

С. В. БРУЕВИЧ

**ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ
И pH ОСАДКОВ БАРЕНЦОВА И КАРСКОГО МОРЕЙ**

(Представлено академиком А. Н. Бахом 22 III 1938)

Распределение и происхождение окисленных коричневых осадков с значительным содержанием марганца и железа и высокими окислительными свойствами представляют большой интерес с геологической и океанографической точки зрения. Осадки эти, распространенные в полярных морях европейско-азиатского сектора и Гренландском море (2, 5), охватывают, как мы это знаем после работы дрейфующей станции «Северный полюс» (6), повидимому большую часть абиссальных глубин Полярного бассейна. В непосредственно интересующем нас районе европейской и приевропейской Арктики коричневые осадки распространены в Белом море, северной части Баренцова моря и почти во всем Карском море. Наши работы, произведенные в 40-й экспедиции на э/с. «Персей» в сентябре—октябре 1932 г., охватили район вокруг о-ва Шпицбергена, северную часть Баренцова моря и Карское море. За исключением работы Соорег'а, относящейся к определению E_h в морской воде, но не в морских осадках (7), определению окислительно-восстановительного потенциала в морских осадках посвящена лишь одна недавно появившаяся работа Zobell'я (8).

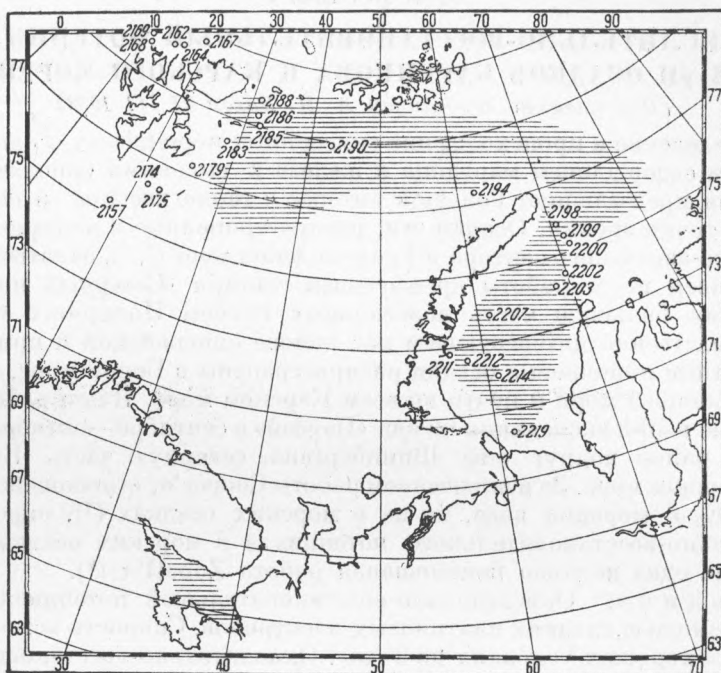
Методика. Окислительно-восстановительный потенциал определялся с помощью гладких платиновых электродов. Скорость установки потенциала в хороших условиях до 2 час. Окислительно-восстановительный потенциал (E_h) отнесен к нормальному водородному электроду. pH морских осадков, как правило, определялось гидро-хингидронным методом. Метод пригоден для всех осадков, за исключением содержащих перекись марганца. Величина pH дана без приведения к температуре *in situ*(1).

Факторы, обуславливающие pH коричневых осадков. Коричневые осадки характерны наличием высших окислов марганца и гидроокиси железа. E_h смеси гидроокиси и гидрата закиси железа, вычисленный по формуле Крюкова и Авсевича (4), принимая, что произведение растворимости для $Fe(OH)_2$ равно $3 \cdot 10^{-20}$ (среднее из данных Britton'а и Sweney'я) равно 47 mV. Практически я не мог получить пасты $Fe(OH)_2 + Fe(OH)_3$ с о.-в. потенциалом выше +40 mV. Рассчитанный по Бриттону потенциал среды, содержащей избыток Mn_2O_3 , при pH=8 равен 497 mV. Определенный мной потенциал пасты гидрата закиси марганца, окисленной воздухом до черного цвета, был найден равным 490 mV при pH=7.81. Таким образом лишь наличие высших окислов марганца обуславливает высокий E_h коричневых осадков.

Результаты экспедиционных наблюдений и обсуждение результатов. Распределение грунтов по цвету

представляет весьма резко выраженную картину. Шпицберген окружен желтовато-серыми песчанистыми илами без верхней коричневой пленки. К востоку от Шпицбергена во всей северной части Баренцова моря (к северу от 77°) и во всем Карском море имеется пленка очень тонких коричневых илов, подстилаемых зеленовато- и голубовато-серыми илами (3). Серые, окружающие Шпицберген илы характеризуются относительно низким о.-в. потенциалом—в среднем около +105 мV.

Коричневые грунты Баренцова моря со значительным содержанием перекиси марганца имеют E_h около 265 мV, те же коричневые грунты Карского моря—в среднем около 270 мV. Таким образом коричневые грунты Баренцова и Карского морей по своему о.-в. потенциалу являются практически идентичными. Что касается подстилающих серых грунтов различных оттенков, то грунты Баренцова моря имеют значительно более низ-



Карта станций, на которых производилось определение E_h и pH в грунтах. Штриховкой показана область распространения коричневых осадков по М. В. Кленовой.

кий потенциал (в среднем 153 мV) по сравнению с Карским морем (в среднем 224 мV). Последние несмотря на свой голубовато-серый цвет имеют весьма высокий о.-в. потенциал. Обе группы голубовато-серых подстилающих илов Баренцова и Карского морей имеют значительно более высокий о.-в. потенциал, чем желтовато-серые илы, окружающие Шпицберген (в среднем +105 мV).

Особенное внимание обращают на себя пробы на ст. 2186, 2194 и 2207, где мы при анализе имели в большей или меньшей степени смесь коричневого и подстилающего серого ила, вследствие захвата промежуточного слоя. Здесь помимо пониженных о.-в. потенциалов (E_h : 126, 132 и 204 мV) отмечается сильное понижение реакции (pH: 7.36, 7.46 и 6.76). Для объяснения этого явления следует несколько остановиться на соотношении химического состава коричневого и подстилающего серого ила. Анализы Т. И. Горшковой (2) для обоих грунтов Баренцова и Белого моря показывают, что в отношении силикатного состава оба слоя являются практически идентич-

ными, что ясно указывает на то, что мы не имеем здесь смены одних отложений другими, но лишь интенсивно протекающий процесс диагенеза. Основные отличия сводятся к резкому превышению в верхнем коричневом иле окиси железа и ясному превышению органического вещества по сравнению с нижним слоем.

При этом динамика перехода коричневого ила в серый представляется нам следующей. Первичной субстанцией, достигающей дна, является коричневый или близкий к нему ил. 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 карбоната 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 качественное ее изменение.

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

Граница между верхним окисленным и нижним восстановленным слоями является интенсивно работающей лабораторией, где в условиях резкого уменьшения свободного растворенного кислорода происходит восстановление высших окислов марганца и окиси железа за счет одновременно идущего окисления органических веществ грунта. 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.

Происхождение окисленных осадков в северной части Баренцова моря и Полярного бассейна повидимому связано с накоплением окислов железа и марганца, образующихся при химическом выветривании минерального материала, приносимого льдом — айсбергами и береговым льдом. Существенными условиями при этом являются также высокие кислородные ресурсы моря и малое количество отмерших органических остатков, падающих на дно. Западная и южная часть Баренцова моря, открытая доступу атлантических вод с их исключительно малым содержанием железа ($3-5 \text{ мг Fe/m}^3$), почти свободная от ледового покрова, характерна полным отсутствием коричневых илов. Заметную роль при этом вероятно играет и значительная продукция планктона в этом районе, свободном от льдов и более доступном фотосинтезу.

Реакция. рН поверхностного слоя серых грунтов к северу от Шпицбергена и в северной части Баренцова моря (ст. 2174, 2175, 2179) колеблется в пределах 7.60—8.08, в среднем 7.87. Среднее значение рН придонных вод 8.10 при солености $34.5-35.0\text{‰}$ и температуре от 0 до $+3^\circ$. рН нижнего слоя в Баренцовом море 8.14, 8.20, 8.29. Истинная величина рН коричневых осадков не могла быть определена гидро-хингидронным методом. рН поверхностного слоя грунта, как и следовало ожидать, всюду кислее, чем придонная вода. Что касается взаимоотношений рН верхнего и нижнего слоев грунта, то, хотя материал в этом отношении и очень скуден, все же

можно сделать заключение о более высоком рН нижнего слоя в соответствии с меньшим содержанием органического вещества и затуханием окислительных процессов.

Всесоюзный институт морского
рыбного хозяйства и океанографии.
Москва.

Поступило
17 III 1938.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. В. Бруевич, Методика химической океанографии (1933). ² Т. И. Горшкова, Тр. Гос. океанограф. ин-та, № 5 (1933). ³ М. В. Кленова, Тр. III Всес. съезда геологов, Ташкент (1930). ⁴ П. А. Крюков и Г. П. Авсе-евич, Тр. Лгрд. отд. Ин-та удобр. и агропочвоведения, вып. 17 (1933). ⁵ Я. В. Самойлов и Т. И. Горшкова, Тр. Пловуч. морск. научн. ин-та, вып. 14 (1924). ⁶ П. П. Ширшов и Е. Федоров, Извест. Сов. деп. трудящ. СССР, (11/III 1938). ⁷ L. N. Cooper, Journ. of Mar. Biolog., XXII, 167 (1937). ⁸ Zobell, Rapp. et Procès Verbaux, № 2, Assoc. d'Océanogr. physique (1937).