

А. В. ТРОФИМОВ

**ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ И pH КОРИЧНЕВЫХ ОСАДКОВ
БАРЕНЦОВА МОРЯ**

(Представлено академиком В. И. Вернадским 2 V 1939)

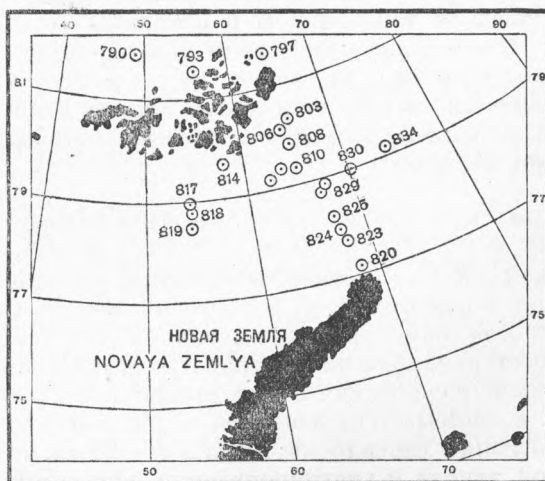
Окислительная активность ила* и реакция его—факторы, определяющие скорость протекания придонных этапов круговорота отдельных элементов в море. Значение этих факторов существенно также для теории образования железо-морранцовых конкреций на дне моря. Биологическое образование этих конкреций происходит повидимому в условиях сравнительно более кислой реакции в иле, благоприятствующей передвижке соединений закиси марганца и железа, которые являются объектом деятельности железобактерий (2).

Экспериментальных данных, подтверждающих последнее предположение, пока не имеется. Данных о pH и окислительно-восстановительных свойствах морских донных отложений вообще еще очень мало. Мур и Пирри (4, 5) сделали несколько определений pH «иловой» воды песчаных отложений; колебания pH в данных этих авторов—от 7.6 до 8.2.

С. В. Бруевичем (1) произведен ряд «географических» измерений pH и окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) в серых илах района Шпицбергена и в восстановленных илах Баренцова моря. Значения pH, полученные им для средних дночерпательных проб ила, колебались в пределах от 7.6 до 8.3.

Таким образом реакция осредненных проб ила не более чем на 0.5 pH кислее наддонной морской воды.

* В этой статье согласно указанию В. И. Вернадского термином «ил» названы морские осадки вообще, а не осадки определенного тонкого механического состава.



Фиг. 1.—Карта «грунтовых» станций э/с. «Книпович» в сентябре 1932 г.

При изучении этого вопроса во время рейса экспедиционного судна «Книпович» вокруг Земли Франца-Иосифа в сентябре 1932 г. нас интересовали не столько средние характеристики иловых проб, как распределение изучаемых факторов по профилю грунта. Район моря (см. карту), в котором производилась работа, лежит в области распространения резко стратифицированных коричневых илов. Полный профиль этого грунта состоит из трех более или менее резко выраженных слоев:

1) верхний окисленный «коричневый» горизонт (А), окрашенный соединениями окиси железа в буроватые тона, мощностью от 0 до 15 см;

2) нижний восстановленный горизонт (С), окрашенный в темные и серые тона с различными оттенками, простирается вниз на всю глубину захвата трубки Экмана;

3) промежуточный слой (В)—переходный между окисленным и восстановленным горизонтами. Мощность его различна, обычно от 0 до 10 см.

Окислительно-восстановительная активность грунта характеризовалась двумя величинами: 1) энергией или потенциалом разложения хингидрона в нем, 2) условным окислительно-восстановительным потенциалом (ОВП или ε_H). Обе величины определялись потенциометрическим способом.

Для определения первой величины в пробу ила вносился избыток хингидрона и затем мощная буферная система, состоящая из растертой в ступке смеси фталевой кислоты (1 ч.) и бифталета магния (2 ч.) в большом избытке (около 2 г на 10 г ила). После перемешивания с илом эта буферная система вполне подавляет собственную реакцию грунта и устанавливает в нем реакцию, характерную для самого буфера (3). Для среды с соленостью морской воды рН этого буфера равно 3.5, мало завися от температуры в интервале 5—15°.

Отклонение потенциала хингидронного электрода, опущенного в этот забуференный ил, от его нормального значения в чистом буфере и является мерой окисления или восстановления хингидрона илом. Это отклонение, которое мы назовем потенциалом разложения хингидрона, при 18° равно

$$\Delta = 29 \cdot \lg \frac{C_x}{C_r} \text{ мв,}$$

где C_x и C_r —соответственно концентрации хинона и гидрохинона в иле при состоянии о.-в. равновесия между хингидроном и илом.

Для окисляющих хингидрон илов значения Δ положительны, для восстанавливающих—отрицательны. Крайние нормальные значения потенциала разложения Δ определяются образованием в иле одной из двух о.-в. систем: 1) насыщенной смеси хингидрона с гидрохиноном при восстановлении хингидрона, тогда $\Delta = -85$ мв, или 2) смеси насыщенных растворов хинона и хингидрона—при окислении хингидрона; тогда $\Delta = +52$ мв.

Условный ОВП—потенциал платинового электрода в иле, смешанном с хингидроном. Значение его вычислялось относительно нормального водородного электрода. Отличие этого условного ОВП от истинного ОВП в нашем случае, можно думать, обычно невелико вследствие того, что морские илы обладают большим потенциальным запасом трудно-растворимых окислительно-восстановительных систем (соединения Fe и Mn), находящихся в равновесии с весьма маломощной активной ионной растворенной частью этих систем. Поэтому на окисление или восстановление вводимого хингидрона до состояния равновесия будет затрачена в большинстве грунтов лишь небольшая доля о.-в. компонентов ила. ОВП изменится сравнительно немного, но зато приобретет стабильность.

Определение рН производилось двумя способами: 1) гидрохингидринным методом, особенно пригодным для восстановленных горизонтов грунта;

2) методом хингидронным с введением поправки на разложение хингидрона, т. е. с учетом величины Δ (3).

Оба метода при сравнении их на восстановленных илах дали близкие результаты. Определения в 20 пробах из горизонта (С) дали среднее значение рН по первому методу—8.24, по второму—8.30.

рН окисленного ила этими методами определять удавалось только в случае не слишком высоких значений Δ (не более +40). Если окисленный слой (А) грунта включал темные марганцевые прослойки, то окисление хингидрона грунтом было столь энергично ($\Delta \geq 50$), что грунт заметно подщелочался, и значения рН получались резко искаженными; электродные потенциалы были при этом мало устойчивы.

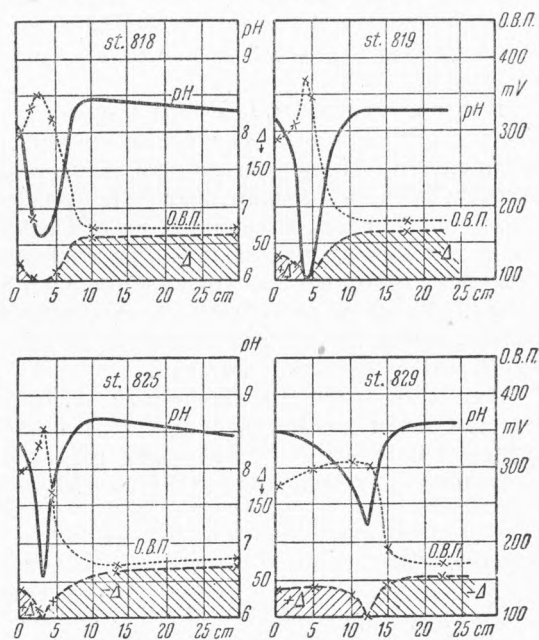
Все определения производились на борту судна обычно тотчас по извлечении колонки грунта из трубки Экмана.

Сравнение верхнего слоя (1—3 см) горизонта (А) с нижним слоем (С) на глубине 15—30 см произведено на 21 станции. Верхний слой горизонта (А) всюду (кроме одной станции) окислял хингидрон. Значения Δ колебались от —5 до +54 мв. Нижний горизонт всюду резко восстанавливал хингидрон; значения Δ для него колебались от —45 до —78 (в среднем $\Delta = -65$). Таким образом верхний «коричневый ил» весьма энергично окисляет хингидрон. Даже наземные полевые почвы редко обладают столь высокой окисляющей активностью. Так, испытанные нами 12 почв разных районов СССР давали положительные сдвиги хингидронного потенциала Δ максимум на 20 мв при 50% увлажнении. Лишь при влажности в 18—20% для наиболее активных подзолистых почв значения Δ достигали 30—35 мв, т. е. сближались по окислительной активности с коричневым илом (3).

Между верхним горизонтом и нижним восстановленным слоем таким образом всюду наблюдалась разница в значениях Δ , равная в среднем 90—100 мв. Таково же различие обоих горизонтов в отношении величины условного ОВП: для верхнего горизонта среднее значение $\epsilon'_H = 284$, для нижнего $\epsilon'_H = 188$ мв.

В отношении реакции верхний горизонт сходен с нижним. Среднее значение рН для верхнего горизонта 8.20, для нижнего—8.25. Крайние колебания между значениями рН на отдельных станциях 7.7—8.5.

На последних 10 станциях 817—834 было более детально, сантиметр за сантиметром, прослежено изменение реакции и ОВП в грунте от поверхности дна вглубь. Эта детальная съемка рН-ных профилей грунта обнаружилась на нескольких станциях в переходном слое (В) колонок ила сравнительно резкое подкисление ила—до рН=6.0—6.5. Подкислен-



Фиг. 2. — Окислительно-восстановительные и рН-ные профили коричневого грунта с ясно выраженной кислой прослойкой.

ный слой имеет небольшую мощность и резко выклинивается (по значению рН) как кверху, так и книзу. Располагается он в области наивысшего значения ОВП в зоне нулевого или слабого восстановления хингидрона. Наиболее резко выраженная кислая прослойка оказалась на станциях 818, 819 и 825—в илах с окисленным горизонтом небольшой мощности (3 см), сравнительно резко переходящим в нижний слой (С).

На фиг. 2 изображены наиболее рельефные окислительно-восстановительные и рН-ные профили коричневых осадков.

Максимальный градиент изменения рН в грунте отмечен на ст. 819; он равен 0.5 рН на 1 см. Для моря это явление совершенно исключительное: изменения рН во всей 200—400-метровой толще воды над дном в это же время достигало всего 0.2—0.3 единицы рН (8.2—8.3 на поверхности моря и 8.0—8.1 над дном).

Наличие кислой прослойки в профиле коричневых осадков повидимому обязано активно идущему процессу окисления растворенным кислородом органического вещества грунта или карбонатов закиси Fe и Mn. Если глубина слоя, в котором идет этот процесс, такова, что процесс удаления образующейся CO_2 затруднен, то оба отмеченных процесса должны вести к подкислению грунта. Так как подкисленный горизонт был найден далеко не во всех станциях, то это явление едва ли можно считать вполне устойчивым. Вероятно оно имеет спорадический или, может быть, сезонный характер, пульсируя с изменением придонной вентиляции и приноса органического материала на дно.

При окислении растворенным кислородом восстановленного ила Баренцова моря в лабораторном опыте наблюдалось также заметное подкисление ила—за 30 дней опыта рН его уменьшилось с 8.3 до 7.6; параллельно с этим возрос ОВП со 170 до 250 мв и Δ —с —56 до +15 мв.

Поступило
28 III 1939.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. Бруевич, ДАН, XIX, № 8 (1938). ² В. Буткевич, Труды Морск. научн. ин-та, 3, вып. 3 (1928). ³ А. Трофимов, Почвоведение, № 2 (1931). ⁴ H. Moore, Journ. Mar. Biol. Assoc., 17 (1931). ⁵ M. Pirrie, J. Bruce, H. Moore, Journ. Mar. Biol. Assoc., 18 (1932).