали смешанные пробы обоих грунтов (пограничный слой) в журнале отмечены особо.

В отношении окислительно-восстановительного потенциала обследования районы резко делятся на две группы—группу серых илов, окружающих Шпицберген до станции 2179 включительно, и группу коричневых илов от станции 2183 к востоку и северо-востоку от Шпицбергена, в северной части Баренцова моря и в Карском море. Серые илы характеризуются значительно более низким окислительно-восстановительным потенциалом: +92, +154, +102, +129, +100, +91, +85, +80, +128, в среднем +105 mV относительно нормального водородного электрода. Коричневые грунты северной части Баренцова моря от станции 2183 до станции 2194 имели окислительно-восстановительные потенциалы: +232, +358, +214 и +257, в среднем +265 mV. Сюда же включены станции 2186 и 2194, где в анализ попал промежуточный слой, смесь обоих грунтов—коричневого и серого. Несколько пониженный против остальных коричневых илов потенциал +214 относится к станции 2188 (к юго-западу от о-ва Джиллес). Цвет грунта этой станции резко отличался от всех остальных грунтов района—был резко розоватым.

В северной части Карского моря, к юго-востоку от мыса Желания, на станциях 2198 и 2199 ясно выраженные коричневые илы толщиной слоя 9 см показали заметно пониженные величины окислительно-восстановительного потенциала: +172 и +209 mV. Остальные грунты Карского моря—коричневые илы и желтые пески—дали потенциалы: +257, +229, +257, +260, +280, +269 и +254, в среднем около +270 mV.

Подстилающие серые грунты Баренцова моря дали потенциалы +181, +148, +153 и +132, в среднем +153 mV.

Подстилающие серые грунты Карского моря дали потенциалы: +207, +212, +116, +204, +266, +256 и +200 mV. Если исключить резко выделяющуюся по своему потенциалу станцию 2203 (+116 mV), то средняя величина составляет +224 mV.

Таким образом окислительно-восстановительные потенциалы по районам и горизонтам распределяются следующим образом:

Таблица 8

Table 8

Окислительно-восстановительные потенциалы грунтов Баренцова и Карского морей (средние данные)
Oxidation-reduction potentials of the bottom deposits of the Barents and Kara Seas (mean values, mV)

Р а й о н Region	Верхний слой Upper layer mV	Нижний слой Under layer mV
Шпицбергенский район (к С. и Ю.-В. от Шпицбергена) Region to N. and SE. from Spitzbergen	+ 105	—
Северная часть Баренцова моря North part of the Barents Sea	+ 265	+ 153
Карское море Kara Sea	+ 270	+ 224

Таким образом видно, что окислительно-восстановительные потенциалы верхних слоев Баренцова и Карского морей практически одинаковы. В последнем случае мы, кроме коричневых илов, имели также желтые илистые и слабо илистые пески, потенциалы которых практически совпадали с потенциалами коричневых илов.

Окислительно-восстановительные условия верхнего слоя грунтов Баренцова и Карского морей, таким образом, практически одинаковы и являются резко более окислительными, чем в грунтах к северу и юго-востоку от Шпицбергена.

Другую картину дают подстилающие грунты Баренцова и Карского морей. Подстилающие грунты северной части Баренцова моря характеризуются окислительно-восстановительными потенциалами более высокими, чем окислительно-восстановительные потенциалы грунтов шпицбергенской группы и значительно более низкими, чем окислительно-восстановительные потенциалы коричневых илов.

Еще более высокими являются потенциалы подстилающих грунтов Карского моря, которые не на много ниже окислительно-восстановительных потенциалов коричневых илов, хотя и ясно отличаются от них.

Таким образом мы имеем как бы непрерывное возрастание потенциалов серых илов с запада на восток. К сожалению, не были определены окислительно-восстановительные потенциалы низших горизонтов шпицбергенских грунтов.

На станциях 2186 и 2194, как было отмечено выше, пробы отвечают промежуточному слою коричневого и подстилающего серого ила; проба станции 2207 также является частично смешанной. Потенциалы этих проб дали резко пониженные величины $+126$ и $+175$ mV, на станции 2186 даже более низкую, чем окислительно-восстановительные потенциалы подстилающих грунтов на соседних станциях. На станции 2207 потенциал был более высокий, $+204$ mV. Так как в литературе нам не встречалось определенных окислительно-восстановительного потенциала в донных морских отложениях, то сравнить в этом отношении наши окислительно-восстановительные потенциалы с окислительно-восстановительными потенциалами отложений других морей не представляется возможным¹.

Активная реакция шпицбергенских грунтов до станции 2179 включительно характеризуется сравнительно невысокими величинами pH—в пределах от 7,60 до 8,29; в среднем из 10 определений $\text{pH} = 7,94$.

Коричневые грунты, как сильно окисляющие гидрохинон и хингидрон со значительным истинным подщелочением среды, дают сомнительные результаты. Поэтому все определения pH в пробах с высоким окислительно-восстановительным потенциалом исключены нами из сводки в табл. 4 как ненадежные. Величины эти приведены при разборе методики в табл. 2 и 3.

Характерно то, что даже нижние горизонты грунтов Баренцова моря со средним окислительно-восстановительным потенциалом около 150 mV дают в некоторых случаях весьма высокие величины pH (на станции 2190—8,85). Повидимому, при истинной реакции pH выше 8 разница между окислительно-восстановительным потенциалом грунта и потенциалом гидро-хингидронного электрода получается и в этом случае настолько значительной, что идет восстановление грунта и подщелочение среды (см. табл. 1).

pH поверхностного слоя серых грунтов Полярного моря, как и следовало ожидать, всюду кислее, чем придонной воды: 7,60, 7,92, 7,88, 7,76, 7,92, 8,00, 7,78 и 8,08; pH придонной воды в среднем равно около 8,10.

pH нижних горизонтов осадков северной части Баренцова моря дает величины 8,24, 8,40, 8,29, т. е. заметно щелочнее, чем верхние горизонты серых илов к северу и к юго-востоку от Шпицбергена.

Исключительный по своей окраске розовый ил близ о-ва Джиллес выделяется

¹ Можно указать на определения окислительно-восстановительного потенциала грунтов Глубокого озера (8). Помимо сильно восстановленных илов, богатых органическим веществом с E_h от -99 до -11 mV и pH от 9,2 до 11,2, исследованы были грунты с высоким окислительно-восстановительным потенциалом: E_h от $+90$ до $+220$ mV и pH от 16,4 до 20,9.

среди других верхних горизонтов илов своей относительно кислой реакцией 7,76 при $pH=8,20$ в подстилающем голубовато-сером илу (станция 2188).

Весьма характерными являются пробы на станциях 2186 и 2194, где в пограничном между верхним и нижним горизонтами слое найдены величины $pH=7,36$ и 7,46. Проба станции 2207, также отражающая влияние пограничного слоя, дает исключительно низкую величину $pH=6,76$. Это иногда столь сильно выраженное покисление на границе коричневого и серого ила указывает на то, что именно пограничный слой является местом интенсивно разветвляющихся окислительно-восстановительных процессов. Подробнее эти процессы мы рассмотрим ниже. Хотя мы располагаем крайне незначительным материалом по характеристике pH верхних и нижних слоев грунта одновременно для одной и той же станции, но, опираясь на аналогичные работы по Каспийскому морю, можно полагать, что за исключением скачка в промежуточном слое книзу мы имеем в общем случае некоторое повышение pH . Это связано, очевидно, с затуханием процесса распада органического вещества с глубиной, с уменьшением продуцирования углекислоты и достижением состояния прочного равновесия между жидкой и твердой фазами грунта.

Истинная реакция коричневых илов не может быть достаточно надежно определена хингидронным методом вследствие истинного подщелочения среды при восстановлении высших окислов марганца.

Произведенные нами определения pH морских грунтов за отсутствием других систематических наблюдений мы можем сравнить лишь с данными Ваттенберга для грунтов Атлантического океана, полученными во время экспедиции «Метеора» в 1925—1927 гг. и приводимых Корренсом (33), и данными Мура. Ваттенберг определял pH колориметрически в пробах свежего грунта, центрифугированных с прибавкой очень малого количества раствора хлористого натрия. Индикатором был нафтолфталейн, буферными растворами—бораты. При произведенных 60 определениях pH колебалось от 7,6 до 8,5. Содержание карбонатов при этом резко превышало соответственную величину в грунтах Баренцова моря и колебалось от 23 до 85%.

Мур определял pH в илах Clyde Sea (Ирландия) хингидронным методом в болтушке ила с морской водой. Отсчет делался тотчас по прибавке хингидрона. pH поверхностного слоя колебалась от 7,49 до 7,83. В слое глубины 20—21 см pH колебалась от 7,48 до 7,92. Все величины pH для станций в слое глубины до 31 см колебались от 7,46 до 7,95. Изменения pH по вертикали были весьма разнообразны.

6. УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ МОРСКИХ ОСАДКОВ С ВЫСОКИМ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫМ ПОТЕНЦИАЛОМ

При изучении физико-химической характеристики грунтов северного района наших полярных морей наиболее существенным является вопрос о причинах, обуславливающих своеобразное географическое распределение серых и коричневых осадков и о динамике образования их. Из-за недостаточности материала мы еще далеки от того, чтобы считать этот вопрос решенным, однако некоторые сопоставления и ориентировочные выводы можно сделать уже сейчас.

Самым существенным пробелом при рассмотрении этих вопросов является отсутствие достаточно надежных и детальных данных о распределении и режиме марганца и железа в море. Данные 17-й экспедиции «Персея» (1928 г.), во время которой определялось содержание железа в морской воде, дают в ряде случаев повышение содержания железа в придонном слое последней по вертикали гидрологической пробы, т. е. на 2—3 м над дном. Вряд ли могут быть сомнения в общем направлении тех химических и биохимических процессов, воздействию которых подвергаются железо и марганец, попадающие в море с материковым стоком: для железа, в меньшей степени для марганца нет ни форм, ни условий, которые позволяли бы им накапливаться в морской воде до значительных концентраций. Быстрота выпадения марганца и особенно железа, и следовательно, богатство придонных отложений этими элементами должны находиться в связи с содержанием железа и марганца в материковом стоке; при этом, очевидно, сток, в котором преоб-

ладают кислые, богатые гуминовыми кислотами воды, будет особенно благоприятным для обогащения донных отложений железом и марганцем в силу увеличенного содержания их в этих водах. Если материковый сток попадает во внутренние моря, имеющие замедленный обмен со свободным океаном и достаточное содержание кислорода у дна, то условия для накопления железа и марганца будут особенно благоприятны. Именно такие условия мы и имеем в Белом и Балтийском морях с обильными железомарганцевыми донными отложениями и со значительным распространением железомарганцевых конкреций.

Первоисточником железа и марганца окисленных осадков являются как бикарбонаты и гуматы речного стока в результате сложной, вероятно, истории своего продвижения в море, доходящие до больших глубин, так и выветривание минеральных частиц материкового стока.

Можно предполагать, что выветривание тонких элементов твердой части материкового выноса с образованием высших окислов марганца и железа происходит в значительной степени еще во время прохождения этих частиц через толщу воды.

В самой прибрежной части внутренних морей очень тонкие окисленные осадки обычно не достигают значительной мощности вследствие большого притока органического вещества.

Однако в тех случаях, когда материковый сток весьма беден планктоном, но очень богат железом и марганцем, окисленные железомарганцевые осадки образуются и в непосредственной близости к берегу. Так, по данным Т. И. Горшковой, в Кандалакшском заливе Белого моря окисленные осадки близ берегов достигают мощности до 10 см при содержании органического углерода до 3%. Органическое вещество этих осадков, повидимому, весьма стабильно.

Происхождение окисленных осадков северной части Баренцова и Карского морей связано с накоплением гидратов высших окислов марганца и гидроокиси железа, образующихся при химическом выветривании минерального материала, приносимого льдом и частично материковым стоком.

Западная и южная часть Баренцова моря, открытая доступу теплых атлантических вод с их исключительно малым содержанием железа ($3-11 \text{ мг/м}^3$), почти свободная от ледового покрова, характерна полным отсутствием коричневых илов. Заметную роль при этом, вероятно, играет и продукция планктона в водах этого района, свободных от льдов и доступных фотосинтезу. Повидимому, в весьма близких условиях находится и часть Гренландского моря в области Западно-Шпицбергенской ветви атлантического течения.

Однако наличие источника железа и марганца само по себе не обуславливает еще образования окисленных осадков. Вторым необходимым условием накопления окисленных осадков является незначительность притока химически нестойкого органического вещества (отмирающего планктона).

Только в условиях относительной бедности падающего на дно органического материала возможно сохранение железа и марганца в виде высших окислов.

Достаточное количество падающего на дно полуразложившегося органического вещества является одним из необходимых условий большой биологической продуктивности дна, не определяя, конечно, последней целиком, так как вторым необходимым условием является энергичная вертикальная циркуляция в течение зимнего периода. При таком понимании этих процессов низкая биологическая продуктивность Белого и Карского морей и северной части Баренцова моря не является следствием наличия здесь коричневых илов, но наличие последних и низкая продуктивность связаны с малым притоком органического вещества сверху при усиленном выносе железа и марганца с материка. Непосредственных данных о количестве органического вещества, падающего на дно в состоянии полуразложения, у нас нет, но существует косвенная возможность контроля этого процесса исследованием стратификации нитритов в течение гидрологического лета.

Наличие нитритов является показателем усиленной химической и биохимической динамики в данном горизонте. Обычно в районах небольшой биохимической продуктивности слой максимума нитритов во второй половине гидрологи-

ческого лета приходится на горизонт 50 м, часто доходит до 100 м и иногда несколько ниже, причем по направлению ко дну содержание нитритов обычно сильно падает. Это является показателем того, что главная масса остатков отмерших, главным образом фитопланктонных организмов в основном успевает разложиться в более высоких горизонтах, и на дно попадает лишь незначительное количество питательного материала для бентосных организмов.

В районах с повышенной биологической продуктивностью дна мы имеем ясно измененную стратификацию нитритов—количество их непрерывно увеличивается по направлению ко дну, что указывает на то, что органическое вещество достигает здесь дна в неминерализованном состоянии.

Весьма наглядно видна связь между гидрологическим режимом и распределением нитритов, а следовательно, и органического вещества, с одной стороны, и продуктивностью дна и цветом грунта, с другой, на примере Центральной возвышенности и возвышенности Персея.

Мелководья обычно являются центрами энергичных циркуляционных токов воды и характеризуются повышенной биологической продуктивностью дна. Именно такую картину—весьма энергичную вертикальную циркуляцию в течение зимнего периода и большую (до 200 г/м²) продуктивность дна—мы имеем на Центральной возвышенности. На возвышенности же Персея, где вследствие наличия более теплого и более плотного придонного слоя вертикальная циркуляция не доходит до дна, мы имеем, по данным Л. А. Зенкевича (7,66), продуктивность, в среднем, не выше 50 г/м².

Приведем пример стратификации нитритов по разрезу на 35° в. д., произведенному во время 24-й экспедиции «Николая Книповича» в конце августа 1931 года.

Таблица 9
Table 9

Распределение нитритов по 35° в. д.

по данным 24-й экспедиции „Николая Книповича“ (22–25/VIII 1931 г.) }

The distribution of nitrites along 35°E in the 24th expedition of „Nikolaj Knipovich“ (22–25/VIII 1931)

Глубина в м Depth in m.	№№ и положение (с. ш.) станций Nos. and location of stations						
	471 73°42'	473 74°45'	474 75°16'	475 75°47'	476 76°21'	477 76°52'	478 77°25'
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
25	0,7	0,2	0,0	0,0	0,0	—	—
50	1,2	0,9	0,8	1,7	1,5	0,8	1,7
100	0,2	0,5	4,9	1,5	1,2	0,9	1,6
200	0,7	0,6	—	—	2,2	—	—
Дно. Bottom	—	0,9	4,3	1,4	0,0	0,0	0,5
Глубина до дна	261	260	167	178	290	190	176
Depth of the bottom							
Серые грунты различных оттенков Grey muds				Коричневые грунты Brown muds			
				Центральная возвышенность Central bank	Впадина Depres- sion	Возвышенность «Персея» «Persey bank»	

Как видим из табл. 9, только на Центральной возвышенности нитриты, а следовательно, и органические остатки простираются до самого дна. Характерное для мелководий с большой биологической продуктивностью распределение нитритов указывает лишь на невозможность образования здесь слоя окисленных марганцевых осадков. Отсутствие нарастания содержания нитритов ко дну в конце лета еще ничего не говорит о благоприятных условиях для образования

окисленных осадков. Кроме наличия достаточного количества исходного материала для накопления железа и марганца и отсутствия сколько-нибудь значительного количества органического вещества, могущего создать восстановительные условия, третьим необходимым условием образования окисленных осадков является постоянное наличие в придонном слое достаточного количества кислорода.

Касаясь вопроса связи между кислородным режимом придонных масс воды и окисленными железо-марганцевыми морскими осадками, нельзя не указать на тот весьма интересный факт, что окисленные осадки могут находиться и под крайне бедными кислородом придонными водами. Так, в южной части Каспийского моря во время плавания «Секстана» в августе 1933 г. нами были найдены зоны бурых окисленных илов под толщей воды с очень низким содержанием кислорода в 11—14%. Это показывает, как это хорошо известно и из общей химии железа и марганца, что гидраты высших окислов этих металлов могут образоваться в придонных водах и при очень низкой концентрации кислорода. В этих условиях окисленная пленка отличается чрезвычайно малой мощностью в несколько миллиметров.

Очень низкое содержание кислорода в придонном слое связано с неустойчивостью кислородного режима последнего, при котором периодически возможно и полное отсутствие кислорода. В этих условиях вследствие периодического развития сильных восстановительных реакций образование окисной пленки значительной мощности невозможно. Слои окисленных осадков мощностью до 10 см, а иногда и больше, как это имеет место в Баренцовом и Белом морях, возможны лишь при вполне устойчивом кислородном режиме придонного слоя.

При рассмотрении карты распространения коричневых илов в Белом, Баренцовом и Карском морях обращает на себя внимание хорошее соответствие между распространением коричневых грунтов и отсутствием или затрудненностью вертикальной циркуляции, доходящей до дна. В Белом море вертикальная циркуляция не распространяется глубже нескольких десятков метров. Что касается северной части Баренцова моря, то данные 37-го рейса э/с «Николай Книпович» (конец января 1933 г.) указывают, что на возвышенности «Персея» на 77° 50' и 78° 00' с. ш. по Кольскому меридиану придонный слой, состоящий из более теплой воды западного происхождения, не захватывается все же полностью вертикальной циркуляцией.

Таблица 10
Table 10

Глубина в м. Depth in m.	Ст. К 909 77°30' с. ш.	Ст. К 910 78°00' с. ш.
0	—1°80' » »	—1° 8' » »
100	—1°54' » »	—1°72' » »
Дно	+0°13' » »	+0°15' » »

Отсутствие или затрудненность вертикальной циркуляции, снижая биологическую продуктивность дна, является тем самым фактором, благоприятствующим образованию окисленных илов. В связи с этим можно отметить тот факт, что районы с ледовым покровом и отсутствием прямого влияния свежих атлантических вод являются районами распространения окисленных илов.

Таким образом отсутствие или затрудненность вертикальной циркуляции, доходящей до дна, и малый приток органического вещества к последнему при наличии хотя бы небольших количеств кислорода у дна являются благоприятными условиями для образования окисленных осадков.

Рассмотрим теперь соотношение между коричневыми и подстилающими их серыми илами и механизм накопления коричневого ила. Анализы Горшковой (6) для обоих слоев грунтов Баренцова и Белого морей показывают, что в отношении основного алюмосиликатного состава оба слоя являются практически иден-

тичными, что ясно указывает на то, что мы не имеем здесь смены одних отложений другими, но лишь интенсивно протекающий процесс диагенеза. Основные отличия в составе двух слоев сводятся к следующему. В коричневом илу содержание окиси железа в два раза выше, чем в нижнем сером (10—12% и 5—6%). Содержание закиси железа в нижнем слое несколько выше (3,2—3,4% и 2,6—3%), содержание органического углерода в коричневом илу несколько выше (1,64—1,7% и 1,27—1,57%), содержание органической серы в коричневом илу несколько выше, чем в нижнем слое (0,19—0,21% и 0,09—0,18%); то же относится и к азоту. Содержание карбонатов в коричневом слое—0, в нижнем—неизвестно. Беломорские грунты карбонатов в коричневом илу содержат около 0,4—0,7%, в нижнем слое—0,7—1,3%.

Динамика перехода коричневого ила в серый представляется нам в следующем виде. Первичным образованием является коричневый или близкий к нему ил. При этом благодаря жидкой консистенции ила и промываемости его водой с достаточным содержанием растворенного кислорода не происходит восстановления высших окислов марганца весьма, повидимому, стабильным органическим веществом коричневого ила. По мере уплотнения ила книзу и затруднения в промывании его содержащей кислород водой начинается восстановление органическим веществом сначала высших окислов марганца, а затем и железа, что ведет к накоплению в переходном слое углекислоты. При этом образовавшиеся бикарбонаты марганца и железа диффундируют в сторону более жидкого ила—в область коричневого ила, где снова окисляются растворенным кислородом. Так как растворимость карбонатов и гидрата закиси марганца значительно выше, чем железа, то марганец почти полностью переходит в верхний слой, в то время как значительная часть железа остается в нижнем слое. Таким образом вместе с ростом пленки коричневого ила происходит и ее качественное изменение.

Поскольку накопление осадка идет сверху, в сторону увеличения мощности верхнего слоя, постольку, очевидно, восстановление окисленного слоя на его нижней границе является единственным возможным путем диагенеза коричневого ила в условиях круглогодичного наличия хорошо аэрированной придонной воды.

Наблюдения во время всех сезонов года в Белом море и, особенно, многочисленные экспедиции в Баренцовом море, проведенные во время всех сезонов до самых высоких широт, показали постоянное наличие масс хорошо аэрированной от поверхности до дна воды. Вопрос о возможности сезонной стагнации в открытых глубоководных частях полярных морей категорически разрешен в отрицательном смысле.

Граница между верхним окисленным и нижним восстановленным слоями является как бы интенсивно работающей лабораторией, где в условиях резкого падения содержания свободного растворенного кислорода происходит восстановление высших окислов марганца и окиси железа за счет одновременно идущего окисления органических веществ грунта. Кислые продукты окисления органического вещества верхнего слоя грунта—прежде всего, вероятно, свободная углекислота—перекрывают подщелачивающий эффект образования двухвалентного марганца из высших окислов его¹.

Эта картина находится в хорошем соответствии и с распределением органического вещества по вертикали—большим содержанием его в верхнем окисленном слое и меньшим—в нижнем, восстановленном.

Если бы слоя коричневого марганцевого ила не существовало, то серый ил в процессе окисления гидрата закиси и карбоната железа мог бы снова дать желтую железистую поверхностную пленку с промежуточной кислой зоной, но уже совершенно другого характера—с более низким окислительно-восстановительным потенциалом и низким содержанием марганца. Повидимому, аналогичные процессы происходят в илах, окружающих Шпицберген, и в других мелководных местах Баренцова моря.

¹ Эффект подщелачивания, наблюдавшийся нами выше при прибавке хингидрона к искусственному марганцево-железистому илу, здесь не может иметь места: в первом случае в результате окисления мы имеем хинон, практически не изменяющий pH среды, во втором—кислые продукты реакции.

Обращаясь к нашему материалу по окислительно-восстановительному потенциалу в северной части Баренцова и в Карском морях, мы, как уже указывалось выше, отмечаем практически одинаковые величины окислительно-восстановительного потенциала в окисленном слое в Баренцовом и Карском морях, что указывает на близкие биологические и гидрохимические условия в придонном слое, при которых образуются современные отложения этих морей. Что касается подстилающего слоя, то значительно более высокий окислительно-восстановительный потенциал в Карском море указывает на то, что в предшествующий период условия были различны: в Карском море осадки образовывались в условиях меньшего потребления кислорода в придонном слое, что, вероятно, связано с меньшим попаданием органического вещества в эти осадки.

7. ВЫВОДЫ

1. Методика определения активной реакции морских грунтов хингидронным и гидро-хингидронным способами дает правильные результаты лишь в тех случаях, когда окислительно-восстановительный потенциал грунта не превышает сколько-нибудь значительно потенциала хингидронного или гидро-хингидронного электрода при данной величине рН. В противном случае, при наличии в грунте высших окислов марганца (окиси и перекиси), в результате восстановления этих окислов происходит значительное действительное подщелачивание среды; происходящая при этом ошибка не может быть элиминирована.

2. Хинон-хингидронный метод, теоретически подходящий для грунтов, окисляющих хингидрон, за исключением случаев очень высокого окислительно-восстановительного потенциала, превышающего окислительно-восстановительный потенциал хинон-хингидронного электрода при данной величине рН (осадки, содержащие высшие окислы марганца), практически является весьма мало применимым вследствие крайне медленной установки потенциала, зависящей от малой растворимости хинона. При этом потенциал часто, не дойдя до максимума, начинает снижаться вследствие исчерпания запаса хинона на окисление органического вещества.

3. В качестве общего правила можно принять, что хингидронный метод дает тем более правильные результаты, чем ближе его потенциал при данном рН к окислительно-восстановительному потенциалу испытуемого грунта (при данной величине буферности). В противном случае окислительно-восстановительные процессы изменяют не только соотношение между хиноном и гидрохиноном, но и истинную реакцию среды. Наиболее подходящими для грунтов с большим размахом колебаний окислительно-восстановительного потенциала являются электроды, не изменяющие физико-химического состояния грунта, — сурьмяный, по нашему личному опыту, и стеклянный, по литературным данным.

Из модификаций хингидронного метода для грунтов, не обладающих высоким окислительно-восстановительным потенциалом (отсутствие MnO_2), наилучшие результаты дает гидро-хингидронный метод. Хингидронный электрод в подавляющем большинстве случаев не должен употребляться без введения поправки на разложение хингидрона грунтом.

4. Определение окислительно-восстановительного потенциала морских грунтов гладкими платиновыми электродами происходит достаточно удовлетворительно. Для целей контроля желательно употребление трех электродов одновременно. Поверхность электродов должна быть абсолютно чистой. Наилучшие результаты дает чистка электродов крепкой 10%-ной соляной кислотой или 20—30%-ным раствором едкой щелочи. Наилучшее функционирование электродов обеспечивается хранением их в 20—30%-ной едкой щелочи с последующей весьма тщательной отмывкой кислотой и водой перед погружением электрода в грунт. Время установки в хороших условиях составляет 1—2 часа; при недостаточной чистоте электродов установка потенциала сильно затягивается. Замыкание цепи при определении должно происходить, во избежание поляризации, на кратчайшее время, при минимальной разности потенциалов.

5. Окислительно-восстановительный потенциал верхнего слоя серых грунтов к северу и к юго-востоку от Шпицбергена колеблется от $+81$ до $+154$ mV и в среднем равен $+105$ mV. Средняя величина pH этого слоя равна 7,94.

Окислительно-восстановительный потенциал коричневого слоя в северной части Баренцова моря равен в среднем $+265$ mV, в Карском море—в среднем $+270$ mV, т. е. практически одинаков. Абсолютное значение потенциалов является весьма высоким. Окислительно-восстановительный потенциал подстилающих серых грунтов различных оттенков (голубоватых, зеленоватых и пр.) в северной части Баренцова моря равен в среднем $+153$ mV, в Карском море $+224$ mV.

6. pH подстилающих грунтов северной части Баренцова моря равна в среднем около 8,25; величины pH в окисленном слое Баренцова моря и в обоих—верхнем и нижнем—слоях грунтов Карского моря, определенные хингидронным методом и его модификациями, вследствие высокого окислительно-восстановительного потенциала и действительного подщелачивания среды при восстановлении высших окислов марганца гидрохиноном дают слишком щелочные, против истинных величин, значения.

В смешанных пограничных пробах верхнего окисленного и нижнего восстановленного слоев грунта, отвечающих переходной стадии между зоной сильно окислительного характера и зоной восстановительной найдены значительно пониженные величины pH—6,76, 7,36 и 7,46,—обусловливаемые окислением органического вещества грунта в пограничном слое.

7. Лабораторные опыты показали, что при $pH \approx 8$ максимальный окислительно-восстановительный потенциал пасты гидратов окиси и закиси железа составляет около $+40$ mV, потенциал пасты гидрата закиси марганца и перекиси марганца $+490$ mV. Обе величины находятся в хорошем совпадении с теоретическими. Таким образом, окислительно-восстановительные потенциалы морских осадков могут достигать высоких величин лишь при наличии высших окислов марганца, но не одной гидроокиси железа.

8. Возможность образования окисленных осадков (коричневых марганцевых илов) обуславливается соотношением между количеством марганца и отмерших органических остатков, поступающих в донные отложения, и наличием устойчивого содержания кислорода в придонном слое. Обильными источниками марганца во внутренних северных морях—Белом и Балтийском—являются бикарбонаты и гуматы марганца и отчасти твердый минеральный сток с материка, источником марганца в Баренцовом и Карском морях является минеральный материал, приносимый льдом и отчасти стоком с суши.

9. Сопоставление районов распределения окисленных бурых осадков в северной части Баренцова моря с распределением нитритов указывает на то, что окисленные осадки распространены в тех районах, где количество еще не минерализовавшихся остатков организмов, доходящих до дна, минимально. Нитриты, являющиеся показателем напряженности окислительно-восстановительных процессов в биологически мало продуктивных районах, где только и могут встречаться окисленные грунты, характеризуются в течение гидрологического лета, особенно в конце его, максимумом в слое 50 и 50—100 м и убыванием или исчезновением ко дну. В районах с повышенной биологической продуктивностью, где окисленные марганцевые осадки не встречаются, содержание нитритов обнаруживает возрастание ко дну в соответствии с наличием распада органических остатков в самой придонной области.

10. В соответствии с благоприятным влиянием вертикальной циркуляции на биологическую продуктивность дна и с положениями, высказанными выше, коричневые марганцевые осадки как в Белом, так и в Баренцовом морях четко приурочены к районам с отсутствием вертикальной циркуляции, доходящей до дна в зимнее время. Мощные кислородные ресурсы в придонных областях в этих районах доставляются исключительно горизонтально движущимися водными массами.

11. Процесс образования коричневых илов состоит в накоплении сверху вместе с частицами ила высших окислов марганца и окиси железа за счет выветривания минерального материала, приносимого речным стоком или льдом, а ча-

стично, вероятно, за счет непосредственного выпадения высших окислов марганца и окиси железа из воды (внутренние моря).

Мощность окисленного слоя определяется возможностью диффундирующей в грунт водой поддерживать достаточное содержание кислорода в грунте. С постепенным ростом мощности окисленного слоя происходит постепенное восстановление его снизу за счет окисления органического вещества коричневого ила. При этом имеет место отдиффундирование вверх и новое окисление там закисных соединений марганца и отчасти железа, поддержание более кислой реакции в пограничном слое в результате накопления кислых продуктов окисления органического вещества и рост нижнего слоя ила.

Это представление об образовании коричневых осадков находится в полном согласии с повышенным содержанием органического вещества в коричневых илах по сравнению с подстилающими их серыми илами.

12. Накопление мощных коричневых осадков до 10 см и выше возможно лишь в условиях совершенно устойчивого кислородного режима в течение круглого года и полного отсутствия перебоев в снабжении грунта кислородом. Это находится в полном согласии с установленным, экспедиционными данными последних лет, круглогодичным наличием высоких кислородных ресурсов в придонных водах Белого и Баренцова морей в местах наличия коричневых осадков.

Москва, 1935

ЛИТЕРАТУРА

1. Бруевич С. В. Методика химической океанографии. Изд. Центральн. управления единой гидрометрической службы, М., 1933.
2. Бруевич С. В. и Скопинцев Б. А. Температурные и солевые поправки при определении pH в морской воде. «Бюллетень Государственного океанографического института», № 14, М., 1933.
3. Блинов Л. К., Краснова В. С. и Борок С. Л. О марганце в море (в печати в «Трудах ВНИРО»).
4. Буткевич В. С. Образование морских железо-марганцевых отложений и участвующие в нем микроорганизмы. «Труды Морского научного института», т. III, вып. 3, М., 1928.
5. Вебер В. Н. Из экспедиции «Ермака» в 1901 г. «Записки СПб. Минералогического общества», т. 46, 1908.
6. Горшкова Т. И. Химико-минералогическое исследование осадков Баренцова и Белого морей. «Труды Государственного океанографического института», т. I, вып. 2—3, М., 1931.
7. Зенкевич Л. А. К вопросу о вентиляции придонного слоя при помощи вертикальной циркуляции. «Бюллетень Государственного океанографического института», № 5, М., 1932.
8. Карзийкин Г. С., Кузнецов С. Н. и Кузнецова З. И. К выяснению причин динамики кислорода в воде Глубокого озера. «Труды Гидробиологической станции на Глубоком озере», т. VI, вып. 5, 1930.
9. Кленова М. В. О геологических работах Морского научного института. «Труды III Всесоюзного съезда геологов», Ташкент, 1930.
10. Книпович Н. М. Гидрология европейского Ледовитого океана, 1906.
11. Крюков П. А. и Авсеевич Г. П. О гидролизе и окислительно-восстановительном потенциале системы ферро-ферри. «Труды Ленинградского отделения Всесоюзного научно-исследовательского института удобрений и агропочвоведения», вып. 17, 1933.
12. Михаэлис Л. Окислительно-восстановительные потенциалы и их физиологическое значение. Госхимтехиздат, М., 1932.
13. Некрасов Н. Н. Физико-химические основы определения окислительно-восстановительного потенциала и его значение в биологии. «Успехи экспериментальной биологии», т. VI, вып. 3—4, М., 1927.
14. Никольский Б. П. Сравнительное изучение различных методов определения активной кислотности почв. Статья 1, Теория. «Труды Ленинградской лаборатории института агропочвоведения», М., 1930.
15. Никольский Б. П. и Евстропьев К. С. О стеклянном электроде. «Труды Ленинградской лаборатории института агропочвоведения».
16. Никольский Б. П. и Евстропьев К. С. Сравнительное изучение различных методов определения активной кислотности почв. Статья 2, Применение стеклянного электрода. «Труды Ленинградской лаборатории института агропочвоведения», 1930.
17. Самойлов Я. В. и Титов А. Г. Железо-марганцевые желваки со дна Черного, Балтийского и Баренцова морей. «Труды Геологического музея Российской академии наук», 1917—1918, III, Петроград, 1922.

18. Самойлов Я. В. и Горшкова Т. И. Осадки Баренцова моря. «Труды Пловучего морского научного института», т. I, вып. 14, М., 1924.
19. Самойлов Я. В. и Кленова М. В. К литологии Баренцова моря. «Труды Пловучего морского научного института», т. II, вып. 3, М., 1927.
20. Трофимов А. В. Реакция почвы pH как функция влажности и концентрации почвенного раствора. «Почвоведение», № 2, 1931.
21. Ageno F. e Yalla E. Rend. R. Acc. Lincei, vol. 20, 1911.
22. Arao Itano and Satiyo Arakawa. Investigation on antimony electrode for determination of hydrogen ion concentration. 11. Determination of the hydrogen ion concentration of soils. «Ber. Ohara Inst. Landw. Fortschr.», Bd. 3, No. 3, 1930. «Chem. Abstr.», 1931, p. 551.
23. Barness E. E. and Simon R. H. The use of the antimony electrode for the determination of pH in soils. «Journ. Amer. Soc. Agronomy», vol. 24, 1932.
24. Bjerrum N. und Unmack Augusta. Elektrometrische Messungen mit Wasserstoffelektroden in Mischung von Säuren und Basen mit Salzen. «Det Kgl. Danske Vidensk. Selskab. Mathem. fys. Meddel.», IX, 1, 1929.
25. Billmann E. and Jensen T. «Transactions of Sec. Commiss. Soc. of Soil Science», 1927.
26. Boffenprof. Fram Is hafvet, Asiens Nordkust och Japan. Stockholm, 1884.
27. Böggild O. B. The Norwegian North Polar Expedition 1893—96, vol. V.
28. Braarud T. and Klem F. Hydrographical and chemical investigations in the coastal waters of Møre and in the Romsdalsfjord. «Det Norske Videnskaps Akademi i Oslo.», Hvalradets Skrifter, № 1, 1932.
29. Brioux et Pien. «Trans. Soc. Commiss. Intern. Soc. Soil Sci.», A. 1926. Ibid. B. 1927.
30. Britton H. T. S. «Journ. Chem. Soc.», vol. 127, p. 2118, 1925, Landolt-Börnstein «Physikalische-chemische Tabellen».
31. Britton H. T. S. Hydrogen-Ions. New-York, 1929.
32. Christensen H. und Jensen T. «Internat. Mitt. f. Bodenkunde». Bd. 14, 1924.
33. Correns C. W. Bericht über die sediment-petrographische Arbeiten. Die deutsche Atlantische Expedition auf d. «Meteor», Bericht. III und IV, 1927.
34. Dean L. A. and Magisted O. C. The determination of replaceable hydrogen in manganese dioxide. «Journal Amer. Soc. Agronom.», vol. 23, p. 832, 1931.
35. Dieulafoy. «Comp. rend.», 1883.
36. Dijnphna. Tøgtets zoologisk botaniske Udbytte. Kjøbenhavn, 1887.
37. Dreyspring C. and Heinrich F. Beitrag zur pH Bestimmung in Bodensuspensionen. «Ztschr. Pflanzenernährung. Düngung». Abt. A, Bd. 20, 1931.
38. Ellinek E. «Ztschr. f. Elektroch.», Bd. 14, S. 77, 1908. Landolt-Börnstein. «Physikalische-chemische Tabellen».
39. Ellinek R. «Ztschr. Phys. Chem.», Bd. 112, S. 236, 1924, Landolt-Börnstein. «Physikalische-chemische Tabellen».
40. Forchhammer. «Poggend. Ann.», Bd. 95, S. 60, 1855. Forchhammer. «Proc. R. Soc. of Edinb.», vol. 2, p. 303, 1850.
41. Frognier R. «Ann. Soc. Sc. Bruxelles» 50, Ser. B, 1931. «Ch. Abstracts», 1931, p. 1318.
42. Harvey H. W. Oxidation in Sea-water. «Journ. Mar. Biol. Ass.», XIII, p. 953, 1925.
43. Hatos G. A. Zeitpunkt der Ablesung des Potentials des Chinhydronelektrods bei der Bestimmung des pH von Boden. «Ztschr. Pflanzenernähr. Düngung» Abt. A, Bd. 23, 1932.
44. Hatos G. and Goll G. Determination of hydrogen ion concentration by Haber-Klemensiewicz glass chain especially in soil examination. «Magyar Chem. Tolyoirat.», vol. 36, 1930. «Chem. Abstracts», 1931, p. 2627.
45. Heintze S. G. The use of the glass electrodes in soil reaction and oxid. reduct. potentials measurements. «Journ. of agricult. Science», vol. XXIV, Jan., 1934.
46. Hooghout S. B. The antimony electrode as an indicator of the hydrogen ion concentration in soil suspensions. «Verlag. landw. Onderzoek. Rijksland bouwprofsts», vol. 35, 1931. «Chem. Abstracts», 1932, p. 1053.
47. Mc. George W. The influence of mangano-ferrous soils in the accuracy of the quinhydrone electrode, «Soil Science», vol. 27, 1929.
48. Kassner. «Archiv Pharm.», Bd. 242, S. 407, 1904.
49. Michaelis L. Oxydations-Reductions Potentiale, Berlin, 1933.
50. Miolati, Mangan, «Abeggs Handbuch der anorganischen Chemie». Bd. IV, Abt. 2, Leipzig, 1913.
51. Müller E. «Ztschr. f. Elektroch.», Bd. 14, S. 77, 1908. Landolt-Börnstein. «Physikalische-chemische Tabellen».
52. Murray, J. and Irvine, «R. Transact. of the Royal Soc. of Edinburgh», vol. 37, p. 4, 1894.
53. Murray J. and Hjort, J. The depths of the Ocean, London 1912.
54. Murray J. and Renard, A. Report on deep Sea deposits et. c. London, 1891.
55. Naftel, F., Schollenberger, C. J., Bradfield, R. «Soil Research», vol. 111, Nr. 4, 1933.

56. Nansen, Fr. The Norwegian North Polar Expedition 1893—96, vol. IV.
57. Report of the committee on soil reaction measurements. Soil Research (Suppl. to Proc. Intern. Soc. Soil Sci.) vol. 11, Nr. 1, 1930, Nr. 2, 1930.
58. Rogal, F. A. e Cordelli, C. Boll. ist Super agrar Pisa, vol. 6 «Chem. Abstracts» 1931, p. 3754.
59. Sackur und Fritzmann. «Ztschr. f. Elektroch». Bd. 15, S. 84, 1909 an Landolt-Börnstein «Physikalische-chemische Tabellen».
60. Schmelk, L. The Norwegian North-Polar Atlantic Expedition 1876—1878. Chemistry on oceanic deposits, Christiania, 1882.
61. Sweeney W. J. «Transact. Am. El. Soc.» vol. 53, 1928.
62. Tamm O. «Zeitschr. f. Physil. Chem». Bd. 74, S. 49, 1910.
63. Thoulet. «Etude litologique des fonde recueillis dans les parages de la Nouvelle Zemble», Campagne arctique de 1907, Bruxelles, 1910.
64. Tilmanns J. und Klarman, B. Über die Eisenlösung Sauerstoffreicher natürlicher Wasser im Rohrnetz. «Ztschr. f. angewandte Chem.», Nr. 12—15, 1923.
65. Wissenschaftliche Ergebnisse einer Untersuchungsfahrt d. «Poseidon» in das Barentsmeer im Juni und Juli 1913. «Wissensch. Unters. v. d. Kommiss, z. Wiss. Unters. d. deutsch. Meere», Kiel. 1919.
66. Zenkewitch L., Brotzkaya V. and Idelson M. Materials for the study of the productivity of the sea bottom in the White, Barents and the Kars Seas. «Journal du Conseil», vol. 11, Nr. 3, 1928.
-

OXIDATION-REDUCTION POTENTIAL AND pH OF THE DEPOSITS OF THE NORTHERN PART OF THE BARENTS AND OF KARA SEAS

By. S. V. Brujewicz

S U M M A R Y

The method for determining the active reaction (pH) of sea bottom grounds by quinhydrone and hydroquinhydrone proved to be effective only in those cases when the oxidation-reduction potential of the ground did not considerably exceed that of the quinhydrone or hydroquinhydrone electrode at a given pH value. Otherwise in the presence of higher oxides of manganese (MnO_2) in the sea bottom the reduction of these oxides would make the medium alkaline; the resulting mistake is not to be eliminated.

Theoretically the quinone-quinhydrone method is most suitable for soils oxidizing the quinhydrone, except cases of exceedingly high oxidation-reduction potential, surpassing that of the quin-quinhydrone electrode at a given pH value, e. g., soils containing higher manganese oxides. In practice, however the above method is seldom applied, the definition of potential being very slow, due to the small solubility of the quinone. Moreover it often happens that the potential begins to decrease before having reached the maximum value owing to the exhaustion of quinone for oxidizing the organic substance.

It is to be accepted as a general rule that the less difference between the quinhydrone potential and that of the oxidation-reduction potential of the ground is examined, the more reliable are the results afforded by the quinhydrone method at a given pH value. Otherwise not only do the oxidation-reduction processes modify the ratio between quinone and hydroquinone, but also the actual reaction of the medium. Most suitable for grounds of a wide fluctuation range of the oxidation-reduction potential are electrodes not modifying the physico-chemical status quo of the ground, i. e., antimony electrode (as shown by our own experiments) and the glass electrode (as recorded in literature). Among the modified quinhydrone methods for soils with low oxidation-reduction potential (MnO_2) the hydro-quinhydrone electrode proved to be the one affording the best results. However, in a striking majority of cases, this electrode should not be used without correction for decomposition of quinhydrone by soils.

The determination of the oxidation-reduction potential of the sea bottom grounds by means of polished platinum electrodes has proved to be quite efficient. For control purposes three specimens should be used simultaneously. The surface of the electrode must be perfectly clean. The electrodes are best cleaned with a 10% hydrochloric acid and with a 20—30% solution of NaOH. The efficiency of the electrodes is guaranteed by their being kept in a 20—30% solution of NaOH with a subsequent thorough washing of the electrode by acid and water before inserting it into the ground. The determination of the potential, under good conditions takes 1—2 hours, this time being considerably lengthened by the use of badly washed electrodes. To eliminate polarisation, the closing of current and determining should be of the shortest possible duration and with a minimum difference in potentials.

The oxidation-reduction potential of the upper layer of the gray grounds northward and southeastward from Spitzbergen fluctuates from +81 to +154 mV the average being +105 mV. The average value of pH in this layer amounts to 7.94.

The oxidation-reduction potential of the brown layer in the northern part of the Barents Sea is +265 mV on the average, that of the Kara Sea — +270 mV, these values being practically identical. Their absolute value is exceedingly high.

The oxidation-reduction potential of the underlying grey grounds of various tints (blue, green etc.) in the northern part of the Barents Sea averages +153 mV, and that of the Kara Sea — +224 mV.

The average value of pH of the underlying grounds in the northern part of the Barents Sea is 8.25; the values of pH in the oxidized layer of the Barents Sea and in both the upper and lower layers of the Kara Sea grounds, determined either by the actual quinhydrone method or by some other modification of the same method due to the high oxidation-reduction potential and the actual alkalization of the medium when the highest oxides of manganese are reduced by hydroquinone, are too alkaline to be true. In mixed marginal samples of the upper oxidized layer and the lower reduced one, corresponding to the transitory stages between the zone of intense oxidation, on the one hand, and that of reduction on the other, the pH values were found to be considerably lower: 6.76; 7.36; and 7.46, this being due to the oxidation of the organic matter in the bordering layer.

Laboratory experiments have shown that at pH value about 8, the maximum oxidation-reduction potential of $\text{Fe}(\text{OH})_2$ and $\text{Fe}(\text{OH})_3$ paste is about +40 mV, that of $\text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{MnO}_3$ paste is about +490 mV. Both values agree well with theoretical evaluation. Thus the oxidation-reduction potentials of sea sediments may reach high values in the presence of high oxides of manganese, and not only in the presence of ferric hydroxide.

The possibility for the formation of oxidized sediments (brown manganese muds) is conditioned by the interrelationship between the quantity of manganese and of dead organic remains, participating in the formation of bottom sediments and by the presence of stable oxygen content in the bottom layer. A plentiful source of manganese in the inner northern seas (the White and Barents Seas) are the bicarbonates and humates of manganese and partly the solid mineral material brought with the inflow from the continent; whereas in the Barents and Kara Seas the source of manganese is the mineral matter brought by the ice and partly with the water inflow from land.

The comparison of the area of distribution of the oxidized brown deposits in the northern part of the Barents Sea with that of nitrites has shown the oxidized deposits to be distributed in regions with minimum quantity of non-mineralized remains of organisms, reaching the sea bottom. The nitrites, being an index of intensity of oxidation-reduction processes, in regions poor in biological production (the only ones in fact where oxidized grounds may be found) are notable throughout the hydrological summer, particularly at the end of it, by their maximum occurrence in the 50 and 50—100 m. depth layer, decreasing in number or utterly disappearing when approaching the bottom. In regions with intensive biological productivity, where oxidized manganese deposits are found to be utterly lacking, the amount of nitrites increases towards the bottom, which is in accord with decomposition of organic deposits in the bottom region.

In accord with the favourable influence of vertical circulation upon the biological productivity of the bottom and the statements expressed above, the brown muds both in the White and the Barents Seas are strictly confined to regions with vertical circulation never reaching the sea-bottom in winter time. The abundant oxygen sources in the bottom areas of these regions are supplied by water having only a horizontal motion.

The process of brown mud formation consists in the accumulation from above of high manganese oxides and ferric hydroxide at the expense of the weathering of mineral material, brought by rivers and ice, and partly, presumably, at the expense of direct precipitation of high manganese oxides in water (inner seas).

The thickness of the oxidized layer is determined by the capacity of water, diffusing into soil, to sustain a sufficient quantity of oxygen in the sea bottom. With the gradual growth of the oxidized layer a gradual reduction occurs from below at the expense of the oxidation of the brown mud organic matter. Here

takes place and a diffusion of ferrous and manganous compounds a new oxidation of bivalent compounds of manganese and partly of iron, the keeping of a more acid reaction in the bordering layer, resulting from the accumulation of acid products of organic matter oxidation and the growth of the lower layer of mud. Such a hypothesis on the formation of brown sediments is fully in accord with an increased content of organic matter in brown muds as compared with gray muds underlying them.

The accumulation of brown sediments of thickness 10 cm. and more is possible in conditions of an absolutely stable oxygen regime throughout the year, provided there are no interruptions in the oxygen supply to the ground. This agrees with the expeditional data of the latest years, with the annual amount of high oxygen resources in the bottom waters of the White and Barents Seas in places where brown sediments are found.

Moscow, 1935
