

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ГРУНТОВЫХ РАСТВОРОВ АЗОВСКОГО МОРЯ и ТАГАНРОГСКОГО ЗАЛИВА.

Канд. хим. наук Т. И. ГОРШКОВА

(ВНИРО)

Проблема реконструкции рыбного хозяйства Азовского моря в связи с гидростроительством поставила рыбохозяйственную науку перед необходимостью дать прогноз изменения биологического облика Азовского моря. Естественно, что основой этого прогноза должно быть знание запасов биогенных элементов в море.

К разрешению этого вопроса можно подойти только после изучения всех химических процессов, проходящих как в морской воде, так и в морском грунте.

В таком водоеме, как Азовское море, отличающемся малыми глубинами, высокими температурами в летний период и сильным волнением, захватывающим всю толщу воды, важное значение имеет изучение грунтового раствора, так как распад органического вещества и переход биогенных элементов в воду должны протекать здесь более быстрыми темпами.

Под грунтовым раствором нами понимается метаморфизованная в процессе диагенеза морская вода, пропитывающая донные осадки. Состав грунтовых растворов давно интересовал советских ученых [9]. Большое внимание этому вопросу уделял С. В. Бруевич со своими учениками при изучении осадков Каспийского [3] и Черного морей. Ими была детально разработана методика и написано руководство по сбору и исследованию грунтовых растворов [2].

В Азовском море до настоящего времени никаких исследований в области грунтовых растворов не было сделано, поэтому наряду с исследованием химии морской воды [4] и грунта [8] нами было проведено и исследование грунтового раствора.

СБОР МАТЕРИАЛА и МЕТОДИКА

В Таганрогском заливе пробы собраны на 17 станциях в июне и июле 1950 г., в июле 1951 г. и в апреле и июле 1952 г., причем на некоторых станциях определения проводили от 2 до 5 раз.

В Азовском море исследование грунтовых растворов проведено на 36 станциях в апреле 1951 и 1952 гг. и в июле 1951—1953 гг. (см. рис. 1).

За все годы выделение грунтового раствора сделано 82 раза. На некоторых станциях получилось до 5 серий определений в разные сезоны, что позволяет проследить динамику грунтовых растворов по всей площади моря.

Грунтовый раствор извлекался на борту судна в большинстве случаев из верхнего более жидкого слоя грунта, толщина которого колебалась от 0,5 до 2 см, и из нижних (5—8 см) слоев дночерпательной пробы. Оба слоя помещали в разные банки с притертыми пробками.

Если удавалось получить пробу грунта трубкой Экмана, то из нее брали в отдельную банку более глубокие слои (40—50 см).

Грунтовый раствор отсасывался насосом Комовского через предварительно промытый обеззоленный плотный фильтр, помещенный на широкую воронку Бюхнера, вставленную в склянку Бунзена. Иногда первые порции грунтового раствора бывали мутными; их или отбрасывали, или снова пропускали через ту же воронку. Обычно сам грунт является прекрасным фильтром, поэтому раствор получается совершенно прозрачным. Если в растворе было много закисного железа, то через неко-

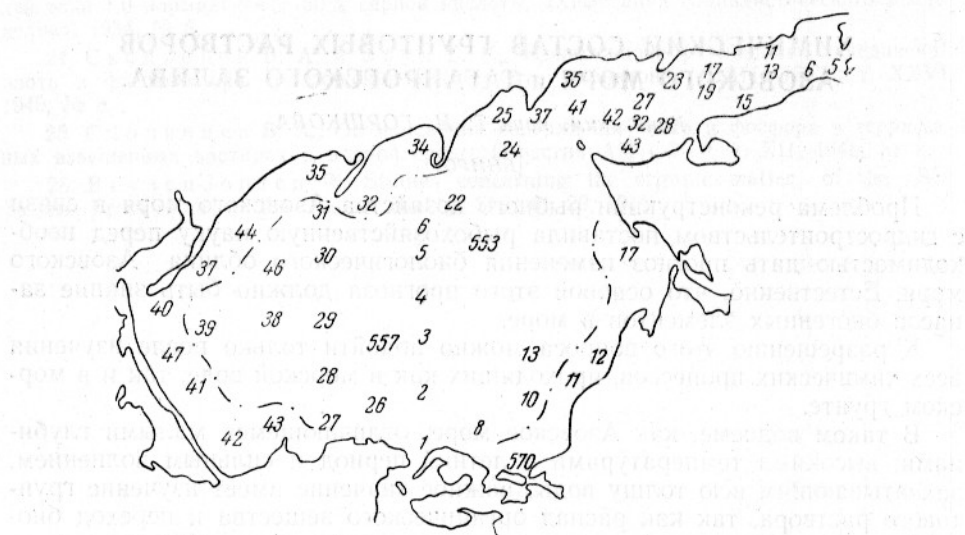


Рис. 1. Схема станций, на которых проводились исследования грунтовых растворов Азовского моря и Таганрогского залива. Цифры обозначают номера станций общие для всех районов; пунктирная линия — граница, отделяющая прибрежные районы от центрального.

торое время оно окислялось и прозрачный раствор мутнел, а на дне пробирки собирался желтый осадок гидрата окиси железа.

В полученном грунтовом растворе pH , Si , P , NO_2 и NH_3 определяли на борту судна, а Cl , щелочность и окисляемость в лаборатории в Керчи или Таганроге. Для определения NO_3 пробу фиксировали сулемой. Величину pH определяли колориметрически с индикатором тимолблау, если $\text{pH} > 8,2$, и крезолротом, если $\text{pH} < 8,2$. При вычислении вводили поправку на соленость по таблицам С. В. Бруевича и Б. А. Скопинцева [1].

Колориметрические исследования грунтового раствора производились в цилиндрах объемом 10 мл.

Фосфаты определяли по Дениже-Аткинсу без введения солевых поправок в 2—5 мл грунтового раствора.

Кремний определяли в 2—5 мл по Диэнеру-Вандельбульку без введения солевых поправок. При этом 26,8 мг пикриновой кислоты по своей окраске принимали эквивалентными 25 мг элементарного кремния.

NH_3 определяли в 1 мл по Ваттенбергу.

NO_2 — методом Грисса—Илловская. Хлор определяли в 1 мл по методу Кнудсена.

Щелочность — в 5 мл прямым титрованием $\frac{1}{100} N$ соляной кислотой по смешанному индикатору метилрот плюс метиленблау с продувкой воздухом.

Химический состав грунтовых растворов верхнего слоя осадков Таганрогского залива

Район	Номер станции	Год	Месяц	Грунтовый раствор								Придонная вода					
				разность Cl^{100} грунтового раствора и придонной воды	Si в мг/л	P в мг/л	NH_3 в мг N/л	NO_2 в мг N/л	pH	щелочность в мг экв/л	окисляемость в $\text{мг O}_2/\text{л}$	Si в мг/л	P в мг/л	NH_3 в мг N/л	pH	щелочность в мг экв/л	окисляемость в $\text{мг O}_2/\text{л}$
Восточный	5	1950	Июнь	+0,16	7,4	0,5	—	12	—	5,9	11,9	1,4	110	118	8,29	2,35	3,9
	6	1950	Июль	+0,29	1,8	0,3	—	3,2	8,19	4,1	2,9	1,5	31	180	8,75	—	—
	11	1950	"	+0,27	3,8	0,3	—	2,7	8,01	6,7	2,9	—	195	180	8,67	—	—
	12	1950	"	+0,01	3,2	0,3	—	3,0	7,90	10,1	2,9	2,0	—	—	8,50	—	—
	13	1952	Апрель	+0,44	5,9	0,05	3,6	—	7,85	—	—	0,8	13	65	8,6	—	3,8
		1952	Июль	-0,31	10	0,25	5,4	—	7,87	4,40	—	1,9	62	660	8,5	—	2,4
Средний	15	1950	Июнь	+0,63	6,9	0,25	—	5	7,91	5,72	—	0,7	22	50	8,7	3,16	2,6
	17	1950	"	-0,42	2,4	0,30	—	3	7,99	6,9	12,4	0,7	18	50	8,45	3,23	2,3
	17	1951	Июль	+0,34	6,5	1,1	—	0	—	—	—	1,0	43	—	8,60	2,75	2,2
	19	1950	"	—	3,8	0,47	—	2	7,09	8,5	12,7	—	14	—	8,8	—	—
	23	1950	Июнь	-0,90	7,4	0,37	—	1	7,97	7,47	—	0,75	20	70	8,6	3,37	3,5
	23	1950	Июль	—	7,3	0,51	—	2	7,99	—	4,6	0,88	10,5	—	8,8	—	—
	23	1951	"	+0,19	—	0,5	—	—	7,92	7,90	—	1,0	22	—	8,4	2,69	2,1
	23	1952	Апрель	+0,55	5,0	0,02	3,6	—	7,67	—	—	0,55	15	52	8,6	—	—
	23	1952	Июль	-0,17	11	0,38	8,5	0	8,05	6,72	—	1,6	28	—	8,6	—	—
Западный	27	1951	Июль	+0,15	3,5	0,1	—	0	7,90	5,38	19,7	1,2	10	—	8,28	—	2,42
	28	1950	"	-0,77	6,8	0,6	—	—	—	7,5	4,6	1,4	10	130	8,7	3,4	—
	32	1950	Июнь	-0,15	5,5	0,7	—	—	—	13,6	—	0,7	20	42	8,6	3,4	—
	35	1950	Июль	+0,44	—	0,75	—	2	—	13,3	4,6	0,8	26	—	8,8	—	—
	35	1951	"	+0,37	7,0	1,1	—	0	7,97	14,6	25,4	1,7	12	—	8,3	2,59	3,5
	35	1952	Апрель	+0,17	7,0	0,06	4	0	7,72	—	—	0,39	10	—	8,6	—	—
	37	1950	Июнь	-0,23	5,8	—	—	3	—	15,3	—	0,25	18	50	8,16	3,4	—
	41	1951	Июль	+0,06	—	0,62	—	—	7,97	—	13,3	1,1	12	—	8,18	2,6	—
	41	1952	"	-0,02	15,0	0,65	2,7	—	7,95	13,2	—	1,3	20	50	8,5	—	2,3
	42	1950	"	-0,84	—	0,75	—	—	—	13,7	4,6	0,7	10	150	8,7	—	—
	43	1951	"	-0,78	—	0,893	—	—	8,03	—	8,9	1,1	15	—	—	2,74	2,7

Окисляемость (в нейтральной среде) — в 5 мл с доведением дистиллированной водой до 20 мл и прибавлением 4 мл $\frac{1}{100}$ N KMnO_4 .

Определение NO_3 производилось дефинилиновым методом в модификации А. В. Трофимова.

Бюксы с влажным грунтом, взвешенные на судне, досушивали при 105° до постоянного веса в лаборатории в Таганроге или Керчи, после чего вычисляли процент натуральной влажности.

СОДЕРЖАНИЕ БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ГРУНТОВОМ РАСТВОРЕ ТАГАНРОГСКОГО ЗАЛИВА

Так как Таганрогский залив несколько отличается от Азовского моря по составу воды и грунта, что имеет влияние и на химию грунтового раствора, то мы решили отдельно разобрать данные по грунтовому раствору Таганрогского залива и Азовского моря и провести между ними сравнение.

Результаты исследований по Таганрогскому заливу указаны в табл. 1, где приведены номера станций, общие для всех лет. Наибольшее количество определений сделано по разрезу устье Дона — Азовское море, причем на 13-й станции определение проведено в 2 рейса, на 23-й — в 5 рейсов и на 35-й станции — в 3 рейса.

Средние величины приведены в табл. 2.

Таблица 2

Средний химический состав грунтовых растворов Таганрогского залива в 1950—1952 гг.

Район	Месяц	pH	Si в мг/л	P в мг/л	NH_3 в мг N/л	Щелочность в мг-экв/л	Окисляемость в мг O_2 /л
Восточный	Апрель	7,85	5,9	0,05	3,6	—	—
	Июль	7,99	10	0,03	5,4	6,2	5,1
Средний	Апрель	7,67	5	0,02	3,6	—	—
	Июль	7,84	11	0,48	8,5	7,20	9,9
Западный	Апрель	7,72	7	0,06	4,0	—	—
	Июль	7,96	7	0,68	—	12,07	11,6
Среднее по всему заливу	Апрель	7,74	5,96	0,04	3,73	—	—
	Июль	7,93	9,3	0,49	6,95	8,49	8,8
Среднее из средних	Апрель и июль	7,83	7,63	0,26	5,34	—	—

Чтобы иметь представление о том, как меняется состав грунтового раствора при изменении состава придонной воды, нами построено три графика (рис. 2, 3, 4).

Из рис. 2 и 3 видно, что кривая хлорности грунтового раствора верхнего слоя осадков так же, как придонной воды, постепенно поднимается по направлению от кутовой части залива к Азовскому морю. Изменение солености придонной воды и грунтового раствора идет в одном направлении. Так, например, большой паводок в 1951 г. дает сильное опреснение как придонной воды, так и грунтового раствора. Кривые апреля и июля 1952 г. как придонной воды, так и грунтового раствора перекрещиваются. В апреле на ст. 13 хлорность меньше, чем в июле. На ст. 35, наоборот, в апреле в придонной воде хлорность больше, чем

Рис. 2. Изменения хлорности придонной воды Таганрогского залива в 1950—1952 гг.:

1—июнь—июль 1950 г.; 2—июль 1951 г.; 3—апрель 1952 г.; 4—июль 1952 г.

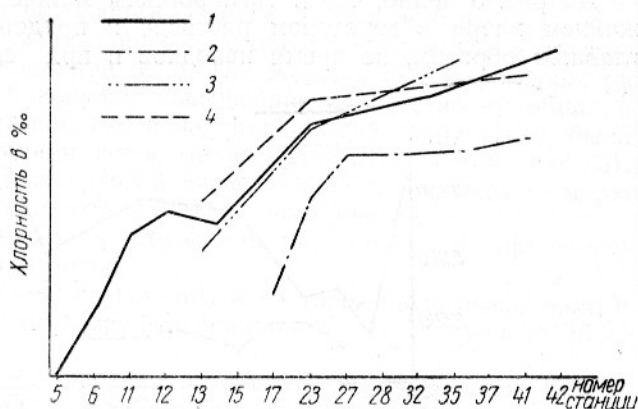


Рис. 3. Изменение хлорности грунтового раствора верхнего слоя осадков Таганрогского залива в 1950—1952 гг.:

1—июнь—июль 1950 г.; 2—июль 1951 г.; 3—апрель 1952 г.; 4—июль 1952 г.

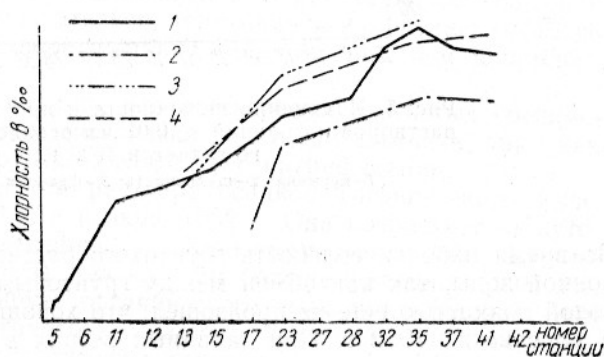
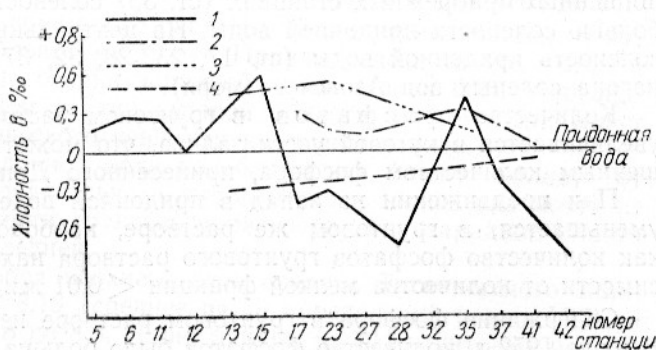


Рис. 4. Разность между хлорностью грунтового раствора и придонной воды Таганрогского залива в 1950—1952 гг.:

1—июнь—июль 1950 г.; 2—июль 1952 г.; 3—апрель 1952 г.; 4—июль 1952 г.



в июле на 0,12, а в грунтовом растворе на 0,35‰ Cl. Такое явление объясняется продвижением паводочных вод от Дона к Азовскому морю, в силу чего происходит снижение солености и грунтового раствора. На основании полученных данных можно сказать, что за три месяца грунтовой раствор изменяется на $\frac{1}{20}$ своего солевого состава.

На рис. 3 видно, что в Таганрогском заливе разность между содержанием хлора в грунтовом растворе и придонной воде проявляется, главным образом, во время паводков и при стонно-нагонных ветрах.

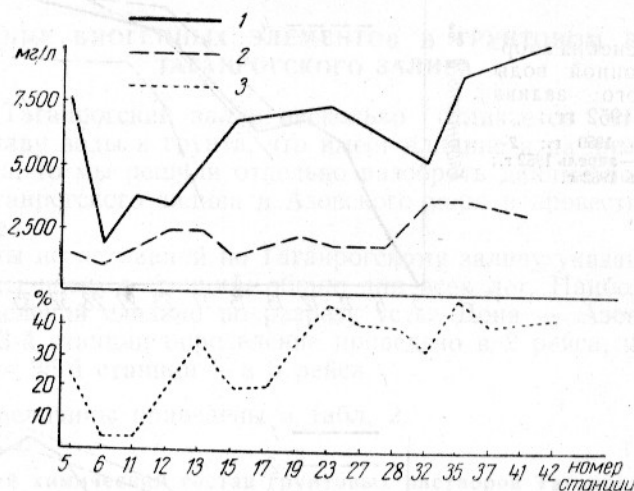


Рис. 5. Изменение щелочности и кремния грунтовых растворов и фракций $< 0,01$ мм осадков Таганрогского залива в 1950 г.:

1 — кремний; 2 — щелочность; 3 — фракция $< 0,01$ мм.

Во время паводка соленость грунтового раствора выше солености придонной воды, так как обмен между грунтовым раствором и придонной водой полностью еще не произошел, что хорошо видно из данных 1951 г. и апрельских 1952 г. При западных ветрах в Таганрогский залив из Азовского моря нагоняется вода большей солености, поэтому придонная вода становится более соленой, чем грунтовый раствор.

В 1950 г. в кутовой части залива (ст. 5, 6, 11, 12, 13 и 15) и на защищенных прибрежных станциях (ст. 35) соленость грунтового раствора больше солености придонной воды. На центральных станциях, наоборот, соленость придонной воды (ст. 17, 23, 28, 32, 37 и 42) выше (за счет нагона соленых вод Азовского моря).

Количество фосфатов в грунтовом растворе и придонной воде увеличивается в кутовой части залива, что может быть связано с повышенным количеством фосфора, принесенного Доном (см. табл. 1).

При продвижении на запад в придонной воде количество фосфора уменьшается, в грунтовом же растворе, наоборот, увеличивается, так как количество фосфатов грунтового раствора находится в прямой зависимости от количества мелкой фракции $< 0,01$ мм (рис. 5).

Содержание фосфора в грунтовом растворе изменяется по сезонам. В июле 1952 г. количество фосфатов было больше, чем в апреле того же года, в 5—40 раз. В придонной воде в это же время содержание фосфатов также увеличилось, но не больше, чем в 5 раз.

Можно думать, что явление это связано с развитием фитопланктона. В апреле не происходит еще массового отмирания фитопланктона и в грунтовом растворе имеется незначительное количество фосфатов. В июле в течение трехлетних наблюдений отмечалось повышенное содер-

жение фосфатов, так как в это время происходит отмирание и распад фитопланктона. В годы высокого паводка содержание фосфора в грун-товом растворе наибольшее, что, по всей вероятности, связано с более бурным развитием фитопланктона.

Кремний в грунтовом растворе верхнего слоя грунта и в придон-ной воде также меняется по сезонам. В июле 1952 г. наблюдалось уве-личение кремния почти в 2 раза по сравнению с апрелем как в грунто-вом растворе, так и в придонной воде. Так же, как и для фосфора, в кутовой части залива наблюдается повышенное количество кремния в придонной воде и в грунтовом растворе, что, по всей вероятности, было связано с богатством кремнием воды, принесенной Доном (см. рис. 5).

По мере продвижения от кутовой части залива к Азовскому морю содержание кремния в грунтовом растворе повышается.

Содержание нитратов в грунтовом растворе и в придонной воде равнялось почти всюду нулю.

Количество нитритов в грунтовом растворе было очень мало и колебалось от нуля до 12 мг N/м³, а в придонной воде от нуля до 25 мг N/м³.

Аммиачный азот определяли только в апреле и июле 1952 г. Количество аммиака увеличивалось так же, как и фосфора и кремния, от апреля к июлю; в апреле количество NH₃ колебалось от 3,6 до 4,0 мг N/л, а в июле — от 5,4 до 8,5 мг N/л.

В придонной воде в апреле аммиачный азот составлял 52—65, а в июле 250—660 мг N/м³; следовательно, тенденция к изменению осталась та же, но в грунтовом растворе аммиака было больше, чем в придон-ной воде, раз в 5—6.

Таким образом, можно сказать, что регенерация азотистых соедине-ний в грунтовом растворе доходит только до стадии аммиака, так как восстановительная среда грунта препятствует нитрификации.

Щелочность грунтового раствора осадков Таганрогского зали-ва определяли в июне 1950 г. и в июле 1952 г. Она возрастает от куто-вой части залива по направлению к Азовскому морю от 4,1 до 15,7 мг-экв/л (табл. 1 и рис. 5), так как чем больше фракции <0,01 мм, тем осадок больше адсорбирует органического вещества, которое при своем распаде обогащает грунтовый раствор угольной кислотой, об-условливающей величину щелочности в грунтовом растворе [5, 6].

Щелочность в придонном слое воды колеблется всего лишь от 2,36 до 3,41. Следовательно, в кутовой части залива она почти равна щелочно-сти грунтового раствора, а в западной части залива в 5 раз меньше ее.

Окисляемость грунтового раствора также увеличивается от ку-товой части залива к Азовскому морю. Причина здесь та же, что и для щелочности: илистые осадки западной части залива богаче органи-ческим веществом [7], чем осадки кутовой области, поэтому они могут больше отдавать органического вещества из грунта в воду.

Окисляемость в придонной воде колеблется по всему заливу от 2,71 до 3,9 мг O₂/л, следовательно, в кутовой части залива она почти не отличается от окисляемости грунтового раствора, а в западной части раза в 2—3 меньше последней.

pH грунтового раствора верхнего слоя осадков Таганрогского зали-ва колебался от 7,67 до 8,19 (среднее из 19 определений равно 7,92), а в придонной воде ст 8,18 до 8,8. Наши данные по pH грунтовых раство-ров мы должны считать несколько завышенными, так как определение проводили в отжатом грунтовом растворе, а не непосредственно в грунте, но все же они показывают преобладание незначительных колебаний pH как в грунтовом растворе, так и в придонной воде. Причина здесь кроется в том, что во время всех наших работ в Таганрогском заливе была ветреная погода, которая обусловила хорошее перемешивание всех слоев воды и насыщение их кислородом.

ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА ГРУНТОВЫХ РАСТВОРОВ ТАГАНРОГСКОГО ЗАЛИВА ПО ВЕРТИКАЛИ

Наши данные по динамике грунтовых растворов Таганрогского залива по вертикали очень малочисленны (табл. 3), но и по ним видно, что наблюдается небольшое осолонение верхних слоев по сравнению с нижними, что может говорить о постепенном осолонении Таганрогского залива.

Количество Si, P, NH₃ и щелочность в нижних слоях увеличивается. Увеличение щелочности в нижних слоях обуславливает и увеличение pH грунтового раствора. Все эти данные говорят о том, что захороненное в грунте органическое вещество постепенно разлагается и продукты его распада накапливаются в грунтовом растворе нижних слоев осадков. Такому накоплению биогенных элементов в нижних слоях также способствует и меньшая пористость осадков, о которой можно судить по величине влажности. Последняя, как видно из табл. 3, с глубиной уменьшается.

Таблица 3

Изменение состава грунтового раствора Таганрогского залива по вертикали

Номер станции	Слой	Год	Месяц	$\Delta \text{‰}^*$	Si в мг/м ³	P в мг/м ³	pH	NH ₃ в мг N/м ³	Щелочность в мг-экв/л	Окисляемость в мг O ₂ /л	Процент натуральной влажности
12	Верхний	1950	VII		3287	330	7,90	—	10,1	2,9	67,63
11	Нижний	1950	VII	-0,07	7000	550	8,01	—	11,7	6,2	56,33
13	Верхний	1952	IV		5909	50	7,85	3600	—	—	—
13	Нижний	1952	IV	-0,02	6500	60	7,89	3600	—	—	—
13	Верхний	1952	VII		10000	250	7,8	5400	4,40	—	70
13	40—47 см	1952	VII	—	15000	463	8,17	—	—	—	40
23	Верхний	1952	IV		5000	20	7,67	3600	—	—	69
23	Нижний	1952	IV	-0,10	7558	100	7,85	—	—	—	58
35	Верхний	1952	IV		7000	60	7,72	4040	—	—	68
35	Нижний	1952	IV	-1,33	9200	—	7,76	5300	—	—	61
37	Верхний	1950	VI	—	—	—	—	—	—	—	67,06
37	80—83 см	1950	VI	—	—	—	—	—	—	—	49,45

* $\Delta \text{‰}$ означает разность хлорности грунтового раствора нижнего и верхнего слоя осадков.

СОДЕРЖАНИЕ БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ГРУНТОВОМ РАСТВОРЕ АЗОВСКОГО МОРЯ

Грунтовые растворы осадков Азовского моря были собраны в апреле и июле 1951 и 1952 гг. и в июле 1953 г. на 36 станциях в количестве 82 проб. Наибольшее количество исследований проведено в центральной и западной части моря. В восточной части моря пробы были взяты только на илистых грунтах. Ракушечные грунты этого района не позволяли получить пробу в количестве, необходимом для анализа.

Методика исследования грунтового раствора была такая же, как и для Таганрогского залива. Исключение составляло качественное определение сероводорода, проведенное в апреле 1952 г. для выяснения горизонтального и вертикального распределения H₂S в грунте.

Определение проводили путем получения пятна на бумажке, смоченной уксуснокислым свинцом.

Сначала наблюдение вели без прибавления HCl , а затем прибавляли 10% HCl . При этом было замечено, что верхний слой осадков без прибавления HCl не выделяет свободного сероводорода, за исключением тех станций, где имелся очень тонкий окисленный слой. Если же прибавляли HCl , слабое пятно на бумажке получалось для большинства станций.

В нижнем слое картина получилась совсем иная. Темное пятно без HCl получалось почти на всех станциях, причем слабые пятна получались в прикубанском районе и в береговой зоне северо-западной и восточной части моря, где грунты более грубозернистые, с большим содержанием ракушки. При внесении HCl на бумажке получалось всюду яркое коричневое пятно.

Данные, полученные нами по грунтовому раствору верхнего слоя осадков Азовского моря, приведены в табл. 4, средние данные — в табл. 5, причем в центральный район объединены все станции, входящие в 1, 2 и 3 районы табл. 4. Чтобы проследить зависимость между соленостью придонной воды и грунтовым раствором, указана разность между содержанием хлора в грунтовом растворе и в придонной воде.

В Азовском море отмечается общая тенденция уменьшения солености в грунтовом растворе по сравнению с придонной водой, поэтому разность отмечается знаком минус. В апреле 1951 г. в центральной части моря отрицательная разность колебалась от 0,01 до 0,25‰.

В западной части моря разность была положительная и хлорность грунтового раствора была выше хлорности придонной воды на 0,03—0,5‰, так как во время этого рейса происходило таяние льда в районе о. Бирючего (ст. 40) (рис. 6 и 7).

По мере продвижения на восток от о. Бирючего наблюдалось довольно однообразное распределение солености до ст. 1, где соленость сильно повысилась, так как в этот район проникали черноморские воды.

В районе Кубани наблюдалось снижение солености в силу влияния пресных вод р. Кубани.

При сравнении кривых 1953 г. с кривыми других лет видно, что первые располагаются выше кривых предыдущих лет. Следовательно, и в Азовском море так же, как и в Таганрогском заливе, грунтовый раствор меняет свой состав под влиянием перемешивания с придонной водой. Так как осадки Азовского моря в большинстве случаев очень мягкие, то обмен вод происходит замедленными темпами, что мы и наблюдали в апреле 1951 г. Опреснение придонной воды за счет тающих льдов, хотя и повлияло на грунтовый раствор, но соленость его остается все же выше, чем в придонной воде.

pH придонной воды может резко меняться в зависимости от ветрового режима моря и от цветения фитопланктона (см. табл. 4). В апреле 1951 г. наибольшие величины pH (от 8,5 до 8,79) были в западной части моря, где в связи с плавающими льдами, по наблюдениям А. Н. Новожиловой, происходило большое цветение диатомовых.

Вторым важным фактором, влияющим на pH придонной воды, является деятельность ветра, обуславливающая газовый режим придонного слоя. Во время июльского рейса 1952 г. в восточной и южной части моря преобладала ветреная погода, в западной части моря, на ст. 44, наблюдался штиль. В связи с этим на этой станции у дна было очень мало кислорода и pH придонной воды составлял 8,18, в то время как в остальной части моря pH колебался от 8,38 до 8,60.

Только в июле 1952 г. на ст. 44 pH грунтовых растворов составлял 7,37. Во все остальные годы pH грунтового раствора менялся всего лишь в пределах 7,56—8,05, среднее за пять сезонов — 7,80. Следовательно, при ветреной погоде, когда окисляется верхний слой осадков, pH грунтового раствора колеблется в узких пределах и имеет сравнительно вы-

Таблица 4

Химический состав грунтового раствора верхнего слоя осадков Азовского моря в 1951—1953 гг.

Номер стан- ции, общий для всех лет	Год	Месяц	Грунтовый раствор							Придонная вода					
			разность С ¹⁰ / ₁₀₀ грун- тового раствора и придонной воды	Si в мг/л	Р в мг/л		NH ₃ в мг N/л	рН	щелоч- ность в мг-экв/л	Si в мг/л	Р в мг/м ³	NH ₃ в мг N/м ³	рН	щелоч- ность в мг-экв/л	окисляе- мость в мг O ₂ /л
					минераль- ный	органичес- кий									
Центральный район, разрез Керчь-Осипенко															
1	1951	Апрель	+1,08	22	1,5	—	—	7,84	15,9	0,6	0	8,6	8,48	2,86	0,48
1	1952	"	+0,66	4,6	0,1	0,07	6,2	7,66	—	0,2	10	55	8,38	—	—
1	1953	Июль	-0,21	10	0,07	—	12	7,75	—	0,7	11	73	8,66	—	—
2	1952	Апрель	+0,3	6,2	следы	0,04	6,2	—	—	0,2	8	—	8,35	—	—
2	1952	Июль	+0,23	10	0,2	—	4,1	—	6,5	0,5	14	—	8,38	—	—
3	1951	Апрель	-0,14	15	0,62	—	—	7,95	—	0,5	0	270	8,70	2,82	1,68
3	1951	Июль	-0,35	4,2	0,66	—	—	8,05	5,08	0,7	2	—	—	2,82	—
3	1952	Апрель	-0,07	4,6	следы	0,2	6,0	7,76	—	—	—	—	—	—	—
3	1953	Июль	-0,16	19	0,2	—	—	7,85	—	0,9	5	70	8,38	—	1,72
4	1951	Апрель	-0,11	17	1,0	—	12,0	—	10,1	0,5	0	—	8,40	2,84	2,43
4	1951	Июль	-0,01	4,2	1,1	—	—	8,08	11,0	1,2	12	600	8,43	2,78	3,14
4	1952	Апрель	-0,21	5,0	следы	0,077	19,0	7,86	—	—	—	—	—	—	—
4	1952	Июль	-0,03	10	0,235	0,2	4,5	7,82	4,56	0,5	7	360	8,50	—	3,00
4	1953	"	-0,21	14	0,12	—	10	7,75	—	0,75	2,5	—	8,40	—	—
5	1951	Апрель	-0,06	12,5	—	—	—	7,76	8,46	0,81	0	—	—	—	—
5	1953	Июль	-0,12	10	0,1	0,1	8,0	7,85	—	0,75	4	—	8,38	—	—
6	1951	Апрель	-0,01	13,8	0,23	—	—	7,95	10,2	0,42	0	—	8,70	2,84	2,13
6	1952	Июль	-0,05	7,5	0,10	—	2,5	—	4,2	0,55	11	250	8,50	—	2,30
6	1953	"	-0,10	10	0,10	0,3	7,5	7,55	—	0,98	4	100	8,60	—	—
Юго-восточный глубоководный район															
8	1951	Июль	-0,94	5	0,37	—	—	8,15	7,66	1,0	20	—	8,29	—	2,54
8	1952	"	+0,67	—	—	4,1	18	7,86	14,8	0,90	8	200	8,50	—	2,30
10	1952	Апрель	—	5,7	—	—	2,1	7,76	—	0,22	10	—	8,48	—	—
10	1952	Июль	-0,03	10	0,2	—	3,6	7,56	5,5	0,9	3	126	—	—	—
10	1953	"	-0,33	10	0,55	—	—	7,95	—	0,7	2	—	8,38	—	—
13	1951	"	-0,08	5	0,4	—	—	7,95	7,3	0,66	12	540	8,18	2,78	2,54
13	1952	Апрель	0	6,7	0,005	0	6,2	7,76	—	0,30	9	48	8,45	—	2,07
13	1953	Июль	-0,03	13,0	следы	—	4,6	7,85	—	0,70	1	—	8,38	—	—

Номер стан- ции, общий для всех лет	Год	Месяц	Грунтовый раствор							Придонная вода					
			разность Cl ¹⁰⁰ _{от грун- тового раствора и придонной воды}	Si в мг/л	Р в мг/л		NH ₃ в мг N/л	рН	щелоч- ность мг-экв/л	Si в мг/л	Р в мг/м ³	NH ₃ в мг N/м ³	рН	щелоч- ность в мг-экв/л	окисляе- мость в мг O ₂ /л
					минераль- ный	органичес- кий									
Северо-восточный район															
553*	1953	Июль	-0,42	10,0	следы	—	4,2	7,75	—	0,8	3	—	8,38	—	—
22	1951	"	-0,10	16,6	0,5	0,460	12,0	7,94	10,1	0,9	15	—	8,17	2,78	2,24
22	1952	Апрель	-0,14	4,0	следы	0	5,3	7,76	—	0,16	7	—	8,25	—	—
24	1952	Июль	+0,1	5,0	1,31	—	—	8,05	7,66	1	6	480	8,26	2,75	2,54
24	1952	Апрель	+0,66	6,6	—	—	6,2	7,76	—	0,4	12	30	8,38	—	2,24
25	1951	Июль	+0,32	4,0	0,5	—	—	7,88	16,74	1,0	7	—	8,27	2,65	—
Западный глубоководный район															
26	1952	Июль	-0,34	—	—	—	6,0	7,86	—	0,34	2	—	8,50	—	—
26	1952	"	-0,07	10,0	0,13	—	5,7	7,85	—	—	7,5	—	8,68	—	—
557*	1953	"	-0,09	10	0,10	1,3	5,0	7,85	—	—	—	—	—	—	—
27	1951	Апрель	-0,05	6,6	0,04	—	—	7,76	7,10	0,62	0	—	8,40	3,19	—
27	1952	"	+0,14	5,0	0,06	—	4,0	7,86	—	0,33	6	—	8,29	—	—
28	1951	"	-0,25	14,2	0,4	—	—	8,05	10,98	0,75	0	—	8,40	—	—
28	1952	"	-0,01	5,0	следы	0,006	5,5	7,77	—	0,30	5	58	8,38	—	—
28	1952	Июль	-0,03	23	0,8	—	2,4	7,76	8,10	0,35	10	180	8,50	—	2,65
28	1953	"	-0,37	7,5	следы	—	3,5	7,85	—	0,20	10	55	8,38	—	—
29	1951	Апрель	-0,10	11	0,02	—	—	7,76	8,14	0,57	0	100	8,40	—	—
29	1952	"	-0,04	5	следы	0,13	4,0	7,82	—	0,30	7	—	8,38	—	—
29	1952	Июль	-0,27	7	0,66	—	4,0	7,86	9,68	0,32	2	—	8,40	—	—
30	1951	Апрель	-0,16	19	0,89	—	—	7,95	10,46	0,69	следы	100	8,60	2,75	—
31	1952	"	—	5	следы	0,18	3,2	7,56	—	0,25	10	65	8,40	—	2,28
31	1952	Июль	-0,01	15	0,2	—	9,3	—	6,32	0,50	10	—	8,50	—	—
38	1951	Апрель	+0,15	8,3	—	—	—	7,76	7,24	0,93	5	—	8,30	2,70	2,13
38	1953	Июль	-0,11	17,0	0,06	—	3,3	7,25	—	1,0	9	—	8,45	—	—
39	1951	Апрель	+0,23	7,5	0	—	—	—	7,14	1,1	0	—	8,50	2,56	—
39	1952	"	-0,12	5,0	следы	0,12	6,2	7,66	—	0,37	27	70	8,30	—	2,27
Западный прибрежный район															
32	1951	Апрель	-0,06	5,8	0,08	—	—	7,95	—	0,52	0	118	8,60	2,75	2,48
33	1952	Июль	—	—	—	—	—	—	—	1,0	8	150	8,40	—	—
34	1952	Апрель	-0,01	4,0	следы	0,2	2,93	7,86	—	0,37	10	—	8,38	—	—
34	1952	Июль	+0,08	5,5	0,23	—	4,20	7,95	4,24	1,0	12	—	8,50	—	—

Номер станции, общий для всех лет	Год	Месяц	Грунтовый раствор							Придонная вода						
			разность Cl % _{грун-} тового раствора и придонной воды	Si в мг/л	P в мг/л		NH ₂ в мг N/л	pH	щелоч- ность в мг-экв/л	Si в мг/л	P в мг/м ³	NH ₃ в мг N/м ³	pH	щелоч- ность в мг-экв/л	окисляе- мость в мг O ₂ /л	
					минераль- ный	органичес- кий										
Западный прибрежный район																
34	1953	Июль	-0,02	10	0,036	0,36	7,5	7,86	—	0,42	3	—	—	—	—	—
35	1952	"	-0,05	15	0,6	—	1,4	7,86	5,2	0,39	1	395	8,50	—	2,3	—
44	1952	"	-0,05	18	1,0	—	2,7	7,37	4,6	0,50	20	—	8,18	—	2,65	—
37	1951	Апрель	+0,50	4,7	следы	—	—	7,76	6,1	0,8	следы	54	8,79	—	—	—
37	1952	"	-0,31	5,0	следы	—	6,2	—	—	0,26	7	100	8,40	—	—	—
37	1953	Июль	-0,23	16,0	следы	0,33	6,0	7,75	—	0,90	4	100	8,50	—	3,24	—
40	1951	Апрель	-0,05	3,4	следы	—	—	7,99	6,46	0,73	следы	—	8,62	2,30	3,33	—
40	1953	Июль	-0,07	6,5	0,1	—	4,2	7,85	—	0,81	3	—	8,40	—	—	—
41	1951	Апрель	+0,30	6,9	следы	—	—	7,99	—	0,80	следы	—	8,40	2,93	1,90	—
41	1952	Июль	-0,01	—	0,57	—	3,6	7,77	6,33	0,40	3	200	8,50	—	2,65	—
42	1951	Апрель	-0,05	6,4	следы	—	—	—	7,06	0,545	следы	—	8,60	—	—	—
42	1952	"	-0,01	6,6	следы	—	3,6	7,56	—	0,31	12	—	8,29	—	2,04	—
42	1952	Июль	-0,08	—	0,74	—	3,4	7,86	7,12	0,5	3	—	8,38	—	—	—
43	1951	Апрель	+0,03	7,1	следы	—	—	—	7,60	0,55	следы	—	8,58	2,86	—	—
43	1952	"	+0,08	5,0	следы	6	3,6	7,76	—	0,30	8	65	8,29	—	2,09	—
46	1952	Июль	-0,02	16,6	0,14	—	3,5	7,86	4,94	0,40	11	—	8,60	—	—	—
46	1953	"	-0,01	18,0	следы	400	5,4	7,45	—	0,65	3	—	8,50	—	—	—
47	1952	"	-0,02	13,8	0,2	—	2,5	7,86	6,33	0,45	0	210	8,50	—	2,65	—
530*	1953	"	-0,06	10,0	0,23	—	4,6	7,75	—	0,65	25	—	8,50	—	—	—
Юго-восточный прибрежный район																
11	1951	Июль	-0,03	—	—	—	—	—	8,5	0,87	7	480	8,39	2,79	2,29	—
11	1953	"	-0,03	10	0,28	—	6,6	7,95	—	0,70	—	70	8,38	—	2,20	—
12	1951	"	-0,27	11	0,28	—	—	7,95	19,0	1,00	15	600	8,23	2,72	—	—
17	1951	"	-0,08	5,0	0,12	—	—	7,65	6,58	1,4	7	600	8,23	2,72	—	—
Район Кубани																
570*	1952	Апрель	—	6,2	следы	—	4,3	7,76	—	—	—	—	—	—	—	—
735*	1952	Июль	+0,87	8,0	следы	—	4,5	7,82	5,4	0,95	6	—	8,50	—	—	—

* Номера станций судна. Общего номера станций нет, так как эти станции с входят в число стандартных.

Таблица 5

Средний химический состав грунтовых растворов осадков Азовского моря в 1951—1953 гг.

Год	Месяц	Район	Слой	P в мг/л	Si в мг/л	NH ₃ в мг N/л	Щелочность в мг-экв/л	pH	Число проб
1951	Апрель	Прибрежный	Верхний из дночерпателя	Следы	6	—	5,76	7,81	7
	"	Центральный	То же	0,2	12,3	—	8,3	7,90	6
	Июль	Прибрежный	"	0,4	6,1	—	7,6	7,97	4
	"	Центральный	"	0,8	7,4	—	9,0	7,97	5
1952	Апрель	Прибрежный	Верхний из дночерпателя	0,01	5,1	4	—	7,72	7
	"	"	Нижний из дночерпателя	0,25	10,2	9,6	—	7,79	3
	"	Центральный	Верхний из дночерпателя	Следы	5,4	5,6	—	7,75	11
	"	"	Нижний	1,5	11,	9,6	—	7,89	3
	"	"	35—45 см	2,5	16,6	19,6	—	8,05	1
	Июль	Прибрежный	Верхний	0,3	12,4	3,9	5,2	7,77	8
	"	"	Нижний	1,1	24,2	7,4	8	7,97	8
	"	Центральный	Верхний	0,4	14,2	3,8	7,9	7,81	8
	"	"	Нижний	2,6	28,7	9,5	14,6	8,04	7
	"	"	20—57 см	4,8	33,5	18	16	8,19	7
1953	"	Прибрежный	Верхний	0,1	10,4	6,1	—	7,79	5
	"	"	Нижний	0,5	29	11,2	—	7,99	5
	"	Центральный	Верхний	0,17	12,2	6,9	—	7,71	13
	"	"	Нижний	1,0	28	11,2	—	8,0	13
1951—1953	Апрель	Прибрежный	Верхний из дночерпателя	0,005	5,5	4	5,76	7,77	14
	"	Центральный	То же	0,1	8,9	5,6	8,3	7,82	18
	"	Средние данные	"	0,05	7,2	4,8	7,03	7,79	32
1951—1953	Июль	Прибрежный	"	0,27	9,6	5	6,4	7,84	17
	"	Центральный	"	0,46	11,3	5,35	8,4	7,83	31
	"	Средние данные	"	0,37	10,45	5,17	7,4	7,83	48
1951—1953	Апрель и июль	Средние из средних	"	0,21	8,82	4,98	7,22	7,81	80

сокую величину. При штилевой погоде, когда количество кислорода у дна доходит до 0, pH грунтового раствора резко падает. Содержание фосфатов в грунтовых растворах верхнего слоя осадков в апреле резко отличалось от июля по всему морю. В апреле 1951 г. в западной части Азовского моря, а в 1952 г. по всему морю содержание фосфатов было близко к нулю. В июле 1951—1953 гг. количество фосфатов в среднем составляло: в 1951 г.—450, в 1952 г. в прибрежных районах—312, в центральных—400 мг/м^3 ; в 1953 г. в прибрежных—100, а в центральных—170 мг/м^3 .

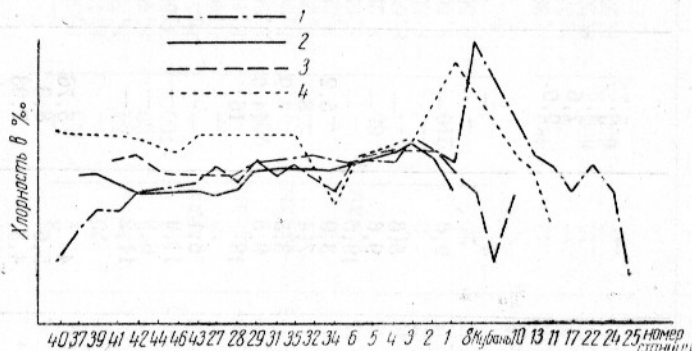


Рис. 6. Изменение хлорности придонной воды Азовского моря в 1951—1953 гг.:

1—апрель 1951 г.; 2—апрель 1952 г.; 3—июль 1952 г.; 4—июль 1953 г.

В придонной воде отсутствие фосфора обнаружено только в апреле 1951 г., когда в районе тающих льдов отмечалось пышное развитие диатомовых. В другие годы и сезоны всюду наблюдалось небольшое количество фосфатов, колеблющееся от 1 до 27 мг/м^3 . Следовательно, как в

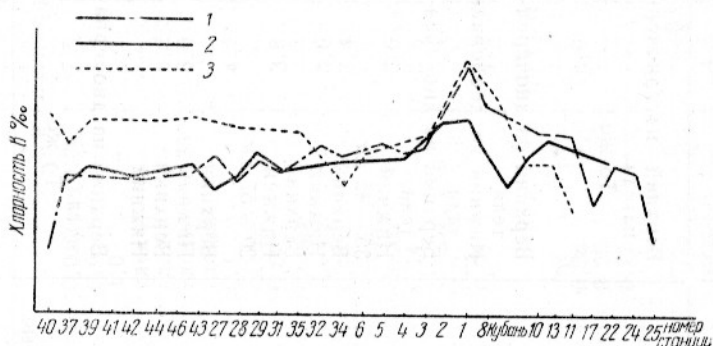


Рис. 7. Изменение хлорности грунтового раствора верхнего слоя осадков Азовского моря в 1951—1953 гг.:

1—1951 г. 2—апрель 1952 г.; 3—июль 1953 г.

Таганрогском заливе, так и в Азовском море количество фосфора в грунтовом растворе в разные сезоны и годы резко меняется, причем увеличение фосфора в грунтовом растворе происходит, главным образом, за счет распада фитопланктона.

Помимо минерального фосфора, определяли органический фосфор в грунтовом растворе верхнего слоя осадков. Для определения брали 5 мл грунтового раствора, выпаривали в колбе Кьельдаля на 20 мл и в ней же органическое вещество сжигали крепкой серной кислотой.

В апреле 1951 г. в грунтовом растворе количество органического

фосфора колебалось от 6 до 200 мг/м³, в июле 1953 г. — от 300 до 400 мг/м³, что вполне согласуется с наличием отмирающего фитопланктона; в июле количество разложившегося отмершего фитопланктона больше, чем в апреле, а потому и в грунтовом растворе органического фосфора больше в июле, чем в апреле (табл. 4).

Кремний в грунтовом растворе верхнего слоя осадков дает очень устойчивые показатели. Содержание кремния в грунтовом растворе наименьшим было в апреле 1952 г. (5,3 мг/л). В апреле 1951 г. среднее содержание кремния равнялось 10,75 мг/л, в июле 1952 г. — 11,1 мг/л, в июле 1953 г. — 11,7 мг/л. В прибрежных участках моря заметно уменьшение кремния, а в центральной части Азовского моря — увеличение, что, в первую очередь, связано с механическим составом осадков (табл. 5).

Из производных азота определяли азот аммиачный, нитритный и нитратный. Количество нитритов в придонном слое воды за все время было очень незначительным и колебалось от 0 до 4,7 мг N/м³, а в грунтовом растворе верхнего слоя осадков количество нитритов колебалось от 0 до 20 мг N/м³.

Нитраты в 1952 и 1953 гг. почти во всех пробах отсутствовали и только на нескольких станциях их содержание повышалось до 12 мг N/м³.

Содержание аммиака определяли в апреле и июле 1952 г. и в июле 1953 г. Придонная вода в апреле 1952 г. аммиачного азота содержала в среднем 60, в июле 1952 г. — 240, в июле 1953 г. — 90 мг/м³. Следовательно, в 1952 г. аммиачный азот в придонном слое воды увеличился от апреля к июлю почти в 4 раза.

Аммиачный азот грунтового раствора в разные годы и сезоны в среднем менялся незначительно: в апреле 1952 г. среднее количество равнялось 4,82, в июле 1952 г. — 3,86, и в июле 1953 г. — 5,77 мг/л.

Щелочность грунтового раствора в осадках Азовского моря определяли в апреле и июле 1951 г. и в июле 1952 г. За все сезоны было видно наибольшее количество в центральном районе и уменьшение в прибрежных, причем в июле 1952 г. величина щелочности была меньше, чем в 1951 г. (см. табл. 5).

Так как величина щелочности служит показателем накопления свободной углекислоты в грунтовом растворе, то можно предполагать, что в июле 1952 г. уменьшение щелочности грунтового раствора верхнего слоя произошло за счет промываемости грунтового раствора во время штормовой погоды.

В придонной воде Азовского моря в 1951 г. щелочность колебалась от 2,3 до 3,19 мг-экв/л, следовательно, величина ее меньше, чем в грунтовом растворе, в 2—4 раза.

Окисляемость грунтового раствора определяли только в апреле и июле 1951 г. Полученные данные приведены в табл. 6. В апреле определение велось в западной и центральной части Азовского моря, причем в прибрежных районах величина окисляемости колебалась от 3,91 до 8,8 мг O₂/л, средняя равна 5,7 мг O₂/л, а в центральной части от 7,8 до 16,8 мг O₂/л, что в среднем составляло 12,3 мг O₂/л. В июле 1951 г. в центральной части моря окисляемость в среднем равнялась 17,1, а в прибрежной — 13,8 мг O₂/л. В придонной воде окисляемость колебалась от 0,48 до 3,33, в среднем 2,39 мг O₂/л. Следовательно, как и для Таганрогского залива, в Азовском море наблюдается прямая зависимость между окисляемостью и механическим составом грунта и также увеличение в июле по сравнению с апрелем. Величина окисляемости грунтового раствора в среднем в 3—8 раз больше окисляемости придонной воды.

Таблица 6

Величина окисляемости (в мг O_2 /л) грунтовых растворов верхнего слоя
дночерпательной пробы Азовского моря

Время наблю- дения	Район	Номер станции	Окисляемость		
			отдельных станций	средняя для района	средняя для придонной воды моря
Апрель 1951	Прибрежный запад- ный	27	4,56	5,76	
		42	3,91		
		40	8,81		
	Центральный	3	11,42	14	
		30	13,7		
		38	16,8		
		29	20,6		
		28	7,18		
	Прибрежный вос- точный	11	11,1	13,84	
		12	13,3		
		17	13,3		
		24	17,5		
Июль 1951	Центральный	3	14,32	17,1	2,39
		4	17,51		
		22	20,7		
		13	15,9		

ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА ГРУНТОВЫХ РАСТВОРОВ АЗОВСКОГО МОРЯ ПО ВЕРТИКАЛИ

Изучение грунтовых растворов Азовского моря по вертикали проводилось, главным образом, в 1952 и 1953 гг. Большинство исследований относится к нижнему слою (5—8 см) осадков, полученных из дночерпательной пробы. Часть проб была получена трубкой длиной 50 см и часть трубкой 1,5 м. Полученные данные приведены в табл. 5 и 7.

Исследование осадков по вертикали показало, что хлорность грунтовых растворов Азовского моря постепенно падает, причем при разности слоев до 50 см соленость в нижнем слое грунта убывает примерно на 1‰. На основании этих показателей можно сказать, что за последнее столетие идет осолонение Азовского моря.

Количество кремния в грунтовом растворе с глубиной возрастает раза в 2—3, а иногда и больше. В большинстве случаев содержание кремния в грунтовом растворе верхнего слоя осадков составляет 5—10 мг Si/л; в нижнем слое количество Si колеблется от 25 до 30 мг/л. Еще более глубокие слои осадков (40—50 см) отдают кремния до 46 мг/л. Сезонные изменения в глубину очень незначительны. По всей вероятности, накопившийся кремний в нижних слоях постепенно переходит в более верхние слои и затем во всю толщу воды.

Содержание фосфора с глубиной залегания значительно возрастает, поэтому, если для грунтового раствора верхних слоев в весенний период отмечается незначительное количество фосфора, а в летний период выражается несколькими сотыми мг P/м³, то в нижних слоях фосфор составляет от 1 до 8 мг/л. Исключение составляет район р. Кубани, где в апреле 1952 г. были отмечены только следы фосфора по всей колонке, а в июле 1952 г.—следы фосфора в верхнем слое и незначительное его количество в нижних слоях (до 57 см). Такое явление

Изменение состава грунтовых растворов Азовского моря по вертикали

Номер станции	Год	Месяц	Слой в см	Разность Cl^{100} нижнего и верхнего слоев	Si в мг/л	Р в мг/м ³		рН	NH ₃ в мг N/л	Щелочность в м-экв/л	Процент натуральной влажности
						минеральный	органический				
1	1953	Июль	Верхний		10	70	—	7,75	—	—	—
1	1953	"	Нижний	-0,50	23	1333	—	7,85	8,100	—	—
2	1952	Июль	0—2		10	200	—	—	4,1	6,5	—
2	1952	"	5—8	-0,20	22	1000	—	—	27,0	14,87	—
3	1953	Июль	Верхний		19	200	—	7,85	—	—	—
3	1953	"	Нижний	-0,05	25	666	—	8,03	—	—	—
4	1952	Июль	0—3	-0,10	10	235	200	7,82	4,5	4,5	81,28
4	1952	"	3—5		25	1666	2000	8,16	10,8	11,2	—
4	1952	"	44—50	-0,29	26	5000	—	8,27	—	—	66,9
4	1953	Июль	Верхний	-0,21	14	120	—	7,75	10	—	80,53
4	1953	"	Нижний	-0,04	28	1600	—	8,04	12	—	74,78
5	1953	Июль	Верхний	-0,12	10	100	100	7,85	6	—	—
5	1953	"	Нижний	0	25	800	533	8,04	6	—	—
6	1952	Июль	Верхний		7,5	300	—	—	2,5	4,2	8,2
6	1952	"	Нижний	-0,01	34,7	8000	—	—	13,5	12,65	74,27
6	1953	Июль	Верхний		10	100	300	7,55	7,5	—	—
6	1953	"	Нижний	-0,13	25	1000	1500	8,05	12,0	—	—
570*	1952	Апрель	0—6		6,2	следы	—	7,76	4,8	—	—
570	1952	"	—18	+0,30	6,2	"	—	7,86	12,9	—	—
570	1952	"	44—52	-0,71	5,7	"	—	7,82	19,6	—	—
735*	1952	Июль	0—2	8,0	8,0	0	—	7,82	4,5	5,4	66,91
735	1952	"	18—30	+0,10	12,0	100	—	7,95	3,4	7,8	54,91
735	1952	"	40—57	-1,07	12,0	100	—	8,16	5,0	11,9	52,65

Номер станции	Год	Месяц	Слой в см	Разность $\text{Cl}^{100}_{\text{гг}}$ нижнего и верхнего слоев	Si в мг/л	Р в мг/м ³		рН	NH ₃ в мг N/л	Щелочность в мг-экв/л	Процент натуральной влажности
						минеральный	органический				
10	1952	Июль	Верхний	—	10	200	—	7,56	3,6	5,5	—
10	1952	"	10	-0,40	25	833	—	8,25	18,1	9,4	—
10	1952	"	42—57	-0,08	27,7	4165	—	7,95	24,0	17,5	—
10	1953	Июль	Верхний	—	10	550	—	7,95	—	—	80,40
10	1953	"	Нижний	-0,16	25	1333	—	8,03	12,0	—	74,75+
13	1952	Апрель	Верхний	—	6,7	50	0	7,76	6,2	—	—
13	1952	"	Нижний	-0,04	12,5	1000	333	7,76	9,6	—	—
26	1952	Июль	0—2	—	—	—	—	7,86	6	—	—
26	1952	"	20—40	-0,58	30	3330	—	8,05	30	—	—
26	1953	Июль	Верхний	—	10	130	—	7,85	15,7	—	—
26	1953	"	Нижний	-0,22	33	2000	2000	8,04	12,0	—	—
28	1952	Апрель	Верхний	—	5	Следы	6	7,77	5,3	—	79,5
28	1952	"	Нижний	-0,02	6,6	149	90	8,05	9,6	—	74,8+
28	1952	Июль	0—2	—	10	800	—	7,76	2,4	8,1	—
28	1952	"	3—5	-0,49	25,5	4000	—	8,05	3,0	15,2	—
28	1952	"	42—53	-0,28	38,8	7692	—	8,15	3,8	—	—
28	1953	Июль	Верхний	—	7,5	Следы	—	7,90	5,0	—	81,54
28	1953	"	Нижний	-0,39	25,0	900	—	8,08	15,0	—	—
29	1952	Апрель	Верхний	—	5,0	Следы	133	7,82	4,0	—	79,4
29	1952	"	Нижний	-0,92	17,1	2000	—	7,87	9,6	—	73,6+
29	1952	"	35—45	-0,25	16,6	2500	—	8,05	19,6	—	62,6
29	1952	Июль	Верхний	—	7,0	666	—	8,86	4,0	9,68	—
29	1952	"	23—32	-0,19	46,2	5000	—	8,15	4,2	17,01	—
31	1952	Июль	0—2	—	15	200	—	—	9,3	6,32	—
31	1952	"	Нижний	-0,08	27	3636	—	—	20,0	7,67	—

Номер станции	Год	Месяц	Слой в см	Разность SiO_2 нижнего и верхнего слоев	Si в мг/л	Р в мг/м ³		рН	NH ₃ в мг N/л	Щелочность мг-экв/л	Процент натуральной влажности
						минеральный	органический				
34	1952	Июль	0—2		5,5	235	—	7,95	4,2	4,24	76,87
34	1952	"	Нижний	-0,09	16,6	500	—	8,05	8,5	5,80	73,96+
34	1952	"	24—34	-0,67	20,0	—	—	8,16	10,8	21,2	67,86
34	1953	Июль	Верхний		10,0	36	364	7,86	7,5	—	
34	1953	"	Нижний	-0,03	25,0	400	266	8,05	15,0	—	
44	1952	Июль	0—2		18,1	300	—	7,37	2,7	4,6	79,14
44	1952	"	Нижний	-0,49	30,0	1666	—	7,86	4,0	8,7	73,0+
38	1953	Июль	Верхний		17	60	—	7,25	3,3	—	81,56
38	1953	"	Нижний	-0,53	33	1600	400	7,95	12,0	—	—
40	1953	Июль	Верхний		6,5	144	—	7,85	4,2	—	—
40	1953	"	Нижний	+0,15	25,0	533	1467	8,04	8,5	—	—
41	1952	Июль	0—2			571	—	7,77	3,6	6,33	—
41	1952	"	Нижний	+0,24	33,3	2000	—	8,05	5,7	7,06	—
42	1952	Апрель	Верхний		6,6	Следы	—	7,56	3,6	—	80,1
42	1952	"	Нижний	-0,31	13,5	286	333	7,66	7,6	—	67,0
46	1952	Июль	0—2		16,6	140	—	7,86	3,5	4,94	77,29
46	1952	"	Нижний	-0,05	40,0	1533	—	7,95	3,0	9,00	72,0
46	1953	Июль	Верхний		17,0	Следы	400	7,45	5,4	—	—
46	1953	"	Нижний	-0,02	33,0	400	—	7,94	15,0	—	—
47	1952	Июль	0—2		13,8	200	—	7,86	2,5	6,33	—
47	1952	"	Нижний	-0,05	25,7	769	—	—	3,0	13,35	—
530*	1953	Июль	Верхний	—	10	27,6	—	7,75	4,6	—	79,46
530	1953	"	Нижний	—	23	1333	—	8,04	—	—	71,08

* Нестандартные станции.

объясняется механическим составом осадков, незначительным количеством органического вещества в осадках Кубани и меньшим содержанием фосфора в воде р. Кубани, чем в р. Дон.

Аммиачный азот в грунтовом растворе с глубиной увеличивается. В то время, как в грунтовом растворе верхнего слоя аммиачный азот в среднем равен 5 мг/л, в нижних (5—8 см) он составляет около 10, а в слое 20—50 см — 19 мг/л.

Щелочность грунтовых растворов нижнего слоя осадков определялась только в июле 1952 г., причем определения сделаны в слое 5—8 см дночерпательной пробы и только на трех станциях (10, 34 и 735) анализирован слой 30—57 см. Величина щелочности грунтового раствора слоя 5—8 см в среднем составляет на прибрежных станциях — 8, в центральной части моря — 146, а в слое 30—57 см — 16 мг-экв/л.

Таким образом, величина щелочности обусловлена, главным образом, пористостью осадков. В нижних слоях пористость наименьшая, поэтому щелочность является наибольшей.

Грунтовый раствор верхнего слоя, как отмечено выше, в среднем для всего Азовского моря имеет рН 7,8, для слоя 5—10 см — 8,0 и для слоя 40—50 см — 8,12.

Следовательно, несмотря на то, что нижние слои в большинстве случаев окрашены в черный цвет, благодаря высокой щелочности они характеризуются повышенным рН.

При исследовании осадков Азовского моря мы уделяли большое внимание определению натуральной влажности и удельного веса осадков как верхнего слоя, так и подстилающих нижних слоев. Подробное описание этого материала мы даем в другой работе, а здесь остановимся только на зависимости между грунтовым раствором и натуральной влажностью.

При описании грунтовых растворов осадков Таганрогского залива мы указывали, что процент натуральной влажности находится в прямой зависимости от механического состава осадка, а в зависимости от последнего находится концентрация различных элементов грунтового раствора.

Осадки Азовского моря характеризуются наличием ракушечника и мягкого ила. Эти два компонента в разных частях моря находятся в различных отношениях. В одних местах ракушечника мало и он лежит под толстым слоем ила, в других, наоборот, ракушечника очень много и мягкий ил располагается сверху только тонким слоем.

Как выше было указано, верхний слой осадков Азовского моря обычно довольно жидкий (влажность ~ 80%); толщина его колеблется от 0,5 до 2 см. Благодаря повторным определениям, проведенным нами в разные годы и сезоны на одних и тех же станциях, нам удалось установить, что толщина более жидкого слоя ила меняется в зависимости от ветрового режима. При затяжных штормовых погодах толщина более жидкого слоя увеличивалась, при штилевой погоде, наоборот, сокращалась, а в связи с этим менялась и величина натуральной влажности осадков. Влажность более жидкого ила верхнего слоя колебалась от 78 до 82%. Более устойчивой оказалась влажность осадка нижнего слоя дночерпательной пробы (5—8 см), колеблющаяся от 72 до 74%. В слое 40—50 см влажность составляет 66—67%. В осадках более крупнозернистого механического состава, как, например, в осадках в дельте Кубани, влажность имела ту же тенденцию к изменению, но величины все были относительно ниже: в верхнем слое — 66, в слое 18—30 см — 54 и в слое 40—57 см — 52%.

Увеличение толщины верхнего более жидкого слоя осадков мягких грунтов Азовского моря, обусловленное ветровым режимом, и связанное с ним увеличение влажности осадков лишний раз подтверждает, что существует обмен между грунтовым раствором и придонной водой.

Уменьшение влажности осадков с глубиной говорит об уменьшении пористости [7], а следовательно, и о затруднительном обмене между грунтовым раствором и придонной водой.

При выполнении данной работы автор пользовался ценными указаниями проф. С. В. Бруевича, которому выражает свою глубокую благодарность.

ВЫВОДЫ

1. Наши данные по Азовскому морю подтвердили выводы, сделанные ранее для Каспийского моря [3]:

а) грунтовые растворы содержат гораздо больше биогенных элементов, чем придонная вода;

б) изучение грунтового раствора позволяет вскрыть историю моря (например, постепенное осолонение Азовского моря за последнее столетие).

При исследовании грунтовых растворов Азовского моря были сделаны некоторые изменения в методике и программе работ по сравнению с Каспийским морем [3]. Во-первых, нами проводилось исследование верхнего окисленного слоя дночерпательной пробы отдельно от нижнего слоя. При этом данные по грунтовым растворам слоя 5—8 см Азовского моря оказались очень близкими с грунтовым раствором верхних 10 см илистых осадков Каспийского моря. Во-вторых, в Азовском море удалось провести наблюдения по различным сезонам и годам, что помогло проследить динамику биогенных элементов.

2. Влажность грунтов Азовского моря является наибольшей в мягких осадках, причем толщина верхнего, более жидкого, слоя меняется в зависимости от ветрового режима. При затяжных штормовых погодах толщина более жидкого слоя увеличивается, при штилевой погоде — сокращается, а в связи с этим меняется и величина влажности осадков верхнего слоя.

3. Соленость грунтового раствора верхнего слоя осадков изменяется в зависимости от изменения солености придонной воды, что сильнее всего проявляется во время таяния льда, во время паводков и при сгонно-нагонных ветрах. На основании изменения влажности верхнего слоя осадков и изменения его солености ясно видно, что грунтовый раствор верхнего слоя осадков обладает способностью обмена с придонной водой.

4. По изменению солености грунтовых растворов вглубь осадков можно заключить, что за последнее столетие происходит осолонение Азовского моря и Таганрогского залива.

5. pH грунтового раствора при штормовой погоде достигает высоких значений, при штилевой погоде и при малых количествах кислорода резко падает. В грунтовых растворах нижних слоев pH увеличивается.

6. Количество фосфатов в грунтовом растворе верхнего слоя резко меняется в различные сезоны: весной количество минерального фосфора доходит до 0, в силу того, что запасы фосфатов прошлого лета во время циркуляции вод успели уже в значительной части перейти в толщу воды.

Летом количество фосфора в грунтовом растворе верхнего слоя в связи с уменьшением вертикального перемешивания значительно увеличивается (в среднем до 500 мг Р/м^3), так как в это время в воде идет пыльное развитие фитопланктона и постепенный его распад как в толще воды, так и на дне водоема.

7. В приустьевых пространствах количество фосфора грунтового раствора зависит от твердого и жидкого речного стока. Так, в соответствии с большим содержанием фосфатов в Дону, чем в Кубани, грунтовый раствор Таганрогского залива богаче фосфором, чем в кубанском приустье.

8. Количество фосфора в грунтовом растворе нижних слоев осадков постепенно увеличивается за счет меньшей пористости осадков и накопления продуктов минерализации органического вещества [8].

9. Сезонные изменения кремния проявляются значительно слабее, чем для фосфора, вследствие того, что силикатный материал осадков сам является причиной накопления кремния в грунтовом растворе.

10. Регенерация минеральных азотистых соединений в грунтовых растворах доходит только до стадии аммиака, так как восстановительная среда препятствует нитрификации, поэтому нитриты и нитраты обнаружены очень редко и в очень незначительных количествах.

Содержание аммиака в грунтовом растворе с глубиной залегания осадков увеличивается в слое 5—8 см приблизительно в 2 раза, а в слое 20—50 см в 3—5 раз.

11. Щелочность грунтовых растворов осадков Таганрогского залива увеличивается от кутовой части залива к Азовскому морю в связи с увеличением фракции $< 0,01$ мм.

В Азовском море в прибрежных районах, обогащенных ракушечником, щелочность также меньше, чем в грунтовых растворах илистых осадков центральной части Азовского моря. С глубиной щелочность всюду возрастает.

12. Окисляемость грунтовых растворов верхнего окисленного слоя осадков в грубозернистых грунтах близка к окисляемости придонной воды; в илистых осадках окисляемость увеличивается в 3—8 раз по сравнению с придонной водой. Однако следует иметь в виду, что величина окисляемости грунтовых растворов может меняться не только за счет окисления органического вещества, но и за счет окисления сернистых соединений.

13. На основании наших исследований грунтовых растворов Азовского моря и Таганрогского залива установлено, что содержание биогенных элементов в грунтовом растворе обусловлено механическим составом осадков, глубиной залегания осадков, речным стоком и различной продуктивностью фитопланктона в разные сезоны и годы.

14. Изучение грунтовых растворов показало их роль как промежуточной инстанции передачи биогенных элементов из грунта в воду.

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Бруевич С. В., Инструкция для гидрохимических определений в море, Пищепромиздат, 1938.
2. Бруевич С. В., Некоторые методы химического исследования грунтов и грунтовых растворов моря, серия V, вып. 7, Гидрометиздат, 1944.
3. Бруевич С. В., Виноградова Е. Г., Химический состав грунтовых растворов Каспийского моря, сообщение 2, Гидрохимические материалы, том XIII, 1947.
4. Виноградова Е. Г., Гидрохимический режим Азовского моря в 1951—1953 гг. (напечатано в этом сборнике).
5. Горшкова Т. И., Органическое вещество в осадках Мотовского залива, Труды ВНИРО, т. V, Пищепромиздат, 1938.
6. Горшкова Т. И., О происхождении осадков северной части Тихого океана, Исследование дальневосточных морей, вып. 3, изд. АН СССР, 1951.
7. Горшкова Т. И., О характере органического вещества в осадках Таганрогского залива, ДАН СССР, том LXXXVI, 1952, № 2.
8. Горшкова Т. И., Органическое вещество осадков Азовского моря и Таганрогского залива (напечатано в этом сборнике).
9. Кленова М. В., Инструкция № 12 по выделению грунтового раствора и определению соотношения Fe^{2+}/Fe^{3+} , изд. ВНИРО, 1933.