

**Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова**

Географический факультет

В.С. Савенко, А.В. Савенко

**ГЕОХИМИЯ ФОСФОРА
В ГЛОБАЛЬНОМ
ГИДРОЛОГИЧЕСКОМ ЦИКЛЕ**

Москва
ГЕОС
2007

УДК 550.8.014:553.31.265

ББК 26.221

С 69

Савенко В.С., Савенко А.В. Геохимия фосфора в глобальном гидрологическом цикле. – М.: ГЕОС, 2007. – 248 с.

ISBN 978-5-89118-420-6

Рецензент: Г.Н. Батулин, д.г.-м.н., профессор, главный научный сотрудник Института океанологии им. П.П. Ширшова РАН.

В монографии систематизированы и обобщены данные о миграции фосфора на разных этапах глобального гидрологического цикла. Приведены новые оценки среднего содержания фосфора в атмосферном аэрозоле, атмосферных осадках, водах первичной гидрографической сети, средних и крупных рек мира. Определены потоки фосфора в атмосфере, материковом стоке, Мировом океане. Особое внимание уделено миграции фосфора в процессах взаимодействия атмосферных осадков с земной поверхностью, смешения речных и морских водных масс в устьевых областях, подводного вулканизма, гальмиролиза и диагенеза донных отложений морей и океанов. Анализируется изменение потоков фосфора в глобальном гидрологическом цикле под влиянием хозяйственной деятельности.

Для геохимиков, гидрохимиков, океанологов, экологов.

Табл. 81. Ил. 82. Библ. 583 назв.

Монография подготовлена и издана при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований по проекту 07–05–07059.



Savenko V.S., Savenko A.V. Geochemistry of phosphorus in the global hydrological cycle. – М.: GEOS, 2007. – 248 p.

The monograph systematizes and generalizes data on migration of phosphorus at different stages of global hydrological cycle. New estimations are adduced for average contents of phosphorus in atmospheric aerosol, precipitation, waters of primary hydrographical network, rivers of large and intermediate scales. Flows of phosphorus are evaluated for atmosphere, continental runoff, the Ocean. Special attention is paid to migration of phosphorus in the processes of interaction between precipitation and land surface, mixing between river water and seawater in mouth areas, submarine volcanism, galmirolisis, and diagenesis of sediments at oceanic bottom. The influence of human activities is analyzed on changes of phosphorus flows in global hydrological cycle.

To attention of geochemists, hydrochemists, oceanologists, and ecologists.

Table 81. Il. 82. References 583.

The monograph has been prepared and published with the financial support of Russian Foundation for Basic Research by grant 07–05–07059.

ISBN 978-5-89118-420-6

© МГУ, 2007

© Савенко В.С., Савенко А.В., 2007

© ГЕОС, 2007

*Светлой памяти
Савелия Григорьевича
и Марии Ивановны Савенко
посвящается*

ВВЕДЕНИЕ

В основе всех проявлений жизни на Земле лежат процессы обмена химическими элементами между организмами и окружающей их средой. Живые организмы не обладают строго определенным химическим составом, однако соотношение главных биогенных элементов – кислорода, углерода, водорода, азота, фосфора и серы – изменяется в достаточно узком диапазоне значений. Потребление биогенных элементов в “стехиометрических” соотношениях может приводить к возникновению дефицита того или иного элемента в окружающей среде. В таких случаях элемент с наибольшим дефицитом, согласно принципу Либиха, лимитирует биологическую продуктивность экосистем. Считается, что чаще всего лимитирующим компонентом оказывается фосфор. Этим объясняется большой интерес, проявляемый к изучению факторов, контролирующих миграцию фосфора в природных водах.

Части биосферы – атмосфера, гидросфера и верхняя часть литосферы – тесно связаны между собой процессами энергообмена, в которых особое место занимает круговорот воды, или глобальный гидрологический цикл. Именно в нем происходит перемещение основной массы веществ. Поэтому природные воды, образующие единую динамическую систему, без преувеличения можно сравнить с кровеносной системой организмов, обеспечивающей протекание основных жизненно важных процессов.

В XX веке, особенно во второй его половине, хозяйственная деятельность человека стала играть не менее значимую роль в геохимии фосфора, чем естественные факторы. Отчетливо проявилось негативное влияние поступления фосфора из антропогенных источников на состояние окружающей среды и в первую очередь на интенсивность биологических процессов, следствием чего стала эвтрофикация не только континентальных водоемов, но также морей и океанов. Возникла необходимость в управлении потоками фосфора в масштабе всей биосферы, что невозможно без глубоких знаний факторов и механизмов процессов, контролирующих миграцию фосфора в окружающей среде и, осо-

бенно, в глобальном гидрологическом цикле – основе структурно-функциональной организации биосферы.

Все отмеченное выше побудило авторов предпринять попытку получить обобщенную характеристику миграции фосфора на всех этапах глобального гидрологического цикла и по возможности выявить основные ее факторы.

Настоящая работа явилась частью эколого-геохимических исследований, проводившихся на географическом и геологическом факультетах МГУ при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 04–05–65051 и 06–05–72552), Европейской ассоциированной лаборатории “Геохимия окружающей среды” и программы “Ведущие научные школы” (НШ–4175.2006.5).

Авторы искренне благодарят Г.Н. Батурина, И.И. Волкова, А.В. Дубинина, Д.В. Гричука и Е.А. Романкевича за конструктивную критику и полезные советы.

Глава 1

АТМОСФЕРНОЕ ЗВЕНО ГЛОБАЛЬНОГО ГИДРОЛОГИЧЕСКОГО ЦИКЛА ФОСФОРА

Поступление фосфора из атмосферы – важная приходная статья баланса континентальных водоемов, морей и океанов, причем часто этот источник превышает вынос с речным (поверхностным) стоком [3, 48, 132, 191]. Очевидно, что полное описание миграции фосфора в глобальном гидрологическом цикле невозможно без знания основных закономерностей его миграции в атмосфере.

1.1. ФОСФОР В АТМОСФЕРНОМ АЭРОЗОЛЕ

Практически весь фосфор в атмосфере находится в форме твердых и жидких аэрозольных частиц, генетически связанных с различными природными и антропогенными процессами. Можно предположить наличие в следовых количествах газообразного фосфина (PH_3), образующегося при разложении органических веществ, но очень неустойчивого в присутствии молекулярного кислорода. Не исключена также возможность существования летучих фосфорсодержащих органических соединений как естественного (летучие выделения растений), так и искусственного происхождения, однако надежные подтверждения этого отсутствуют.

Распространенность фосфора в атмосферном аэрозоле. Анализ данных наблюдений [189] показывает, что содержание фосфора в нижних слоях тропосферы в целом пропорционально общей запыленности воздуха и сильно колеблется. Над океаном вне зон интенсивного переноса пыли из засушливых областей материков концентрация фосфора в воздухе обычно составляет 0.2–0.5 нг $\text{P}/\text{м}^3$. Такие же низкие концентрации наблюдались в слабо запыленных районах материков: 0.2 (Южный полюс), 1–2 (северо-запад и арктические районы Канады), 0.3–5 (бассейн Амазонки), 0.9 нг $\text{P}/\text{м}^3$ (высокогорье Боливии). Для городов США и Канады типичные концентрации лежат в интервале 100–300 нг $\text{P}/\text{м}^3$, тогда как в городах других стран они обычно заметно ниже и в среднем составляют 50 нг $\text{P}/\text{м}^3$, что примерно соответствует уровню, наблюдаемому в сельских районах США и Канады.

Данных об абсолютном содержании фосфора в атмосферном аэрозоле значительно меньше, чем определений этого элемента в воздухе.

Концентрация фосфора в аэрозолях изменяется в основном от 600 до 4700 мкг Р/г, составляя в среднем ~2000 мкг Р/г, что в 2–5 раз выше содержаний фосфора в породах земной коры и почвах – главных источниках терригенного материала в атмосфере (табл. 1.1). В тех пробах аэрозолей, где определялся фосфор, в среднем содержалось 2.5% железа (меньше, чем в почвах и горных породах земной коры). Повышенные концентрации фосфора в атмосферных аэрозолях логично объясняются присутствием в них органического вещества, которое, если воспользоваться аналогией с составом растений, содержит в пересчете на сухое вещество в среднем ~1500 мкг Р/г [187].

Таблица 1.1. Концентрации (вес. %) фосфора, железа и алюминия и их соотношения в природных и антропогенных объектах

Объект	P	Fe	Al	P/Fe	P/Al	Ссыл-ка
Изверженные породы	0.105	5.00	8.13	0.021	0.013	[123]
Глинистые сланцы	0.070	4.72	8.00	0.015	0.0088	«
Песчаники	0.017	0.98	2.50	0.017	0.0068	«
Карбонатные породы	0.040	0.38	0.42	0.11	0.095	«
Почвы	0.080	3.80	7.13	0.021	0.011	[42]
Угли	0.025	0.90	1.30	0.028	0.019	[187]
Торфы	0.040	1.60	0.50	0.025	0.08	«
Наземные растения	0.150	0.012	0.025	12.5	6.0	«
Легучая зола:						
углей	0.100	5.70	1.20	0.018	0.0008	«
жидкого топлива	0.013	2.50	3.00	0.0052	0.0043	«
мусоросжигательных печей	0.440	0.40	0.90	1.1	0.49	«

Основная масса фосфора в атмосфере связана с наиболее крупными фракциями аэрозолей как на урбанизированных территориях [432], так и в районах с низкой антропогенной нагрузкой, например, в тропических лесах Южной Америки, где в сезон дождей источником аэрозолей являются лесные экосистемы [430]. В горных районах Боливии свыше 70% фосфора входит в состав аэрозолей с диаметром более 4 мкм [259]. Результаты наблюдений, проводившихся в прибрежных районах Новой Зеландии и на Гавайских островах, также свидетельствуют о связи основной массы фосфора с крупными фракциями, хотя здесь существенно возрастает роль морских аэрозолей [311, 369]. Вместе с тем в некоторых больших городах США (Нью-Йорк, Филадельфия, Чарльстон) с крупными аэрозолями (>3.5 мкм) связана меньшая доля фосфора [550]. Причина подобных различий неясна и, возможно, обусловлена специ-

фическими антропогенными источниками аэрозолей (в частности, тонкодисперсными продуктами сгорания топлива).

Значительная часть фосфора в аэрозолях присутствует в водорастворимой форме. Однако следует подчеркнуть условность этого термина, поскольку при обычно используемом для отделения растворенных форм методе мембранной фильтрации в фильтрате остаются частицы с размером менее 0.1–0.5 мкм. В большинстве случаев доля водорастворимого фосфора составляет 20–50% его общего содержания [326, 369, 372, 396], но иногда она уменьшается до 4% (Новая Зеландия [311]) или увеличивается до 70% (оз. Нерроу [535]). По косвенным признакам количество водорастворимого фосфора определяется присутствием тонкодисперсных аэрозолей, генетически связанных с процессами сгорания растительности.

Источники фосфора в атмосферном аэрозоле. Аэрозольный фосфор в атмосфере появляется в основном вследствие ветровой эрозии почвенного покрова в районах с засушливым климатом, а также при генерации биогенных аэрозолей наземной растительностью (споры, пыльца, растительные остатки). Возможно, существенную роль при этом играют аэрозоли, возникающие при естественном и культурном выжигании растительности. Некоторая часть фосфора попадает в атмосферу при вулканических извержениях и разрушении воздушных пузырьков на поверхности водоемов. Среди антропогенных источников фосфора следует отметить производство фосфорных удобрений, агротехнические работы, связанные с внесением удобрений в почву, металлургические производства.

Отношения P/Fe и P/Al в аэрозолях могут рассматриваться как индикаторы источников поступления фосфора в атмосферу, поскольку железо и алюминий – основные элементы горных пород и почв, содержащиеся в небольших количествах в природных водах, живом веществе и продуктах его разложения, и в газообразном состоянии встречающиеся только в высокотемпературных вулканических эманациях. Близость величин отношений P/Fe и P/Al в аэрозолях, горных породах и почвах должна указывать на преимущественно терригенный источник фосфора в атмосфере. Гистограммы частот встречаемости отношений P/Fe и P/Al в атмосферных аэрозолях, построенные по данным [32, 97, 259, 265, 272, 289, 303, 311, 320, 326, 327, 365, 367–371, 409, 430, 432, 436, 442, 455, 476, 491, 492, 517, 529, 550, 555, 561], соответствуют логнормальному типу распределения (рис. 1.1 и 1.2). Среднегеометрические значения отношений $P/Fe = 0.090$ ($n = 54$) и $P/Al = 0.074$ ($n = 53$) в аэрозолях, так же как в воздухе, значительно превосходят соответствующие величины для почв, однако не достигают значений, свойственных растениям и продуктам их сгорания (рис. 1.3. и 1.4).

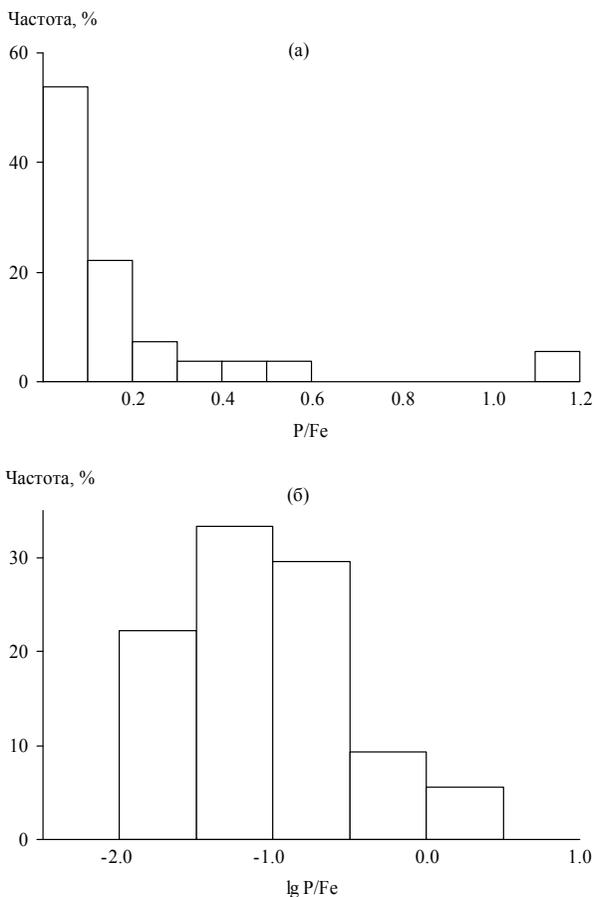


Рис. 1.1. Частоты встречаемости весовых отношений P/Fe в атмосферных аэрозолях (а) и их логарифмов (б), $n = 54$ [189]

Исходя из величин отношений P/Fe и P/Al можно сделать вывод, что атмосферный аэрозоль по сравнению с терригенным материалом в большинстве случаев обогащен фосфором. Когда в составе аэрозолей преобладают крупные фракции, генетически связанные с эоловым выносом терригенного материала, значения P/Fe и P/Al приближаются к таковым для горных пород и почв. В районах интенсивного поступления в атмосферу фрагментов живых и отмерших растений, а также продуктов их сгорания наблюдается резкое увеличение отношений P/Fe и P/Al в аэрозолях. Например, очень высокие значения данных отношений свойственны тропическим лесам Амазонии, причем в сухой сезон они существенно выше, чем в период дождей ($P/Fe = 1.19$ и 0.30 ,

$P/Al = 0.86$ и 0.19 соответственно) [265]. Высокие значения P/Fe и P/Al связаны с вкладом органического материала, особенно в сухой сезон, когда происходит широкомасштабное выжигание растительности и в атмосферу поступает большое количество продуктов ее сгорания. Именно растения характеризуются максимальными величинами отношений P/Fe и P/Al (см. табл. 1.1), в связи с чем при сгорании биомассы можно ожидать значительное увеличение абсолютных концентраций фосфора, железа и алюминия в твердых продуктах горения по сравнению с их распространенностью в исходном материале (1500, 120 и 250 мкг/г соответственно).

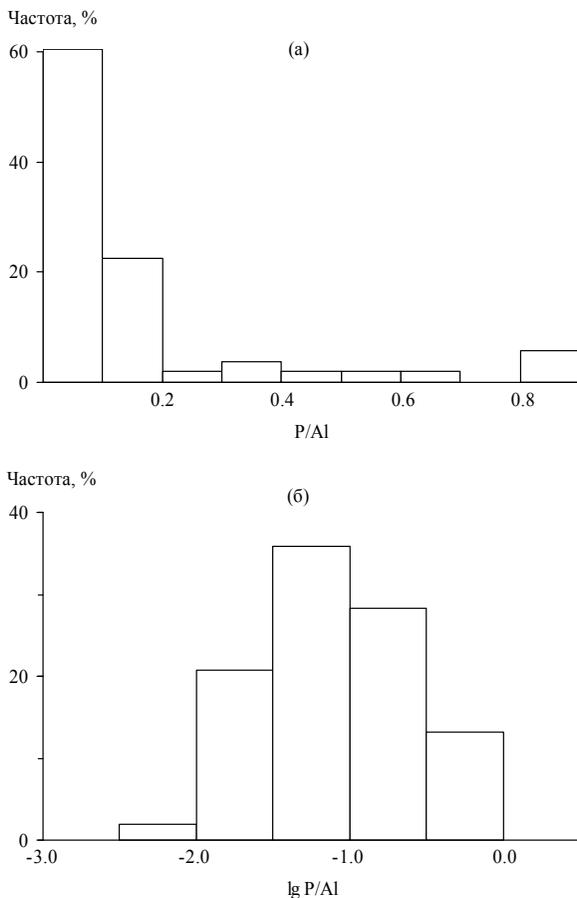


Рис. 1.2. Частоты встречаемости весовых отношений P/Al в атмосферных аэрозолях (а) и их логарифмов (б), $n = 53$ [189]

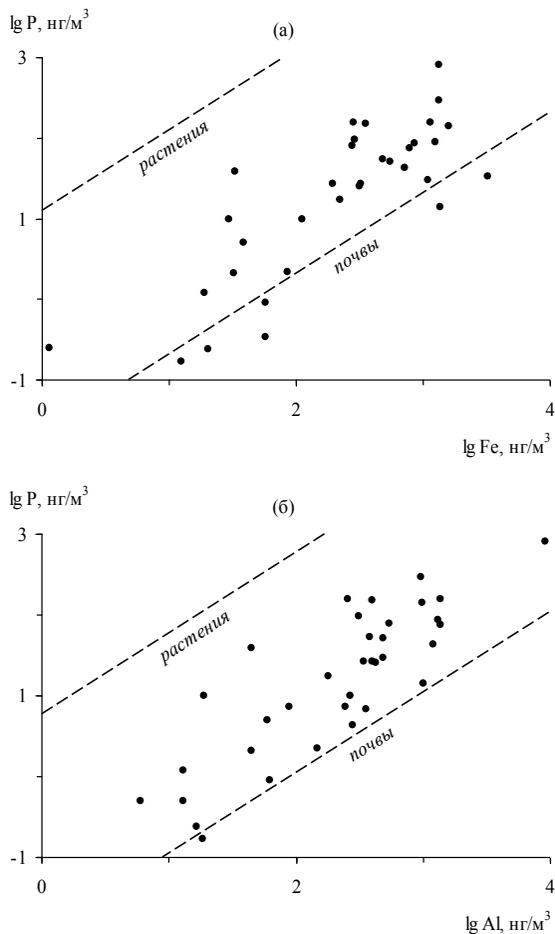


Рис. 1.3. Зависимость концентрации фосфора от содержания железа (а) и алюминия (б) в атмосферном воздухе

Считая почвенный и растительный покровы главными поставщиками фосфора в атмосферу, по величинам отношений P/Fe и P/Al в них и аэрозолях можно оценить относительные вклады этих источников:

$$\left(\frac{P}{Fe}\right)_{\text{аэрозоль}} = x \left(\frac{P}{Fe}\right)_{\text{почвы}} + (1-x) \left(\frac{P}{Fe}\right)_{\text{растения}}, \quad (1.1)$$

$$\left(\frac{P}{Al}\right)_{\text{аэрозоль}} = x \left(\frac{P}{Al}\right)_{\text{почвы}} + (1-x) \left(\frac{P}{Al}\right)_{\text{растения}}, \quad (1.2)$$

где x и $(1 - x)$ – соответственно доли фосфора почвенного и растительного происхождения в составе атмосферного аэрозоля. Для среднегеометрических значений $P/Fe = 0.090$ и $P/Al = 0.074$ в аэрозолях с использованием данных табл. 1.1 о величинах этих отношений в почвах и растениях получим, что $x = 99.4\%$ при расчете по железу или 98.9% при расчете по алюминию. Таким образом, для объяснения повышенных концентраций фосфора в аэрозолях по сравнению с содержанием в почвах достаточно добавления $0.6-1.1\%$ растительного материала.

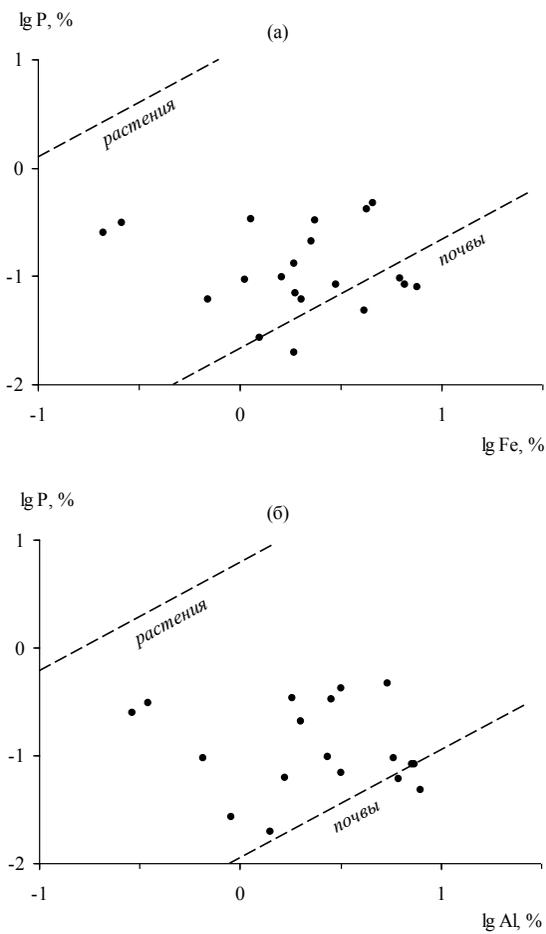


Рис. 1.4. Зависимость концентрации фосфора от содержания железа (а) и алюминия (б) в атмосферном аэрозоле

Один из источников поступления фосфора в атмосферу – вулканизм, сопровождающийся выбросом пепла и высокотемпературных флюидов. Абсолютное содержание фосфора в вулканических пеплах несильно отличается от такового в изверженных горных породах, хотя единичные наблюдения за составом аэрозолей в районах современной вулканической активности как будто указывают на увеличение отношений P/Fe и P/Al по мере приближения к кратеру вулкана. Так, во время извержения вулкана Этна для аэрозолей, собранных с самолета на расстоянии 9 км, величины отношений P/Fe и P/Al составляли соответственно 0.22 и 0.20, а на расстоянии 11–164 км – 0.09 и 0.04 [457].

Сравнение состава атмосферных осадков во время извержения вулкана Сент-Хеленс (01.05–12.06.1980 г.) и осадков, выпавших в аналогичный период 1975–1979 гг., не показало резких различий в поступлении фосфора из атмосферы. Так, в период извержения поступление фосфора из атмосферы составило 0.024, 0.010 и 0.061 мг/(м² сут) соответственно для фосфатного, органического и нерастворимого фосфора, а аналогичные величины для обычных условий были равны 0.034, 0.026 и 0.090 мг/(м² сут) [439]. Высокое содержание молекулярного водорода в вулканических газах позволяет предположить, что часть фосфора поступает в атмосферу в форме фосфина, который быстро окисляется до оксидов фосфора, сорбируемых затем высокодисперсными частицами пепла. Возможно, некоторое количество фосфора выносится в форме галлоидных соединений, однако экспериментальных данных, подтверждающих это, нет. Тем не менее состав конденсатов вулканических эманаций и твердых сублиматов (табл. 1.2) указывает на заметное обогащение фосфором воздушной среды по сравнению с изверженными породами.

Исходя из предположения о пропорциональности выноса фосфора и серы и принимая весовое отношение P/SO₂ равным $1.5 \cdot 10^{-4}$ [2, 512], можно вычислить, что при годовом глобальном выбросе вулканической серы в $6 \cdot 10^5$ – $2.3 \cdot 10^6$ т [276] вынос фосфора составит 90–3450 т/год. Если это количество фосфора дополнительно войдет в состав терригенного аэрозоля, поступление которого в результате эоловых процессов оценивается в 4.6–8.3 млрд. т/год [187], то концентрация фосфора увеличится не более чем на 0.0001%, т.е. вклад вулканических эманаций в баланс фосфора будет практически неощутимым.

Другой источник фосфора в атмосфере связан со срывом поверхностного микрослоя воздушными пузырьками и образованием при схлопывании последних мельчайших капелек водного аэрозоля. В поверхностном микрослое по сравнению с подповерхностной водой происходит концентрирование минерального, органического и общего фосфора, включая взвешенные формы. По величинам коэффициентов накопления (K_n), равных отношениям концентраций в поверхностном микро-

слое и подповерхностной воде, формы фосфора располагаются в ряд: $P_{\text{мин}} < P_{\text{общ}} < P_{\text{орг}}$ [52, 53, 185].

Таблица 1.2. Концентрации (мкг/г) фосфора, железа и алюминия и их соотношения в вулканических эманациях

Вулкан	$T, ^\circ\text{C}$	P	Fe	Al	P/Fe	P/Al	Ссылка
<i>Конденсаты</i>							
Безымянный, Камчатка	450	2.63	2.91	1.32	0.90	1.99	[134]
То же	75	0.35	Сл.	1.3	–	0.27	«
Толбачик, Камчатка	385– 1020	5.4	32	84	0.17	0.065	[122]
Шова-Шинзан, Япония	760	0.91	1.3	15	0.70	0.061	[232]
То же	525	0.98	1.2	14	0.82	0.070	«
«	220	0.26	5.9	1.3	0.044	0.20	«
Момотомба, Никарагуа	875– 886	7	14.6	10	0.48	0.70	[512]
<i>Сублиматы</i>							
Мерапи, Ин- донезия	–	190	18200	440	0.010	0.43	[554]

Наиболее вероятным механизмом обогащения поверхностного микрослоя фосфором является флотация воздушными пузырьками гидрофобного растворенного и взвешенного органического вещества, микроорганизмов, частиц минеральной взвеси, покрытых гидрофобной органикой [185]. Жизнедеятельность гидробионтов – продуцентов органического вещества в водоемах, по-видимому, является главным фактором, контролирующим содержание всех форм фосфора в поверхностном микрослое. Наблюдения на Можайском водохранилище [52] показали схожий в общих чертах характер изменений во времени K_n фосфора и величин бихроматной и перманганатной окисляемости, а также тенденцию роста K_n фосфора к концу вегетационного периода.

Концентрация общего фосфора в поверхностном микрослое океанов, морей и континентальных водоемов находится в одном диапазоне величин (табл. 1.3) и, несмотря на небольшое число определений, среднее ее значение, по-видимому, можно принять равным 40–50 мкг P/л. Эта величина относится к поверхностному слою воды толщиной порядка 200 мкм, тогда как все значимые отличия химического состава поверхностного микрослоя и подповерхностной воды сосредоточены в слое толщиной менее 1–2 мкм. Поскольку воздушные пузырьки срывают поверхностный микрослой толщиной около 2 мкм [243], обогащение

фосфором водных аэрозолей должно быть примерно в 100 раз выше: 5000 мкг Р/л при средней концентрации фосфора в подповерхностной воде 50 мкг/л. Основным источником водных воздушно-пузырьковых аэрозолей является Мировой океан, поэтому концентрация 5000 мкг Р/л соответствует содержанию фосфора в пересчете на сухие морские соли ~140 мкг Р/г, что в 14 раз меньше среднего содержания фосфора в терригенном аэрозоле. При сравнимых величинах поступления в атмосферу терригенных и водных морских аэрозолей [143, 187] значение последних, очевидно, невелико.

Таблица 1.3. Концентрации и коэффициенты накопления общего фосфора в водном поверхностном микрослое (числитель – средние значения, знаменатель – диапазон значений)

Район наблюдений	Концентрация, мкг Р/л		K_{Π}	Ссылка
	поверхностный микрослой	подповерхностная вода		
Тихий океан, Гавайи	12.4	3.1	4.0	[271]
Побережье Перу–Калифорнии	69.4	26.7	2.7	[580]
	49.6–93.0	21.7–40.3	1.3–3.6	
Саргассово море	11.5	<0.6	>19.2	[46]
	9.6–15.2			
Каспийское море	81.7	34.5	2.8	[79]
	39–158	11–100	1.5–9.4	
То же	141	55	3.7	[80]
	38–478	10–584	0.8–11.2	
Можайское водохранилище	84	51	1.8	[177]
	34.6–169	18.3–95.5	1.1–2.9	
То же	152	73	2.0	[52]
	35–1470	21–1600	0.8–16.7	
Вулкан Ксудач, оз. Ключевое	24	21	1.1	[53]
	21–24	18–25	0.9–1.5	
Там же, оз. Штюбеля, сликов нет	38	25	1.6	«
	21–70	16–33	0.7–3.3	
То же, слики присутствуют	100	22	4.2	«
	28–287	18–27	1.6–10.6	

Имеются немногочисленные, но весьма интересные данные по содержанию фосфора в водорастворимой и нерастворимой фракциях атмосферных аэрозолей. Для аэрозолей, собранных методом фильтрации на разных высотах в тропической части Северной Атлантики, установлено, что на высоте 300 м концентрация водорастворимого фосфора в среднем составляет 1000 мкг/г, а на высотах 2.4–5.3 км уменьшается до 200 мкг/г [555]. По данным [384], средняя концентрация растворимого фосфора в аэрозолях над Средиземным морем была равна 840 мкг/г, что составляло ~50% его общего содержания. В аэрозолях, генетически связанных с выносом терригенного материала с пустынных территорий, концентрация водорастворимого фосфора составляет 120–160 мкг/г [384, 555], т.е. заметно меньше, чем в океанском аэрозоле, образующемся при разрушении воздушных пузырьков на поверхности моря.

Следовательно, можно предположить, что процессы выноса морских солей в атмосферу сопровождаются сильным обогащением брызг фосфором. Действительно, согласно результатам экспериментов по моделированию процессов генерации брызг морской воды [371], при разрушении воздушных пузырьков концентрации минерального и органического фосфора в образующихся аэрозолях увеличиваются соответственно в 6–8 и 100–200 раз. Более интенсивный вынос органического фосфора согласуется с представлениями о флотационном механизме обогащения морских аэрозолей химическими элементами [185]. На большой высоте, куда попадает лишь малая часть капельного выноса, количество фосфора океанского генезиса должно уменьшаться. Это, в свою очередь, должно приводить к снижению концентраций его водорастворимых форм, что и наблюдается в действительности.

В аэрозоле, собранном вблизи побережья северной части Новой Зеландии, водорастворимые формы фосфора составляют 3.9% его общего содержания, что по порядку величины соответствует аналогичным определениям в дюнном и пляжном песке (соответственно 2.0 и 7.7%) [311].

К сожалению, даже зная коэффициенты фракционирования фосфора при капельном выносе морских солей, трудно оценить величину его общего поступления в атмосферу, поскольку вследствие биологических процессов концентрация фосфора подвержена исключительно сильным колебаниям и нередко близка к пределу чувствительности аналитических методов. Допустим, что средняя концентрация фосфора в поверхностных водах океана равна 10 мкг Р/л. Тогда при коэффициенте фракционирования, равном 40 [371], расчетная концентрация фосфора в брызгах морской воды составит 400 мкг Р/л, или 11 мкг Р/г в пересчете на морские соли. Ежегодно с поверхности морей и океанов выносятся 1.8–1.9 млрд. т солей [143] и с ними должно выноситься до 20 тыс. т Р/год, что в 3–200 раз больше поступления фосфора с вулка-

ническими эманациями. Но и в этом случае средняя концентрация фосфора океанского генезиса в глобальном аэрозоле не будет превышать 200 мкг Р/г, т.е. 10% его общего содержания.

По абсолютным концентрациям фосфора к аэрозолям близка летучая зола углей и торфа (~1300 мкг Р/г), поэтому можно предположить заметное участие выбросов предприятий теплоэнергетики в формировании относительно высокого уровня распространенности фосфора в атмосфере. Однако для золы углей и торфа вследствие значительного содержания железа и алюминия отмечены намного более низкие величины отношений Р/Fe и Р/Al, чем в аэрозолях. Таким образом, выбросы предприятий теплоэнергетики вряд ли можно считать главным источником фосфора в атмосфере.

В крупных городах значительная часть отходов в настоящее время утилизируется в мусоросжигательных установках, выбросы которых характеризуются аномально высокими значениями отношений Р/Fe и Р/Al (в среднем 1.1 и 0.49), что приближается к таковому в наземной растительности и выше, чем в других объектах (см. табл. 1.1). Причина этого заключается в большом количестве органических остатков в городском мусоре. Отношения Р/Fe и Р/Al в аэрозольных выбросах мусоросжигательных печей намного выше для фракции <2.5 мкм (2.86 и 2.74) по сравнению с фракцией 2.5–10 мкм (0.56 и 0.17) [454]. Поэтому сжигание мусора в специальных печах, а также неорганизованное сжигание может играть существенную роль в пределах не только городов, но и регионов с высокой плотностью населения.

Заводы по производству минеральных удобрений сильно загрязняют атмосферу, однако это загрязнение имеет локальный характер. Так, содержание фосфора в атмосферных осадках на расстоянии 800 м от комбината минеральных удобрений составляло 1700 ± 300 мкг/л, тогда как в 40 км от него наблюдался фоновый уровень концентраций <10 мкг Р/л [69].

Металлургическая промышленность также служит источником фосфора в атмосфере. В пылевых выбросах различных предприятий черной металлургии массовое содержание фосфора изменяется от десятых долей до 1–2% при отношении Р/Fe, равном 0.01 [545], что близко к значению аналогичного показателя для терригенного материала. При типичном удельном выбросе пыли ~10 кг на 1 т металла [545] и мировом годовом объеме выплавки $3 \cdot 10^8$ т масса выбрасываемой в атмосферу пыли составляет $3 \cdot 10^6$ т. Масса терригенного аэрозоля, ежегодно поступающего в атмосферу в результате ветровой эрозии, оценивается в $(4.6–8.3) \cdot 10^9$ т [187]. Таким образом, в глобальном масштабе выбросы черной металлургии составляют ~0.05% и роль этого производства в геохимии фосфора в атмосфере невелика. По-видимому, лишь в непосред-

ственной близости к предприятиям черной металлургии их выбросы становятся существенным фактором в атмосферной геохимии фосфора.

Некоторое воздействие на распространенность фосфора в атмосфере могут оказывать сельскохозяйственные работы, связанные с внесением удобрений. В частности, отмечено увеличение содержания фосфора в приземных слоях воздуха весной, в период внесения удобрений, при довольно стабильной концентрации в другие времена года [249].

Повышенные значения отношений P/Fe и P/Al (соответственно 0.24 и 0.18) наблюдаются в выхлопах автотранспорта [320]. В городах с интенсивным движением можно ожидать ощутимое увеличение отношений P/Fe и P/Al по сравнению с терригенной составляющей аэрозолей, где эти отношения равны в среднем 0.02 и 0.01. В США автотранспорт выделяет $\sim 1.1 \cdot 10^6$ т аэрозолей, что при содержании фосфора в летучей золе жидкого топлива ~ 100 мкг/г [187] обеспечивает поступление из данного источника 110 т P/год. Результаты расчетов свидетельствуют, что автотранспорт всего мира ответствен за поступление в атмосферу незначительного количества фосфора (300–400 т/год).

Итак, главными источниками поступления фосфора в атмосферу являются эоловая эрозия почвенного покрова и выжигание растительности, тогда как другие источники, вероятно, дают дополнительно не более 1% общего поступления фосфора [189]. Существенную роль могут играть продукты метаболизма наземной растительности (споры, пыльца, мелкие растительные остатки), что качественно подтверждается данными [315], но пока не может быть количественно оценено.

Выведение фосфора из атмосферы в составе сухих выпадений.

По данным разных авторов [24, 132, 311, 326, 369, 396], с сухими выпадениями связано от 15 до 90% общего поступления фосфора из атмосферы. Интенсивность сухих выпадений зависит от многих причин: концентрации аэрозолей в воздухе, динамического состояния атмосферы, рельефа, гидрометеорологических характеристик местности и целого ряда других факторов. Гравитационное осаждение аэрозолей из атмосферы обычно описывается полуэмпирическим уравнением

$$F_i = v_i C_i, \quad (1.3)$$

где F_i – поступление компонента i на поверхность земли или водоемов, кг/(га год); v_i – скорость гравитационного осаждения, см/с; C_i – концентрация компонента i в воздухе в составе аэрозолей, мкг/м³. Поскольку v_i измерить невозможно, ее рассчитывают исходя из экспериментально определенных значений F_i и C_i . К сожалению, для фосфора имеется очень мало оценок v_p , которые к тому же довольно сильно различаются. В частности, в районе оз. Гурон скорость гравитационного осаждения оценена в 0.57 см/с при массовом медианном размере аэрозолей < 1 мкм

[326], тогда как на севере Новой Зеландии величина v_p составила 1.8 см/с при значительно большем массовом медианном размере аэрозолей (6.8 мкм) [311]. Близкая скорость гравитационного осаждения ($v_p = 2.4$ см/с) отмечена в лесистой местности Англии [369].

На основании результатов исследований в Мировом океане была оценена скорость гравитационного осаждения минеральных аэрозолей, содержащих большую часть фосфора [336]. Для районов открытого океана средняя скорость была принята равной 0.4, для береговых и прибрежных районов – 2 см/с. По-видимому, последнее значение с известной долей вероятности можно считать типичным для континентальных районов. Использование такого значения v_p при средней запыленности континентальной атмосферы 30 мкг/м^3 [187] позволяет определить массу золотого терригенного материала, ежегодно осаждающегося в виде сухих выпадений: ~2.8 млрд. т. Это значение близко к оценке поступления золотого терригенного материала в атмосферу (4.6–8.3 млрд. т/год [187]), поскольку некоторое занижение первой величины связано с тем, что часть терригенного аэрозоля выводится с атмосферными осадками.

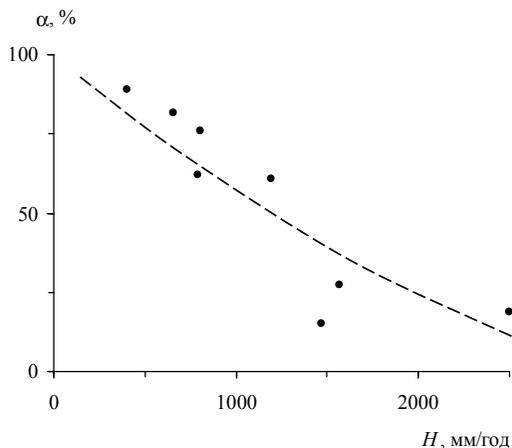


Рис. 1.5. Зависимость доли сухих выпадений фосфора α от среднегодового количества атмосферных осадков H (по данным [183])

Интересно определить относительную роль сухих и влажных выпадений в удалении фосфора из атмосферы. На рис. 1.5 показана зависимость доли сухих выпадений фосфора от среднегодового количества осадков. Из этих данных следует, что не только в аридных районах, но и в районах с количеством осадков до 1200 мм/год более 50% фосфора

поступает на земную поверхность в результате гравитационного осаждения аэрозолей.

Поскольку основной источник фосфора в атмосфере – суша (эоловая эрозия почвенного покрова, поступление растительных остатков и продуктов сгорания растительности), можно ожидать существенное уменьшение потоков фосфора из атмосферы на поверхность водоемов по мере удаления от береговой линии. Результаты многочисленных наблюдений подтверждают данное предположение: в [370] установлено экспоненциальное уменьшение содержания валового фосфора в нижних слоях атмосферы от восточного побережья США к центральным районам океана:

$$P = P_0 e^{-kl}, \quad (1.4)$$

где l – расстояние от берега, км; k – постоянный коэффициент, км⁻¹; P_0 и P – соответственно концентрации фосфора в атмосфере на берегу и на удалении от него на l км. При этом значение k для района севернее м. Гаттерас – Бермудские о-ва составило 0.0013, а южнее – 0.0023 км⁻¹. Сходная закономерность обнаружена при измерениях потоков сухого осаждения фосфора из атмосферы (F , мкмоль P/(м² сут)) на поверхности небольшого олиготрофного оз. Миррор (Нью-Хэмпшир, США) [315]:

$$F = A + B e^{-kl}, \quad (1.5)$$

где A и B – постоянные величины. Согласно результатам летних наблюдений 1986 и 1987 гг., для общего фосфора $k = 6 \cdot 10^{-5}$ и $2.4 \cdot 10^{-4}$ км⁻¹. Несмотря на заметные различия коэффициента k в разные годы, оценки поступления валового фосфора различались незначительно и составляли 10.9 и 13.1 мкмоль P/(м² сут) в 1986 и 1987 гг. Эти данные указывают на то, что сухие выпадения при прочих равных условиях будут играть важную роль для небольших водоемов.

Таким образом, из проведенного анализа распределения и миграции фосфора в составе атмосферного аэрозоля следует, что содержание фосфора в приземных слоях атмосферы сильно колеблется, что определяется в основном пространственно-временной изменчивостью общей запыленности воздуха. Атмосферный аэрозоль содержит в 2–5 раз больше фосфора, чем породы земной коры и почвы. Основными источниками фосфора в атмосфере, по-видимому, являются эоловая эрозия почв и аэрозоли, образующиеся в процессе сгорания растительной биомассы, а также аэрозоли растительного происхождения (споры, пыльца, мелкие растительные фрагменты и т.п.). Сухие выпадения – важный источник фосфора в водных экосистемах, доля которого в общем поступлении фосфора из атмосферы возрастает от 20 до 60–80% при уменьшении среднегодового количества осадков от 2000 до 1000–500 мм/год.

1.2. ФОСФОР В АТМОСФЕРНЫХ ОСАДКАХ

Важная роль атмосферных осадков в миграции химических элементов отмечалась многими исследователями. В последние годы этому вопросу уделяется особенно много внимания в связи с антропогенным изменением окружающей среды. В морских и континентальных водных экосистемах фосфор лимитирует биологическую продуктивность и в значительной степени определяет уровень эвтрофикации водоемов. При изучении 55 озер севера и центральной части Флориды установлено, что выпадение осадков на акватории дает от 12 до 59% всего поступления фосфора [260]. Привнос фосфора с атмосферными осадками в Балтийское море составляет ~30% его поступления с речным стоком [132], причем водосбор Балтийского моря испытывает очень сильную антропогенную нагрузку, приводящую к высоким концентрациям фосфора в речных водах. Допускается, что в олиготрофных акваториях морей и океанов дождевые осадки могут быть главным источником водорастворимого фосфора [469].

Обобщение данных о концентрациях минерального и общего фосфора в атмосферных осадках показало, что они изменяются от нескольких до многих сотен мкг Р/л при наиболее часто встречающихся значениях (~2/3 всех определений) соответственно 0–20 и 10–40 мкг Р/л (рис. 1.6 и 1.7). Аналогичная картина наблюдается для поступлений, которые в 70% случаев составляют 0–0.2 и 0.1–0.4 кг Р/(га год) соответственно для $P_{\text{мин}}$ и $P_{\text{общ}}$ (рис. 1.8), причем для $P_{\text{мин}}$ 28% приходится на интервал 0–0.5 и 24% на интервал 0.05–0.1 кг Р/(га год). Результаты статистической обработки данных о концентрациях минерального и общего фосфора в атмосферных осадках и их поступлении на поверхность суши приведены в табл. 1.4.

Таблица 1.4. Концентрация фосфора в атмосферных осадках и его поступление на земную поверхность с влажными выпадениями [190]

Параметр	Концентрация, мкг Р/л		Поступление, кг Р/(га год)	
	$P_{\text{мин}}$	$P_{\text{общ}}$	$P_{\text{мин}}$	$P_{\text{общ}}$
Число мест наблюдений	130	97	104	77
Среднее арифметическое	30	73	0.22	0.36
Среднее медианное	13	34	0.093	0.23
Среднее геометрическое	15	33	0.11	0.25

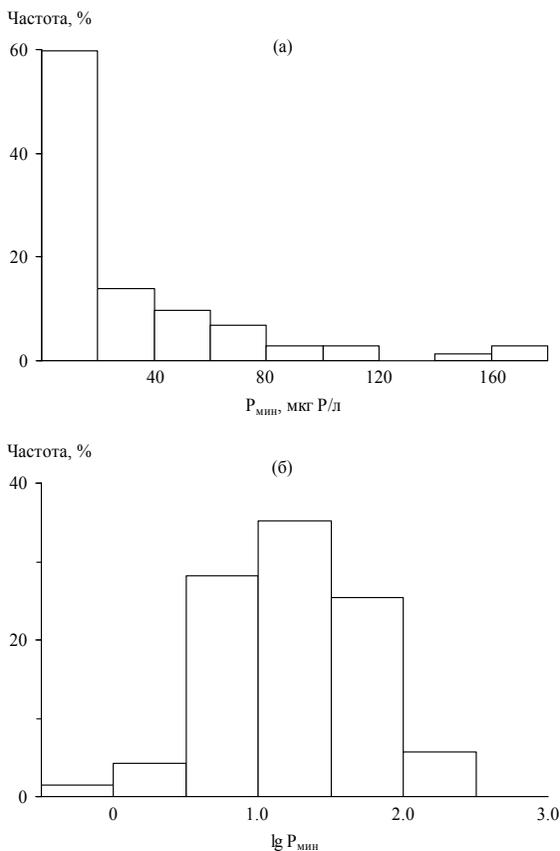


Рис. 1.6. Частоты встречаемости концентраций минерального фосфора в атмосферных осадках (а) и их логарифмов (б) [190], $n = 71$ (число мест наблюдений)

Некоторые аномально высокие концентрации и поступления фосфора трудно объяснимы. К таковым относятся чрезвычайно высокие концентрации общего фосфора в осадках, собранных на побережье Индии в период муссонов (980 мкг P/л) [568], на севере Нигерии (555 мкг P/л) [408], в окрестностях Венеции (480 мкг P/л) [376], в Таллине (760 мкг P/л) [226], а также поступления фосфора с влажными выпадениями в некоторых районах Польши (1.3–1.8 кг P/(га год)) [335], на Женевском озере (1.45 кг P/(га год)) [527] и оз. Валенсия в Венесуэле (1.6 кг P/(га год)) [438]. Некоторые из этих результатов, возможно, обусловлены погрешностями отбора и анализа проб. Однако отметим, что вследствие более высокой общей запыленности воздуха и, особенно, присутствия значительных количеств продуктов сгорания органическо-

го топлива содержание фосфора в атмосфере городов, как правило, выше, чем в сельской местности, и поэтому атмосферные осадки в пределах урбанизированных территорий характеризуются повышенными концентрациями фосфора. Об этом свидетельствует высокое содержание фосфора в атмосферных осадках таких крупных городов, как Чикаго (110 мкг Р/л), Торонто (240 мкг Р/л), Геттинген (350 мкг Р/л) [299, 341, 522]. Продукты сгорания растительности во время лесных пожаров, при специальном выжигании растительного покрова, а также мелкие растительные остатки, споры, пыльца и иные продукты метаболизма растений могут давать существенное увеличение сезонных концентраций фосфора в атмосфере сельских районов. Возможно, наблюдаемые аномально высокие концентрации и поступления фосфора на побережье Индии, в Нигерии, Флориде и Венесуэле связаны именно с такими периодами.

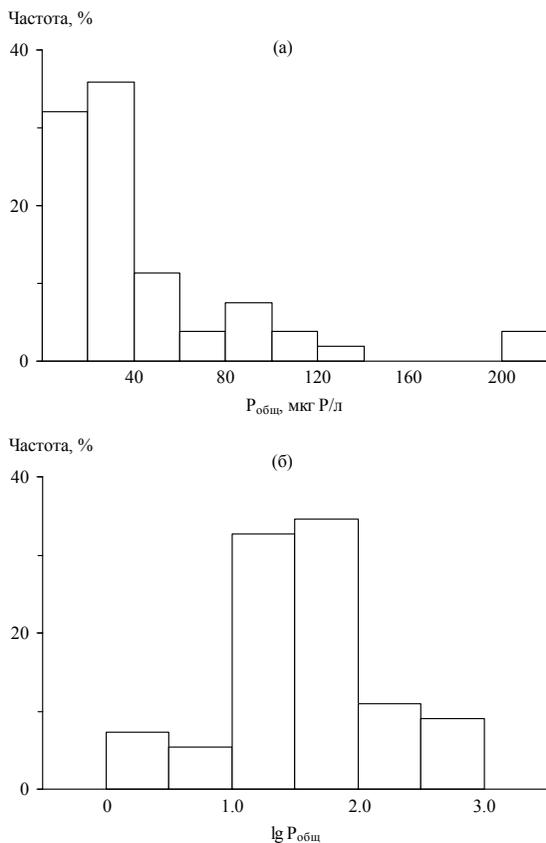


Рис. 1.7. Частоты встречаемости концентраций общего фосфора в атмосферных осадках (а) и их логарифмов (б) [190], $n = 53$ (число мест наблюдений)

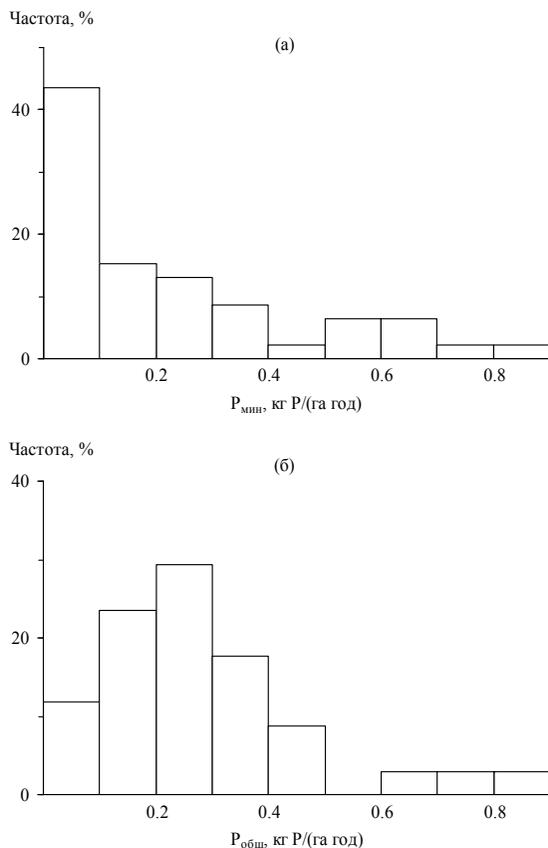


Рис. 1.8. Частоты встречаемости величин поступления минерального (а) и общего (б) фосфора с атмосферными осадками [190], $n = 46$ для $P_{\text{мин}}$ и 34 для $P_{\text{общ}}$ (число мест наблюдений)

Особый интерес представляет вопрос об участии в атмосферной геохимии фосфора растительных остатков и продуктов метаболизма растений. При изучении атмосферных осадков Грузии [224] было обнаружено явно выраженное сезонное изменение содержания фосфора в дождевой воде с максимумом в летний период. Такая тенденция свойственна в одинаковой степени приморским, городским и горным территориям (рис. 1.9), т.е. максимальные концентрации фосфора везде приурочены к кульминации вегетационного периода. Помимо растительных остатков, спор и пыльцы, растения могут поставлять фосфор в атмосферу в виде летучих продуктов метаболизма и образующихся на поверхности листьев и хвои твердых минерально-органических выделений – нелету-

чих продуктов транспирации. Для многих химических элементов, в том числе компонентов основного солевого состава и тяжелых металлов, этот процесс имеет экспериментальные доказательства. Для фосфора подобных данных нет, однако опыты по изучению конденсата влаги из свежесрезанных листьев показали качественное присутствие значительных количеств фосфора [212]. Известно, что в атмосферной влаге, просочившейся сквозь кроны деревьев, фосфора содержится в 5–10 раз больше, чем в дождевой воде, собранной в том же районе на открытой территории. Так, в одном из районов Ганы на открытом месте дождевая вода содержала 20–30, а под кронами деревьев – до 250 мкг Р/л [490]. В Армении, в Дилижанском заповеднике, концентрация фосфора в дождевой воде открытых мест была почти в 3 раза ниже, чем в прошедшей сквозь кроны деревьев (соответственно 180 и 520 мкг Р/л) [148].

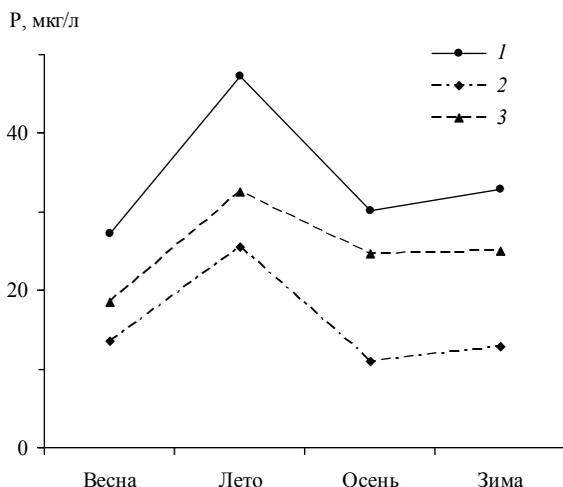


Рис. 1.9. Сезонная изменчивость концентрации фосфора в атмосферных осадках горных (1), приморских (2) и городских (3) районов Грузии [224]

Аномально высокие концентрации фосфора в атмосферных осадках в большинстве случаев сопровождаются такими же аномально высокими концентрациями азота – другого главного биогенного элемента (рис. 1.10а); аналогичная зависимость наблюдается и для поступлений фосфора и азота (рис. 1.10б) [132, 321, 335, 372, 376, 383, 438, 456, 482, 484, 527, 547]. Поэтому отмеченная закономерность может служить косвенным свидетельством важной роли биогенных источников фосфора в атмосфере и атмосферных осадках.

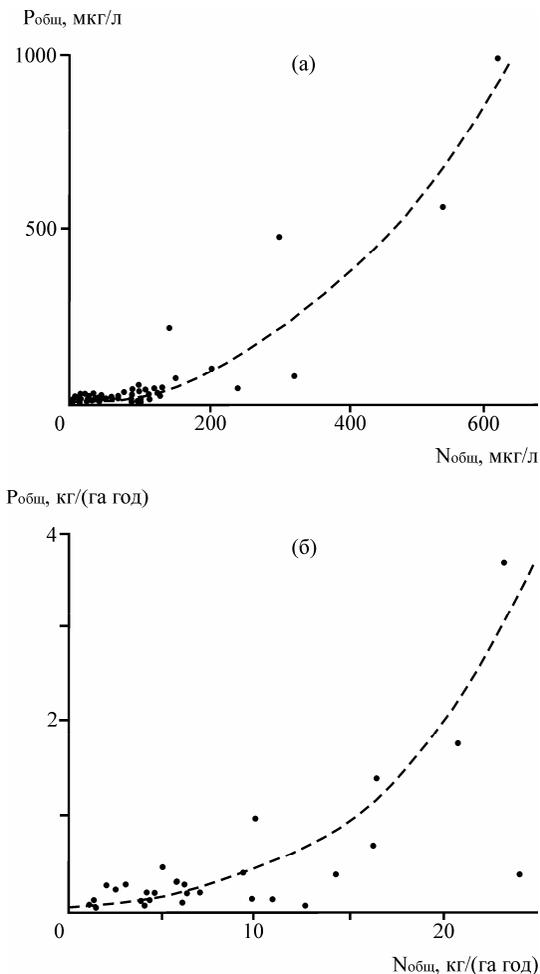


Рис. 1.10. Связь между концентрациями общего фосфора и общего азота в атмосферных осадках (а) и величинами их поступления из атмосферы на поверхность водосборов (б) [190]

Явно выраженных различий концентраций и поступлений фосфора в разных физико-географических зонах континентов не установлено [190]. Вместе с тем дожди над океанами содержат примерно на порядок меньше фосфора, чем над сушей [370, 580], что согласуется с имеющимися представлениями о преобладании континентальных источников фосфора в атмосфере.

На Северном полюсе наблюдались низкие концентрации фосфора (2 мкг Р/л) [412], однако в Антарктиде, в пос. Мирный и Земле Эндбери, отмечалось более высокое его содержание: 11–15 мкг Р/л [139, 451]. Эти различия могут быть обусловлены разным возрастом образцов снега. Свежевыпавший снег обычно содержит небольшое количество примесей, но с течением времени (до следующего снегопада) содержание примесей в нем увеличивается за счет сухого осаждения аэрозолей. Поэтому в свежеснеговом снеге концентрация фосфора заметно меньше, чем в лежалом (табл. 1.5).

Таблица 1.5. Концентрации минерального и общего фосфора в снеге [39]

Образец	Концентрация, мкг Р/л	
	Р _{мин}	Р _{общ}
Свежевыпавший снег	3	7
Слой снега 15–20 см	16	21
Разрез снежного покрова	19	39

Состав атмосферных осадков определяется преимущественно процессами взаимодействия атмосферной влаги и аэрозолей, поэтому концентрация фосфора зависит, главным образом, от запыленности воздуха. Этим объясняется закономерное снижение концентрации фосфора в атмосферных осадках над Атлантическим океаном по мере удаления от берега [370]. В Балтийском море после долгого засушливого периода концентрации минерального, общего и органического фосфора были соответственно в 4,6, 7,0 и 33 раза выше, чем после продолжительных дождей [132]. Это указывает на различное поведение разных форм фосфора в атмосфере. Можно предположить, что гравитационное осаждение органического фосфора, входящего преимущественно в состав легких растительных остатков и продуктов метаболизма, происходит с меньшей скоростью по сравнению с более тяжелыми и крупными минеральными частицами терригенного происхождения, а это, в свою очередь, вызывает его относительное накопление в атмосфере в сухие периоды. В некоторых работах отмечалась обратная корреляция между содержанием фосфора в атмосфере и количеством осадков, обусловленная вымыванием фосфорсодержащих аэрозолей [535]. Однако между концентрацией фосфора в атмосферных осадках и годовым количеством последних корреляция отсутствует, что, очевидно, связано с сильной пространственно-временной изменчивостью соотношения источников фосфора в атмосфере [190].

Четко выраженной зависимости концентрации фосфора в атмосферных осадках от высоты местности над уровнем моря не наблюдается. В Алазанской долине содержание минерального фосфора в осадках на высотах 300–1800 м над уровнем моря составило 40 ± 10 мкг Р/л [1]. В Гималаях лед содержал 12 мкг Р/л, что характерно для многих равнинных территорий, где отсутствует сильное антропогенное воздействие [464]. На территории Грузии осадки в горных районах содержали больше фосфора, чем в приморских и городских районах (соответственно 38, 13 и 21 мкг Р/л) [224]. Это будто бы противоречит факту уменьшения запыленности воздуха с высотой. Но следует обратить внимание на способность аэрозолей исключительно сильно концентрироваться в туманах, которые типичны для высокогорных районов. О масштабах этого явления позволяют судить следующие данные: при концентрации фосфора 130 мкг Р/л в воде тумана содержалось 1400 мкг Na/л, 400 мкг Fe/л и 220 мкг Si/л [409].

Значительная часть общего фосфора в атмосферных осадках присутствует в форме взвешенного вещества разной степени дисперсности, что необходимо учитывать при интерпретации результатов химических анализов, поскольку в публикациях часто не упоминается о фильтрации проб. Наиболее грубые фракции, в частности относительно крупные растительные остатки, отделяются при отстаивании проб перед анализом даже без применения фильтрации, если перед взятием аликвот пробы не перемешиваются. Более мелкие фракции обычно отделяются фильтрацией через мембранные фильтры, но даже в этом случае некоторая часть очень тонких взвесей не задерживается. Поскольку фосфор чаще всего определяется фотоколориметрическим методом в сильно-кислой среде, возможно частичное растворение фосфорсодержащих взвесей. Поэтому термин “растворимая фракция” достаточно условен. Доля растворимых форм общего фосфора составляет 20–80% при средней величине 55% [270, 438, 441, 482, 499, 522, 532, 576]. В первом приближении можно принять, что доля растворимых соединений фосфора в атмосферных осадках составляет примерно половину его общего содержания.

1.3. АТМОСФЕРНОЕ ПОСТУПЛЕНИЕ И СТОК ФОСФОРА С ВОДОСБОРОВ

Атмосферные выпадения многими авторами рассматриваются как важный источник фосфора в речном стоке. Баланс фосфора на водосборах показывает, что поступление этого элемента с атмосферными осад-

ками обычно превышает вынос с речным стоком. Это обстоятельство иллюстрируется данными табл. 1.6, причем случаи превышения стока фосфора над атмосферным поступлением наблюдаются в условиях сильного антропогенного воздействия. Это относится к водосбору оз. Симкое (Канада), где фермерские хозяйства занимают >60% территории, к одному из трех изученных водосборов р. Роде с сельскохозяйственным типом использования земель и малому водосбору Маллиган-Крик (оз. Гурон), испытывавшему максимальную антропогенную нагрузку по сравнению с другими малыми водосборами в этом районе.

Таким образом, в естественном состоянии атмосферное поступление фосфора превышает величину выноса с речным стоком. Подобную ситуацию можно было бы интерпретировать как перенос фосфора из океана на материки с циклическими солями морской воды, как это происходит, например, для натрия и хлора. Однако имеющиеся данные показывают, что концентрация фосфора в морских аэрозолях значительно ниже по сравнению с континентальными аэрозолями и этот источник не может определять распространенность фосфора в континентальной атмосфере. Следовательно, распространенность фосфора в атмосфере контролируется континентальными источниками.

Представленные в табл. 1.7 результаты расчетов интенсивности поступления фосфора в атмосферу из различных источников показывают, что главными и сравнимыми по мощности источниками являются эоловая эрозия почвенного покрова и сгорание наземной растительности. Еще один источник, связанный с поступлением в атмосферу продуктов метаболизма растений (споры, пыльца, летучие органические соединения, мелкие частички растительных остатков), в настоящее время не поддается количественной оценке, однако наблюдения однозначно свидетельствуют о широкой распространенности продуктов метаболизма растений в составе атмосферного аэрозоля.

Как продукты сгорания биомассы, так и продукты метаболизма растений содержат фосфор, извлеченный в конечном счете из почвы. Это означает, что значительная часть фосфора в атмосферных осадках является циклической компонентой биогеохимического круговорота:

почва → растения → аэрозоли → атмосферные осадки → почва.

Поэтому превышение поступления фосфора из атмосферы над его выносом с водосборов в составе речного стока должно рассматриваться как следствие того, что имеющаяся информация характеризует лишь одну (приходную) составляющую химического обмена между атмосферой и водосбором.

Таблица 1.6. Баланс фосфора на малых водосборах

Район наблюдений	Атмосферные осадки (П), кг Р/(га год)		Речной сток (В), кг Р/(га год)		$\frac{П-В}{П}$, %		Ссылка
	Р _{мин}	Р _{общ}	Р _{мин}	Р _{общ}	Р _{мин}	Р _{общ}	
О. Чичагов, Аляска	0.6	0.8	0.2	0.8	+67	0	[547]
Скалистые горы, Колорадо	0.34	–	0.55	–	–62	–	«
Джемисон-Крик, Ванкувер	0.13	–	0.24	–	–85	–	[583]
Оз. Симкое, Онтарио	–	0.183	–	0.316	–	–73	[407]
Восточное Онтарио	–	0.176	–	0.088	–	+50	[531]
Оз. Гурон, р. Окьюк	–	0.11	–	0.09	–	+18	[456]
То же, р. Трout	–	0.11	–	0.06	–	+45	«
То же, р. Блэк-Меллард	–	0.11	–	0.05	–	+54	«
То же, Шмидт-Крик	–	0.11	–	0.03	–	+73	«
То же, Грин-Крик	–	0.11	–	0.08	–	+27	«
То же, Маллиган-Крик	–	0.11	–	0.23	–	–109	«
Р. Роде, лесной водосбор	0.14	0.41	0.06	0.08	+57	+80	[321]
То же, пастбищный водосбор	0.14	0.41	0.01	0.03	+93	+93	«
То же, аграрный водосбор	0.14	0.41	0.15	0.30	–7	+27	«
Шт. Теннесси, Кэмп-Бренч	0.65	–	0.65	–	0	–	[415]
То же, Кросс-Крик	0.53	–	0.37	–	+30	–	«
Шт. Джорджия, Ковита	0.097	–	0.021	–	+22	–	[553]
Центральная Амазония	0.034	–	0.003	–	+91	–	[434]
Сан-Паулу, Бразилия	0.69	–	0.04	–	+94	–	[262]
Рудеплаат, ЮАР	0.57	1.06	0.47	0.50	+18	+53	[290]
Шотландия, Уайт-Леггап	0.31	–	0.088	–	+72	–	[344]
То же, Даггал-Лейп	0.32	–	0.036	–	+87	–	«
Рудные горы, Чехия	0.08	–	0.043	–	+48	–	[495]
Австралия, Мерри-Крик	–	0.101	–	0.016	–	+84	[304]
Там же, Гарднерс-Крик	–	0.092	–	0.190	–	–107	«
Там же, р. Литл-Ярра	–	0.143	–	0.083	–	+42	«
Там же, Кемент-Крик	–	0.132	–	0.024	–	+82	«
Япония, лесной водосбор	0.192	–	0.053	–	+72	–	[388]

Таблица 1.7. Источники фосфора в атмосфере [192]

Источник	Масса аэрозолей, поступающих в атмосферу, млрд. т/год	Содержание фосфора в аэрозолях, %	Поступление фосфора в атмосферу, млн. т/год
Эоловая эрозия почвенного покрова	4.6–8.3	0.08	3.7–6.6
Брызги морской воды	1.8–1.9	0.001	~0.02
Выжигание растительности	0.15–0.60	1.5*	2.3–9.0
Вулканизм	–	–	≤0.003
Сжигание твердого топлива	0.03–0.06	0.1	0.03–0.06
Сжигание жидкого топлива	0.003	0.01	0.0003

* По составу наземной растительности при 10%-ной зольности.

Глава 2

МОБИЛИЗАЦИЯ ФОСФОРА НА ВОДОСБОРАХ

В системе внешних оболочек Земли, где протекает глобальный гидрологический цикл, основное количество фосфора связано с твердым веществом литосферы и в этом виде обладает ничтожной подвижностью. Мобилизация фосфора происходит в результате его перехода в растворенное состояние и водные взвеси под действием разнообразных физических, химических и биологических процессов, причем последние играют ведущую роль. С середины XX века естественные геохимические циклы многих химических элементов на суше были коренным образом изменены в результате хозяйственной деятельности человека, которая нарушила замкнутость биотических круговоротов веществ и способствовала дополнительной мобилизации многих химических элементов, в том числе фосфора [198].

2.1. ИСТОЧНИКИ ФОСФОРА В МАТЕРИКОВОМ СТОКЕ

Первичным источником фосфора для вод материкового стока являются магматические, метаморфические и осадочные породы континентальной литосферы, существенно различающиеся по содержанию этого элемента (табл. 2.1). Максимальные концентрации фосфора свойственны основным и средним магмам; с повышением и понижением кислотности содержание фосфора в магматических породах снижается (рис. 2.1). В осадочных породах содержание фосфора различается не так сильно, и в целом для осадочной оболочки оно чуть выше, чем в гранитах. В метаморфических процессах фосфор ведет себя как инертный компонент, и, по-видимому, его содержание наследуется от исходных пород.

Детальные подсчеты распространенности и состава пород континентальной коры [154] позволяют дать надежную оценку содержания фосфора в верхней части литосферы – зоне активного водообмена, где протекают основные процессы формирования химического состава материкового стока (табл. 2.2).

За исключением обнаруженного в метеоритах шрейберзита $(\text{Fe,Ni})_3\text{P}$, все минералы фосфора, насчитывающие более 200 видов, представлены соединениями ортофосфорной кислоты. Большинство из них являются основными, средними и кислыми фосфатами двух- и трехвалентного

железа, алюминия, кальция, магния и марганца. Во всех типах магматических, метаморфических и осадочных пород, по данным минералогического анализа, количественно преобладает апатит [68, 229]. Распространенность двух других важных минералов фосфора – ксенотима YPO_4 и монацита $CePO_4$ – в 100–1000 раз меньше апатита и только в кислых породах достигает 10% массы последнего [68].

Таблица 2.1. Содержание фосфора в изверженных и осадочных породах континентальной литосферы [138, 154]

Порода	P, мкг/г	Порода	P, мкг/г
<i>Изверженные породы</i>		<i>Осадочные породы</i>	
Гипербазиты	280	Пески и песчаники	620
Базиты	1300	Глины и глинистые сланцы	790
Андезиты, диориты	1350	Карбонатные породы	480
Гранодиориты	980	Кремнистые породы	660
Граниты	600	Эвапориты*	4
Сиениты	800	Вулканические породы	900
		Осадочная толща в целом**	710 (680)

* 50% галита, 50% гипса и ангидрита.

** В скобках – осадочная оболочка без учета эффузивных вулканических пород.

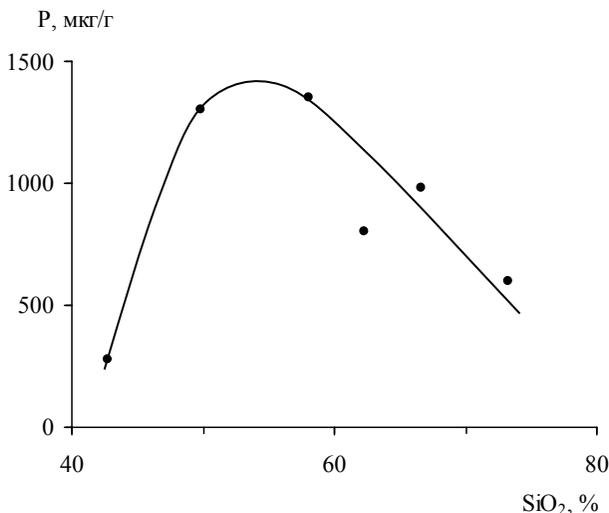


Рис. 2.1. Содержание фосфора в магматических породах разной кислотности

Таблица 2.2. Содержание фосфора в поверхностных слоях континентальной литосферы (по данным [154])

Порода	Площадь выходов на поверхность, %	P, мкг/г
<i>Кристаллические щиты (выходы гранитно-метаморфического слоя)</i>	20.0	610
Граниты и гранитогнейсы	9.3	600
Габброиды	0.4	890
Сиениты и нефелиновые сиениты	<0.02	870
Гипербазиты	<0.02	350
Метапесчаники	0.8	580
Парагнейсы и кристаллические сланцы	7.8	550
Карбонатные породы	0.3	1370
Железистые породы	0.1	470
Амфиболиты и другие метаморфизованные основные эффузивы	0.8	1060
Метаморфизованные кислые эффузивы	0.5	510
<i>Платформы и геосинклинали (осадочная оболочка)</i>	80.0	700
Пески и песчаники	18.9	620
Глины и глинистые сланцы	35.1	790
Карбонатные породы	12.7	480
Кремнистые породы	1.3	660
Эвапориты (соли, гипсы, ангидриты)	0.9	4
Вулканические породы	11.1	900
<i>Континенты в целом</i>	100	690

В магматических породах фосфор присутствует также в форме изоморфной примеси в силикатах, где он замещает кремний по реакциям $Na^+ + P^{5+} = Ca^{2+} + Si^{4+}$ и $Al^{3+} + P^{5+} = 2Si^{4+}$ [446, 447] или с образованием катионных вакансий в кристаллической решетке [525]. Соотношение апатитового и изоморфно рассеянного фосфора является функцией растворимости P_2O_5 в расплаве, зависящей от температуры и состава магмы. В расплаве базальтового состава в восстановительных условиях растворимость P_2O_5 достигает 3 вес. % [562]. В магмах гранитоидного состава растворимость P_2O_5 ниже, причем на поведение фосфора большое влияние оказывает глинозем, высокое содержание которого приводит к снижению активности CaO и увеличению растворимости P_2O_5 [20]. В микроклине и плагиоклазе из пегматитов максимальное количество изоморфно рассеянного фосфора достигает соответственно 0.26 и 0.25 вес. % [447], но обычно в магматических породах количество изоморфного фосфора значительно меньше и составляет 2–10% (иногда до 25%) общего содержания фосфора.

Представления о преимущественном нахождении фосфора в магматических породах в форме апатита [137] не совпадают с данными минералогического анализа [68], согласно которым на апатит приходится только 1.7–5.7% валового фосфора. Возможно, отмеченное противоречие только кажущееся и вызвано неучетом субмикронных выделений апатита. Кроме того, часть фосфора может находиться в адсорбированном состоянии.

При низких температурах в зоне гипергенеза изоморфизм фосфора и кремния крайне ограничен, в связи с чем основная масса фосфора находится в сорбированном состоянии и в форме собственных минералов – преимущественно фосфатов кальция, железа и алюминия (табл. 2.3). В осадочных породах, по данным минералогического анализа (табл. 2.4), преобладает апатит, на который приходится обычно менее 10% общего содержания фосфора (в карбонатных породах – в среднем 23%).

Таблица 2.3. Гипергенные и осадочные минералы фосфора [116, 235, 236, 503] (минералы расположены в порядке возрастания основности)

Минерал	Химическая формула
1	2
Монетит	CaHPO_4
Брушит	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Ардеалит	$\text{CaH}(\text{PO}_4)(\text{SO}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Ньюберит	$\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Фосфоросслерит	$\text{MgHPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Штрелит	$\text{Mg}(\text{NH}_4)_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Ханойит	$\text{Mg}_3(\text{NH}_4)_2\text{H}_4(\text{PO}_4)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Стеркорит	$\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Октакальцийфосфат	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Таранакит	$\text{K}_3\text{Al}_5\text{H}_6(\text{PO}_4)_8 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$
Витлокит	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
Фторкарбонатапатит	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3)_x\text{F}_{2+x}$
Анапаит	$\text{Ca}_2\text{Fe}^{2+}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Коллинсит	$\text{Ca}_2(\text{Mg, Fe})(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Месселит	$\text{Ca}_2(\text{Fe, Mg})(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Миллисит	$\text{Na}_2\text{CaAl}_{12}(\text{PO}_4)_8 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Боббьерит	$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Таблица 2.3 (продолжение)

1	2
Струвит	$MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$
Дитмарит	$NH_4MgPO_4 \cdot H_2O$
Брадлеит	$Na_3Mg(PO_4)CO_3$
Вивианит	$Fe^{2+}(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$
Без названия	$Fe^{2+}Fe^{3+}(PO_4)_3$
Баррандит	$(Al, Fe)PO_4 \cdot 2H_2O$
Клинобаррандит	То же
Штрэнгит	$FePO_4 \cdot 2H_2O$
Фосфосидерит	То же
Варисцит	$AlPO_4 \cdot 2H_2O$
Метаварисцит	То же
Гидроксилапатит	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$
Кальциоферрит	$Ca_2Fe_2^{3+}(PO_4)_3OH \cdot 7H_2O$
Монтгомериит	$Ca_2Al_2(PO_4)_3OH \cdot 7H_2O$
Лейкофосфит	$K(Fe^{3+}, Al)_2(PO_4)_2OH \cdot 2H_2O$
Миниюлит	$KAl_2(PO_4)_2(OH, F) \cdot 4H_2O$
Оверит	$Ca_3Al_8(PO_4)_8(OH)_6 \cdot 15H_2O$
Воксит	$Fe^{2+}Al_2(PO_4)_2(OH)_2 \cdot 6H_2O$
Метавоксит	$Fe^{2+}Al_2(PO_4)_2(OH)_2 \cdot 8H_2O$
Барбосалит	$Fe^{2+}Fe_2^{3+}(PO_4)_2(OH)_2$
Диадохит	$Fe_2(PO_4)(SO_4)(OH) \cdot 5H_2O$
Сиглоит	$(Fe^{3+}, Fe^{2+})Al_2(PO_4)_2(O, OH) \cdot 8H_2O$
Штунцит	$Mn^{2+}Fe_2^{3+}(PO_4)_2(OH)_2 \cdot 8H_2O$
Санхуанит	$Al_2(PO_4)(SO_4)(OH) \cdot 9H_2O$
Троллеит	$Al_4(PO_4)_3(OH)_3$
Гордонит	$MgAl_2(PO_4)_2(OH)_2 \cdot 8H_2O$
Берманит	$Mn^{2+}Mn^{3+}(PO_4)_2(OH)_2 \cdot 4H_2O$
Энглишит	$K_2Ca_4Al_8(PO_4)_8(OH)_{10} \cdot 9H_2O$
Митридатит	$Ca_2Fe_3^{3+}(PO_4)_3(OH)_4 \cdot nH_2O$
Бераунит	$Fe_3(PO_4)_2(OH)_3 \cdot 2.5H_2O$

Таблица 2.3 (продолжение)

1	2
Тинтикит	$\text{Fe}_3^{3+}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Азовскит	$\text{Fe}_3^{3+}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Дифрениит	$\text{CaFe}_2^{2+}\text{Fe}_{10}^{3+}(\text{PO}_4)_8(\text{OH})_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Вавелит	$\text{Al}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Кингит	$\text{Al}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH},\text{F})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
Дависонит	$\text{Ca}_3\text{Al}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Рокбриджит	$(\text{Fe}^{2+}, \text{Mn})\text{Fe}_4^{3+}(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_5$
Церулеолактит	$\text{CaAl}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Вардит	$\text{NaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Бразилианит	$\text{NaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$
Кирилловит	$\text{NaFe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Крандаллит	$\text{CaAl}_3\text{H}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$
Дельвоксит	$\text{Fe}_4^{3+}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Лаубманнит	$(\text{Fe}^{2+}, \text{Mn})_3\text{Fe}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_{12}$
Боливарит	$\text{Al}_2(\text{PO}_4)(\text{OH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Визеит	$\text{NaCa}_5\text{Al}_{10}\text{Si}_3\text{P}_5\text{O}_{30}(\text{OH})_{18} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Какоксенит	$\text{Fe}_9^{3+}(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_{15} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$
Эвансит	$\text{Al}_3(\text{PO}_4)(\text{OH})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

В зависимости от происхождения состав апатита различен. В магматических и метаморфических породах преобладает фторапатит; в осадочных породах – фторкарбонатапатит; костный фосфат представлен гидроксилapatитом и карбонатгидроксилapatитом [7, 115].

В почвах и корках выветривания возможности минералогического и рентгенофазового анализа для идентификации минералов фосфора ограничены в силу преобладания тонкодисперсных и слабораскристаллизованных фаз. Поэтому сведения о формах нахождения фосфора в этих объектах основываются преимущественно на данных селективного растворения разных химических соединений фосфора (метод селективных вытяжек).

В настоящее время предложено большое число методик селективного растворения (табл. 2.5), ни одна из которых, однако, не гарантирует количественную селективность растворения разных минеральных форм

фосфора. Однократная обработка различными реагентами в большинстве случаев не позволяет получить количественные данные в отношении содержания тех или иных форм фосфора. Кроме того, даже для вытеснения слабосвязанных адсорбированных фосфатов требуется 5-кратная экстракция ацетатным буфером ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$ и $0.5\text{N CH}_3\text{COOH}$) в случае каолинита и 19-кратная экстракция в случае монтмориллонита [61].

Таблица 2.4. Распространенность апатита в осадочных и магматических породах

Порода	Количество апатита, % [68]	Концентрация фосфора, мкг Р/г		Доля фосфора в форме апатита, %
		общая [67]	в форме апатита	
<i>Осадочные породы</i>				
Пески и песчаники	0.024	620	44	7.1
Глины и глинистые сланцы	0.0022	790	4	0.5
Карбонатные породы	0.06	480	110	22.9
Кремнистые породы	0.005	660	9	1.4
Эвапориты (соли, гипсы, ангидриты)	0.0001	4	0.2	5.0
<i>Магматические породы</i>				
Кислые вулканыты	0.011	440	20	4.5
Средние вулканыты	0.030	960	55	5.7
Основные вулканыты	0.010	1090	18	1.7

Почвенный покров является источником как растворенного, так и взвешенного фосфора материкового стока. Приводимые в литературе оценки среднего содержания химических элементов в почвах часто относятся не к полному почвенному разрезу, обладающему вертикальной химической дифференциацией, а только к верхнему горизонту, обогащенному органическим веществом. Это сделано, например, в широко известной сводке Г.Боуэна [294], в которой среднее содержание фосфора в почвах оценивается величиной 800 мкг Р/г, превышающей его среднее содержание в верхней части континентальной литосферы. В действительности имеется тенденция снижения содержания фосфора от поверхности вглубь почвы [142], нарушаемая его концентрированием в отдельных прослоях, обогащенных тонкодисперсным материалом и оксигидроксидами железа. Поэтому средняя концентрация фосфора в почвенном покрове должна быть существенно ниже его содержания в самом поверхностном слое, что подтверждается данными [220] по составу различных типов почв СССР (табл. 2.6).

Таблица 2.5. Методики селективного растворения минеральных форм фосфора (CDB – цитрат-дитионит-бикарбонатный буфер, DB – дитионит-бикарбонатный буфер)

Последовательность экстракции	Растворяемая форма	Ссылка
1. NH ₄ Cl 1 М 2. NH ₄ F 0.5 М, pH = 8.2 3. NaOH 0.1 М 4. HCl 0.5 М 5. CDB 6. NaOH 1 М	Лабильный фосфор Фосфаты алюминия Фосфаты железа Фосфаты кальция Фосфаты, растворимые в восстановительной среде Прочносвязанный фосфор	[308]
1. NaOH 0.1 М, NaCl 1 М 2. CDB 3. HCl 0.5 М	Фосфаты железа и алюминия Фосфаты, растворимые в восстановительной среде Фосфаты кальция	[578]
1. NH ₄ Cl 1 М, pH = 7.0 2. NaOH 1 М 3. HCl 0.5 М	Лабильный фосфор Фосфаты железа и алюминия Фосфаты кальция	[386]
1. H ₂ O 2. DB, 40°C 3. NaOH 1 М 4. HCl 0.5 М 5. NaOH 1 М, 85°C	Водорастворимый фосфор Фосфаты, растворимые в восстановительной среде Фосфаты железа алюминия Фосфаты кальция Прочносвязанный фосфор	[510]
1. H ₂ CO ₃ 0.05–0.06 М 2. C ₂ H ₄ O ₂ 0.5 N 3. HCl 0.5 М 4. NH ₄ OH 3 М 5. Нерастворимый остаток	Mg(H ₂ PO ₄) ₂ , Ca(H ₂ PO ₄) ₂ , MgHPO ₄ , CaHPO ₄ , Mg ₃ (PO ₄) ₂ , частично Ca ₃ (PO ₄) ₂ Са ₃ (PO ₄) ₂ , частично апатит и фосфаты алюминия Апатитовый фосфор, фосфаты железа и алюминия, фитин Нуклеины, нуклеопротеиды, гуминовые кислоты Фосфор невымывавшихся минералов материнских пород, фосфат титана	[248]
1. (NH ₄) ₂ SO ₄ 1%, (NH ₄) ₂ MoO ₄ 0.25%, pH = 4.8 2. CH ₃ COOH 0.5 N, (NH ₄) ₂ MoO ₄ 0.25%, pH = 4.2 3. NH ₄ F 0.5 N, pH = 8.2 4. NaOH 0.1 N 5. H ₂ SO ₄ 0.5 N	Легкоподвижный фосфор Подвижный фосфор Фосфаты алюминия Фосфаты железа Фосфаты кальция	[56, 133]
1. MgCl ₂ , pH = 8, 2 ч 2. CDB, pH = 7.6, 8 ч 3. Ацетатный буфер, pH = 4, 6 ч 4. HCl 1 М, 16 ч 5. Прокаливание при 550°C, HCl 1 М, 25°C, 16 ч	Обменный и слабосорбированный фосфор Фосфаты железа Аутигенный и биогенный апатит; фосфор, связанный с карбонатами Детритный апатит Органический фосфор	[282]

Таблица 2.6. Запасы и содержание фосфора в 1-метровом слое почв СССР (при плотности почв 2 г/см³) [220]

Зона	Тип почв	P, кг/га	P, мкг/г
Лесная	Сильнопodzолистые	4.8	240
	Среднеpodzолистые	4.8	240
	Слабоpodzолистые	4.4	220
Лесостепная	Серые лесостепные	5.7	280
	Темно-серые	6.5	330
	Черноземы оподзоленные	7.0	350
Степная	Черноземы выщелоченные	8.7	440
	Черноземы мощные	8.7	440
	Черноземы обыкновенные	7.0	350
	Черноземы южные	6.5	430
	Черноземы западнопредкавказские	6.5	330
Сухостепная	Темно-каштановые и каштановые	7.9	390
	Светло-каштановые	10.5	520
Пустынная	Сероземы темные	7.9	390
	Сероземы типичные	7.4	370
	Сероземы светлые	7.9	390
Субтропическая	Красноземы	4.8	220

Существует также широтная зональность содержания фосфора в почвенном покрове с максимумом в выщелоченных черноземах степей и минимальными концентрациями в песчаных почвах пустынь и почвах тундры (рис. 2.2). Подобная симметрия проявляется также в распределении разных химических форм нахождения фосфора (табл. 2.7).

Различия содержания фосфора в почвенном покрове, несомненно, должны находить отражение в различиях состава речного стока твердых веществ в разных физико-географических зонах. Однако эта закономерность обнаруживается с трудом, поскольку на нее накладывается более сильная изменчивость, связанная со значительными различиями содержания фосфора в разных гранулометрических фракциях. Например, в песчаных почвах Ирландии среднее содержание фосфора составляет 230, в суглинистых – 840, а в глинистых – 1650 мкг P/г [381]. Поэтому даже в пределах одной и той же зоны содержание фосфора в почвенном покрове может существенно различаться в зависимости от гранулометрического состава эродлируемых земель.

Наконец, источником фосфора в материковом стоке является наземная биота: растения, животные, микроорганизмы, продукты их метаболизма и образующийся после их отмирания органический детрит. Содержание фосфора в растениях суши (в среднем 1500–2000 мкг P/г сухого веса) почти на порядок ниже содержания в животных, бактериях и

грибах, но выше, чем в каоцитоболитах, откуда можно сделать вывод о потере значительной части фосфора при образовании последних (табл. 2.8).

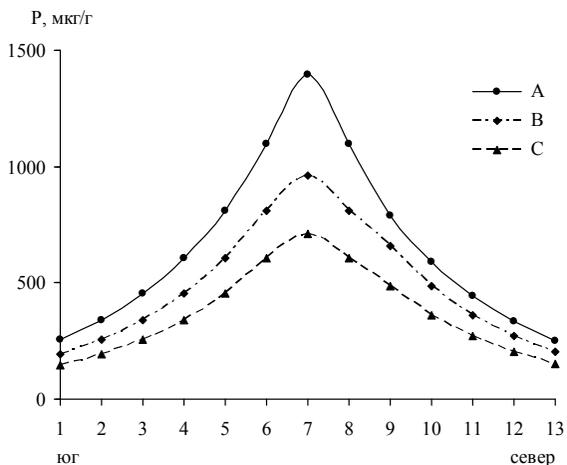


Рис. 2.2. Содержание фосфора в горизонтах А, В и С почвенного покрова СССР (по данным [142])

Почвы: 1 – песчаные, 2 – серо-бурые, 3 – бурые, 4 – каштановые светлые, 5 – каштановые темные, 6 – черноземы обыкновенные, 7 – черноземы выщелоченные, 8 – черноземы оподзоленные, 9 – серые лесные, 10 – подзолистые дерновые, 11 – подзолистые типичные, 12 – подзолистые глеевые, 13 – тундровые

Таблица 2.7. Распределение форм фосфора в почвах СССР [142]

Вы- тяжка по Чи- рикову	Тундровые почвы (север)			Черноземы выще- лоченные			Песчаные почвы (юг)		
	горизонт			горизонт			горизонт		
	А	В	С	А	В	С	А	В	С
<i>Аутоморфные почвы (возвышенности рельефа)</i>									
1+2	4.3	8.6	7.2	17.2	15.6	13.2	5.6	4.7	3.9
3	11.0	9.9	9.5	17.2	11.0	10.6	10.9	10.3	9.8
4	42.9	41.4	42.4	37.5	41.9	43.6	42.4	43.2	43.9
5	41.7	40.1	41.0	28.1	31.4	32.6	41.2	41.8	42.4
Сумма	99.9	100.0	100.1	100.0	99.9	100.0	100.1	100.0	100.0
<i>Гидроморфные почвы (понижения рельефа)</i>									
1+2	3.0	2.1	1.7	8.1	6.9	5.9	3.0	2.1	1.7
3	5.0	4.3	3.6	13.2	11.4	9.7	5.0	4.3	3.6
4	69.8	72.1	74.2	52.5	55.7	58.9	69.8	72.1	74.2
5	22.2	21.5	20.5	26.3	26.0	25.5	22.2	21.5	20.5
Сумма	100.0	100.0	100.0	100.1	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

Таблица 2.8. Содержание фосфора в живых организмах и каустобиолитах

Объект	Содержание фосфора, мкг Р/г сухого вещества	Ссылка
<i>Организмы</i>		
Растения суши:		
голосеменные	120–2000	[294]
покрытосеменные	1000–3000	«
травы	1300–10000	«
среднее	2000	[153]
то же	1500	[187]
Животные суши	17000–44000	[153]
Бактерии	14000–32000	[355]
Грибы	4000–6000	«
Земляные черви	9000	«
<i>Каустобиолиты</i>		
Угли бурые	220	[258]
Угли каменные	250	«
Угли, среднее	250	[187]
Торф верховой	440	[136]
Торф низовой	650	«
Нефти, среднее	3	[187]

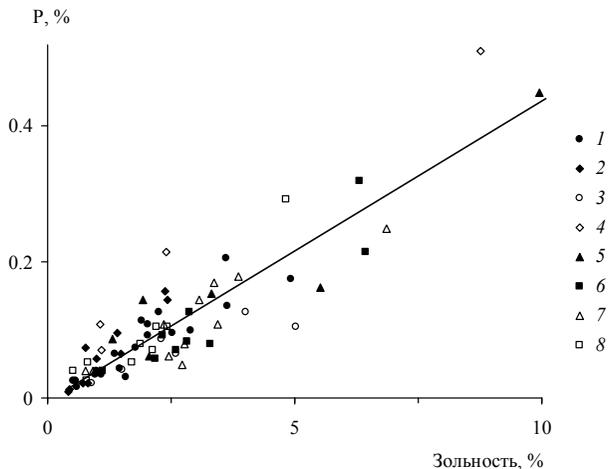


Рис. 2.3. Зависимость содержания фосфора в различных частях растений от их зольности (по данным [150])

1 – ель, 2 – сосна, 3 – дуб, 4 – ясень, 5 – клен, 6 – липа, 7 – осина, 8 – береза

В разных частях растений содержание фосфора может сильно различаться, но при этом оно пропорционально величине зольности

(рис. 2.3). Поэтому о среднем содержании фосфора в растении лучше судить по составу зольного остатка. В живых организмах и каоустобиолитах содержание фосфора не превышает величин для горных пород, но в зольном остатке оно примерно на порядок выше.

2.2. МОБИЛИЗАЦИЯ ФОСФОРА НА ВОДОСБОРАХ

Вхождению фосфора в состав материкового стока предшествует его мобилизация на водосборах. Это касается как растворенного фосфора, так и фосфора, находящегося в форме взвешенных и влекомых наносов. На мобилизацию фосфора оказывают влияние две группы факторов: “внутренние”, включающие различные физические, химические и биологические процессы, и “внешние” – геологические, физико-географические, геоморфологические, гидрологические и другие условия, в которых осуществляется действие внутренних факторов.

Наиболее очевидным фактором, влияющим на мобилизацию фосфора, является растворимость его соединений. Неоднократно высказывалось предположение, что концентрация растворенного минерального фосфора в природных водах контролируется растворимостью апатита, фосфатов железа и алюминия как наиболее устойчивых минералов в условиях зоны гипергенеза (рис. 2.4).

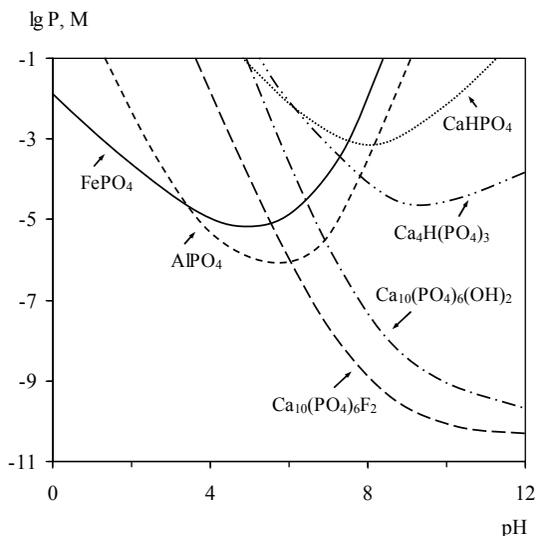


Рис. 2.4. Диаграммы растворимости минералов фосфора [551]

Р.А. Гулдбрансен и М.Гремер [377] установили положительную корреляцию между концентрацией растворенных фосфатов и величиной карбонатной щелочности в непроточных водоемах, которую они объяснили протеканием реакции замещения фторапатита кальцитом:



(чем больше концентрация растворенных карбонатов, тем дальше идет процесс замещения апатита кальцитом и тем больше фосфатов поступает в раствор). Г.Л. Голтерман и М.Л. Мейер [364], основываясь на результатах физико-химических расчетов, пришли к выводу, что воды Рейна и Роны находятся в равновесии с гидроксилapatитом, растворимость которого контролирует содержание фосфатов в растворе. В то же время расчеты [87] свидетельствуют о неустойчивости гидроксилapatита в зоне гипергенеза и его переходе во фторапатит. Следует отметить, что эти и многие другие расчеты, выполненные для апатитовых фаз постоянного состава (как правило, фтор- и гидроксилapatита), имеют весьма ограниченную область приложения, поскольку в условиях зоны гипергенеза преобладают твердые растворы фторкарбонатапатита, которые, следовательно, и являются стабильными фазами. З.С. Альтшуллер [7] указывал, что, хотя фторапатит менее растворим по сравнению с фторкарбонатапатитом*, нет ни одного документально подтвержденного примера осаждения чистого фторапатита в морских или субаэральных условиях.

Согласно экспериментальным данным Р.А. Иенке [403], по мере увеличения мольной доли CO_3^{2-} (x) в кристаллической структуре фторкарбонатапатита с составом $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{5.83-0.57x}(\text{CO}_3)_x\text{F}_{2.52-0.3x}$ концентрация фосфатов значительно возрастает и, например, при $x = 1.4$ в 90–100 раз превосходит концентрацию в равновесии с фторапатитом. Р.А. Иенке нашел, что логарифм термодинамического произведения растворимости фторкарбонатапатита (L_{FCA}^0) линейно зависит от количества ионов CO_3^{2-} , замещающих фосфат-ионы в кристаллической решетке:

$$\lg L_{\text{FCA}}^0 = \lg L_{\text{FA}}^0 + kx, \quad (2.2)$$

где $L_{\text{FA}}^0 = 10^{-122.4}$ – термодинамическое произведение растворимости фторапатита $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{5.83}\text{F}_{2.52}$; k – коэффициент пропорциональности, равный 11.5.

Степень карбонатизации апатита зависит от соотношения активностей ионов CO_3^{2-} , PO_4^{3-} и F^- :

* Очевидно, имеется в виду концентрация растворенных фосфатов.

$$\begin{aligned} & \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{5.83}\text{F}_{2.52} + x\text{CO}_3^{2-} = \\ & = \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{5.83-0.57x}(\text{CO}_3)_x\text{F}_{2.52-0.3x} + 0.57x\text{PO}_4^{3-} + 0.3xF^-. \end{aligned} \quad (2.3)$$

Из этих четырех величин только две (активности карбонат- и фторид-ионов) можно считать внешне задаваемыми параметрами, не зависящими от процесса растворения апатита, тогда как степень карбонатизации апатита x и активность ионов PO_4^{3-} между собой связаны, и вычислить значение одной из этих величин можно, только зная другую. Теоретически установить связь между x и активностью PO_4^{3-} возможно для систем с постоянным количеством фосфора при постоянных значениях активностей ионов CO_3^{2-} и F^- , но такие условия слишком сильно отличаются от условий протекания процессов выветривания, где действуют текущие поверхностные и подземные воды. Если предположить, что первичным минералом фосфора является фторапатит, который при выветривании трансформируется во фторкарбонатапатит, то, задавая определенным значением степени карбонатизации x , при фиксированных величинах активностей ионов CO_3^{2-} и F^- в соответствии с реакцией (2.3) можно рассчитать равновесную активность ионов PO_4^{3-} , а затем и общую концентрацию растворенного минерального фосфора. Результаты расчетов общей концентрации растворенного минерального фосфора в зависимости от величин x и pH при атмосферном парциальном давлении CO_2 и типичных для поверхностных и грунтовых вод активностях ионов Ca^{2+} и F^- , равных соответственно 10^{-3} и 10^{-5} М, приведены в табл. 2.9.

Таблица 2.9. Концентрация растворенного минерального фосфора (мкг Р/л) в равновесии с фторкарбонатапатитом $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{5.83-0.57x}(\text{CO}_3)_xF_{2.52-0.3x}$

pH	x			
	0	0.5	1.0	1.5
6.0	25	290	4400	91000
6.5	2.9	28	330	5300
7.0	0.42	3.3	31	380
7.5	0.08	0.52	3.9	38
8.0	0.02	0.11	0.65	4.9

Примечание. Ионная сила $I=0.01$. Значения термодинамических констант Генри, первой и второй ступеней диссоциации угольной кислоты $\lg K_r = -1.46$, $\lg K_1 = -6.35$, $\lg K_2 = -10.32$; второй и третьей ступеней диссоциации ортофосфорной кислоты $\lg K_2 = -7.21$, $\lg K_3 = -12.30$.

Равновесная концентрация фосфатов в растворе повышается при снижении рН и росте степени карбонатизации апатита, причем увеличение x на 0.5 единицы приводит примерно к 10-кратному увеличению содержания фосфатов. В интервале x от 0.5 до 1.5 растворимость фторкарбонатапатита перекрывает весь диапазон концентраций фосфатов в поверхностных и подземных водах. Вероятно, в поверхностных условиях состав и, следовательно, растворимость апатитов определяется динамическим равновесием между потреблением и выделением растворенных фосфатов в ходе продукционно-деструкционных процессов – самого мощного фактора в гипергенной геохимии фосфора. В этом случае не столько растворимость апатита и иных минералов фосфора контролирует концентрацию фосфатов в природных водах, сколько концентрация фосфатов определяет состав и растворимость минералов.

В области доминирования ионов HPO_4^{2-} , т.е. в водах с реакцией, близкой к нейтральной, на растворимость фосфатов железа и алюминия FePO_4 и AlPO_4 влияет концентрация кальция (рис. 2.5), что может быть следствием образования железо-кальциевых и алюмо-кальциевых фосфатов с гипотетическими химическими формулами $\text{CaFe}(\text{OH})_3\text{HPO}_4$ и $\text{CaAl}(\text{OH})_3\text{HPO}_4$ [168].

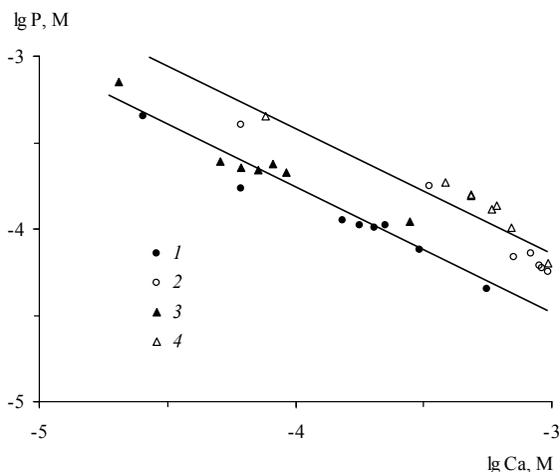


Рис. 2.5. Зависимость между логарифмами концентраций растворенных фосфатов и кальция в присутствии FePO_4 и AlPO_4 (по данным [168])

FePO_4 : 1 – р. Москва, 2 – устье Дона; AlPO_4 : 3 – р. Москва, 4 – устье Дона

Существенную помощь в выяснении закономерностей трансформации первичных минералов фосфора в зоне гипергенеза может оказать изучение процессов выветривания магматических и осадочных место-

рождений апатитов. З.С. Альтшуллер [7] детально рассмотрел этот вопрос и пришел к выводу, что фактором, определяющим характер выветривания первичных апатитов различного генезиса, является литология вмещающих пород, тогда как климат не оказывает существенного влияния.

При взаимодействии атмосферных осадков с карбонатными породами формируются умеренно щелочные бикарбонатные растворы, в которых растворимость апатитовых фаз значительно меньше, чем вмещающих карбонатов. Это приводит к селективному выносу карбонатов кальция и магния и накоплению слабоизмененных первичных апатитов в местах усиленного дренирования. На последующих стадиях выветривания происходит переосаждение и метасоматическое замещение первичных апатитов с образованием в качестве конечного продукта фтор-карбонатапатита.

В глинистых породах возможности нейтрализации кислых атмосферных осадков* ограничены, поэтому происходит растворение апатита и образование различных фосфатов алюминия. На ранних стадиях образуются сложные фосфаты алюминия и кальция (например, крадаллит и миллсит), а на конечных стадиях – простые фосфаты алюминия (вавеллит, аугелит). В окислительной обстановке фосфаты железа столь же распространены, как и фосфаты алюминия, однако с переходом к восстановительным условиям при обилии свежего органического вещества их количество резко снижается, вероятно, в результате перехода труднорастворимых фосфатов железа (III) в более растворимые и, следовательно, менее устойчивые фосфаты железа (II). По мнению З.С. Альтшуллера, большинство описанных гипергенных фосфатов железа и алюминия неустойчиво и в ходе выветривания подвергается последовательной трансформации, результатом которой является рост степени гидратации и степени окисления железа, а также увеличение отношений Al/P и Fe/P. Последняя тенденция может рассматриваться как свидетельство большей подвижности фосфора по сравнению с железом и алюминием.

В мергелистых породах, состоящих из карбонатных и глинистых минералов, сохранение и переотложение апатита происходит на протяжении периода растворения и выноса карбонатов, после чего начинается образование фосфатов алюминия и железа как в глинистых породах.

Таким образом, кислотность инфильтрационных вод, по-видимому, является главным фактором, контролирующим направление трансформации минеральных форм фосфора в процессах выветривания. В уме-

* Повышенная кислотность обусловлена продуктами деструкции растительного покрова (CO₂, органические кислоты), накапливающимися в подстилке и почве.

ренно щелочной среде устойчивой фазой является фторкарбонатапатит; в умеренно кислой среде – фосфаты железа и алюминия в окислительных условиях и фосфаты алюминия в восстановительных условиях.

Одновременно с мобилизацией фосфора в результате растворения фосфатных минералов происходит его иммобилизация в результате сорбции на первичных и вторичных пороодообразующих минералах и биогенном органическом детрите разной степени деструкции. Наложение этих двух противоположных направленных процессов еще более усложняет использование результатов физико-химических расчетов растворимости минералов для моделирования мобилизации фосфора при выветривании литогенной основы водосборов.

Роль сорбции как ингибитора мобилизации фосфора при растворении его собственных минералов можно показать на следующем простом примере. Пусть растворение какого-то минерала фосфора А протекает достаточно быстро для того, чтобы в водной среде успевала установиться равновесная с ним концентрация фосфатов $[P]_{\text{eqA}}$. Одновременно с растворением будет идти процесс сорбции при данной фиксированной концентрации фосфатов. Условие $[P] = [P]_{\text{eqA}}$ соблюдается до тех пор, пока выполняется неравенство

$$xm > [P]_{\text{eqA}}V, \quad (2.4)$$

где V – объем раствора (мл), взаимодействующий с массой породы m (г), в которой x – доля фосфора, находящегося в форме минерала. Критическая величина отношения m/V , при которой происходит полное растворение минерала, в действительности много больше, поскольку нефосфатные минералы породы сорбируют фосфор, поступающий в раствор, и тем самым инициируют дальнейшее растворение собственного минерала фосфора. Этот процесс можно назвать “перекачкой” фосфора минералов в сорбционно связанный фосфор.

Чтобы оценить возможные масштабы такой перекачки, предположим, что сорбция растворенных фосфатов на нефосфатных минералах породы описывается уравнением изотермы Лэнгмюра:

$$\Gamma_P = \frac{\Gamma_{P(\infty)}K[P]}{1 + K[P]}, \quad (2.5)$$

где Γ_P и $\Gamma_{P(\infty)}$ – удельная и максимальная удельная сорбция фосфатов, мкг P/г; K – константа равновесия; $[P]$ – равновесная по отношению к сорбируемому фосфору концентрация фосфатов в растворе, мкг P/мл. Поскольку абсолютная масса собственных минералов фосфора невелика, их можно не учитывать при определении массы нефосфатных минералов, приравняв последнюю величину к общей массе породы. Количество сорбированного фосфора, приходящегося на массу породы m , будет равно

$$\Sigma \Gamma_p = \Gamma_p m = \frac{\Gamma_{P(\infty)} K[P] m}{1 + K[P]}. \quad (2.6)$$

Тогда условием сохранности собственного минерала фосфора будет неравенство

$$x_p m > [P]_{\text{eqA}} + \frac{\Gamma_{P(\infty)} K[P]_{\text{eqA}} m}{1 + K[P]_{\text{eqA}}}. \quad (2.7)$$

В условиях зоны гипергенеза концентрации фосфатов в водной среде редко выходят за пределы линейного участка изотермы сорбции (2.5), т.е.

$$\Gamma_p \approx \Gamma_{P(\infty)} K[P]. \quad (2.8)$$

В этом случае удобно пользоваться коэффициентом распределения K_d , равным отношению величины удельной сорбции фосфора (мкг Р/г) и концентрации фосфатов в растворе (мкг Р/мл):

$$K_d = \frac{\Gamma_p}{[P]}, \text{ мл/г}. \quad (2.9)$$

Подстановка (2.9) в (2.7) приводит к неравенству

$$x_p > (V/m)[P]_{\text{eqA}} + K_d [P]_{\text{eqA}} = (V/m + K_d)[P]_{\text{eqA}}. \quad (2.10)$$

Для максимальной влажности пород, равной 30–50%, отношение $V/m < 1$, тогда как величина K_d находится в диапазоне 30–3000 при наиболее часто встречающихся значениях 50–300 [343, 398]. Поскольку $V/m \ll K_d$, вместо (2.10) с хорошим приближением можно записать

$$x_p > K_d [P]_{\text{eqA}}. \quad (2.11)$$

Из (2.11) следует: чтобы, например, какой-то минерал фосфора, находящийся в породе в количестве 500 мкг Р/г, имел возможность сохраниться в условиях закрытой системы при $K_d = 50$, его растворимость должна быть ниже 10 мкг Р/мл (10 мг Р/л); при количестве минерала в породе 50 мкг Р/г и $K_d = 300$ его растворимость не должна превышать 0.17 мкг Р/мл (0.17 мг Р/л). Такой растворимостью в слабощелочной–слабощелочной среде обладают апатит, фосфаты железа и алюминия, которые являются основными минералами фосфора в зоне гипергенеза.

Вместе с тем по мере уменьшения количеств минералов фосфора в результате растворения с последующим выносом или переводом в органические соединения вклад сорбционных форм нахождения должен увеличиваться. Этот вывод в какой-то мере подтверждается тем, что в наибольшей степени иммобилизация фосфора происходит в почвах и корках выветривания аллофан-галлуазитового и гетит-гибсит-каолини-

того составов, обогащенных оксигидроксидами алюминия и железа, являющимися лучшими сорбентами для растворенных фосфатов (табл. 2.10).

Таблица 2.10. Относительная интенсивность (по 10-балльной шкале) иммобилизации фосфора разными типами литогенной основы экосистем мира [64]

Тип литогенной основы	Интенсивность иммобилизации фосфора
Аллофан-галлуазитовый	10
Хлорит-сметитовый	1
Серпентиновый	1
Хлорит-гидролюдистый	2
Хлорит(иллит)-гидролюдистый карбонатный	5
Гидролюдисто-сметитовый	2
Гидролюдисто-сметитовый карбонатный	5
Сметитовый	5
Каолинит-пальгорскитовый (гипсовый)	4
Гетит-гиббсит-каолинитовый	8
Гетит-каолинитовый	5
Кварцевый	1
Иллит-каолинитовый	2
Иллит-каолинитовый карбонатный	2

В экспериментах по сорбции фосфатов на гидроксиде железа [202] было замечено, что при увеличении времени экспозиции до 1 мес. и концентрациях фосфатов свыше 4 мг Р/л с течением времени происходит переход изотермы сорбции от типично “лэнгмюровского” вида к S-образной кривой (рис. 2.6). При этом через 1 сут величина рН практически не отличалась от исходного значения, тогда как за 22 сут произошло увеличение рН примерно на 0.3 единицы (с 8.1 до 8.4). Наблюдалось также заметное увеличение количества поглощенного фосфора, причем, если интерпретировать выположенные участки каждой из двух “ступенек” изотермы как области достижения максимальной сорбции в данном диапазоне концентрации фосфатов, максимальная емкость поглощения при содержании фосфатов >6 мг Р/л превышала соответствующую величину для концентраций фосфатов 0–4 мг Р/л примерно в 1.6 раза.

Все наблюдаемые особенности сорбции фосфатов на гидроксиде железа легко объяснимы на основе предположения, что в области высоких концентраций происходит изменение состава поверхностного сорбционного комплекса согласно реакции

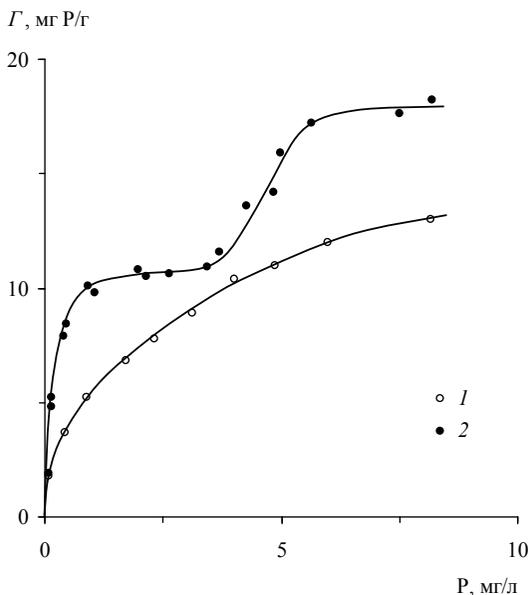
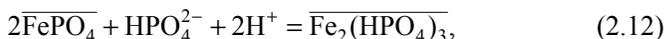


Рис. 2.6. Изотермы сорбции фосфатов на гидроксиде железа из воды Можайского водохранилища [64]

1 – через 1 сут, рН = 8.10±0.03; 2 – через 22 сут, рН = 8.40±0.03



где чертой сверху обозначены поверхностные сорбционные комплексы. Действительно, данная реакция объясняет как увеличение рН, так и большую (в 1.5 раза) емкость поглощения по второй ступени, когда поверхностный комплекс представлен не FePO_4 , а $\text{Fe}_2(\text{HPO}_4)_3$, в котором атомное отношение Р/Fe в 1.5 раза больше, чем в FePO_4 . В области перехода от первой ступени изотермы сорбции ко второй перегиб кривой (изменение знака производной) происходит при концентрации фосфатов ~4.6 мг Р/л, или $1.5 \cdot 10^{-4}$ М. При известном значении рН растворов (8.4 ± 0.03) по этим данным можно вычислить константу равновесия реакции (2.12):

$$K = \frac{1}{1.5 \cdot 10^{-4} (10^{-8.4})^2} = 4.2 \cdot 10^{20}. \quad (2.13)$$

Наиболее мощным фактором мобилизации фосфора является деятельность живых организмов, реализуемая в форме биотического круговорота на разных уровнях организации биокосного вещества: от эле-

ментарных ландшафтов (биогеоценозов) до биосферы в целом. Ежегодно на суше растения-продуценты синтезируют около 140 млрд. т сухого органического вещества, а консументы и редуценты минерализуют почти такое же (>98–99%) его количество. При среднем содержании фосфора в растениях, равном ~1500 мкг P/г сухого вещества [187], в биотическом круговороте участвует примерно 210 млн. т фосфора, который на стадии минерализации образует растворимые фосфаты и становится потенциальным источником растворенного фосфора материкового стока. Однако минерализованный фосфор почти полностью вновь включается в биотический круговорот и расходуется на создание новой продукции органического вещества. Высочайшая степень замкнутости биотического круговорота присуща зрелым биогеоценозам (табл. 2.11).

Таблица 2.11. Поступление фосфора с опадом и вынос с внутрипочвенным стоком в лесных биогеоценозах [149]

Процесс	Дубняк	Осинник
Поступление с опадом, кг P/год	7.85	9.9
Вынос с внутрипочвенным стоком, кг P/га	~0.001	~0.0015
Вынос фосфора, % поступления с опадом	0.013	0.015

Если бы весь минерализованный фосфор входил в состав материкового стока, то при величине последнего ~47 тыс. км³ его концентрация только за счет этого источника составила бы 4.5 мг P/л. Такие высокие концентрации растворенного фосфора встречаются исключительно редко и обычно связаны с антропогенным загрязнением. Средняя концентрация растворенных фосфатов в незагрязненных речных водах равна 0.03–0.05 мг P/л [62, 466], что составляет 0.7–1.1% расчетной величины 4.5 мг P/л. Это означает, что в состав материкового стока входит очень малая часть фосфора, мобилизуемого в результате деструкции органического вещества.

В свежем опаде 70–80% фосфора находится в подвижной форме, легко удаляемой электродиализом (табл. 2.12). Содержание фосфора в водных вытяжках из подстилок и верхних горизонтов почв закономерно снижается вниз по разрезу в соответствии с увеличением степени деструкции органического вещества от 2.9–13.9 до 0.2–0.4 мг P/л (табл. 2.13). По данным [98], за осенне-зимний период из опада вымывается от 30 до 85% фосфора (табл. 2.14). Сходные результаты получены в [10] для опада и подстилки в ельнике-зеленомошнике (табл. 2.15).

Таблица 2.12. Удаление фосфора из листы свежего опада электродиализом при градиенте напряжения 20 В/см [6]

Растение	Содержание фосфора, % на чистую золу		Удаление из листьев, %
	исходное	через 20 ч электродиализа	
Дуб	3.35	1.01	70
Клен	2.12	0.58	73
Береза	6.69	1.32	80

Таблица 2.13. Содержание фосфора в водных вытяжках из подстилок и верхнего горизонта почв [117]

Биогеоценоз	Горизонт	Минерализация, мг/л	Содержание фосфора, мг Р/л
Сосняк дубняково-лещиновый	A ₀ ' (0–2 см)	2620	13.9
	A ₀ " (2–5 см)	1020	8.0
	A ₁ (5–10 см)	380	0.3
Липняк волосисто-осоковый	A ₀ ' (0–1 см)	710	6.0
	A ₀ 'A ₁ (1–3 см)	620	0.37
	A ₁ (3–10 см)	210	0.21
Ельник-кисличник	A ₀ ' (0–2 см)	3570	2.9
	A ₀ A ₁ (2–3 см)	970	2.0
	A ₁ (3–10 см)	660	0.4

Примечание: A₀' – верхняя, неразложившаяся часть подстилки; A₀" – полуразложившаяся и разложившаяся подстилка.

Если аналитические данные нормируются не на золу, а на сухое вещество, то не всегда наблюдается снижение содержания фосфора по мере возрастания степени деструкции растительных остатков (табл. 2.16). По данным [219], на общем фоне потерь фосфора в ходе деструкции растительного опада в некоторых случаях наблюдается увеличение концентрации фосфора в органическом детрите с течением времени (табл. 2.17).

Накопление фосфора в продуктах деструкции органического детрита – явление не редкое [106, 135, 208] и может быть вызвано связыванием минерального фосфора почвы разлагающимися растительными ос-

татками [10]. Возможно, это происходит при прямом участии почвенных бактерий, в которых содержание фосфора выше, чем в растениях: рост биомассы микробов-редуцентов может привести к соответствующему увеличению запасов фосфора в разлагающемся органическом веществе.

Таблица 2.14. Изменение содержания фосфора (мкг Р/г сухого вещества) в растительном опаде в течение зимнего периода [98]

Растение	Опад свежий	Опад после зимы	Потери фосфора, %
Рябина	703	467	33.5
Крушина	1022	358	65.0
Ирга	1161	402	65.4
Клен	878	148	83.1
Бирючина	795	367	53.9
Акация желтая	1022	419	59.0
Бузина	1227	306	75.1
Амфора	629	362	42.4
Черемуха	851	240	71.8
Лещина	1580	240	84.8
Лиственница	895	192	78.5
Боярышник	812	284	65.1

Таблица 2.15. Минерализация фосфора растительного опада и подстилки в ельнике-зеленомошнике [10]

Процесс	Количество фосфора	
	кг Р/га	%
Возвращается с опадом	3.72	43.2
Остается в опаде после 1 года разложения	2.11	
Высвобождается из опада в течение года	1.61	
Содержится в подстилке	35.09	
Остается в подстилке после 1 года разложения	29.53	
Высвобождается из подстилки в течение года	5.56	15.8

Микроорганизмы не только разлагают отмершее органическое вещество, но и способствуют мобилизации фосфора в результате растворения его собственных твердых фаз и фосфорсодержащих порообразующих минералов. Важная роль в этом процессе принадлежит экзометаболитам – органическим кислотам, увеличивающим растворимость минералов вследствие образования прочных комплексов. Некоторые

бактерии, ассимилирующие фосфор из горных пород без выделения кислых продуктов метаболизма, накапливают в клетках большие количества пиррофосфата [100]. Ингибирование роста почвенных бактерий формалином приводит к быстрому вымыванию фосфора из почвы, тогда как микроорганизмы в активном состоянии в значительной степени предотвращают эти потери [242] и, следовательно, могут способствовать вторичному накоплению фосфора в детрите.

Таблица 2.16. Изменение содержания фосфора в процессе деструкции растительного детрита

Объект	Зольный остаток, вес. %	Содержание фосфора, вес. %		Ссылка
		зола	сухое вещество	
Живой моховой покров	3.48	3.44	0.120	[151]
Минерализованный слой мха	7.05	1.40	0.099	
Чернично-травяной покров	6.30	3.62	0.228	«
Минерализованная подстилка	–	0.23	–	
Живой сфагнум	3.63	3.12	0.113	«
I минерализованный слой	7.64	1.02	0.078	
II минерализованный слой	16.50	0.75	0.123	
Свежий опад листьев березы	5.99	1.80	0.108	[221]
Свежий опад трав	6.09	2.02	0.123	
Прошлогодний опад листьев березы	9.50	1.39	0.132	
Прошлогодний общий опад	16.31	0.81	0.131	
Лиственничник, опад зеленых частей	4.15	3.36	0.140	[21]
Растительные остатки почвы:				
разрез I, 0–4 см	9.79	0.22	0.022	
то же, 4–11 см	9.45	0.32	0.031	
то же, 11–15 см	41.66	Сл.	Сл.	
разрез II, 0–3 см	2.57	0.57	0.015	
то же, 3–5 см	21.55	0.24	0.052	
то же, 5–6 см	49.84	0.08	0.039	

Почвенные воды в самом верхнем горизонте A_0 (подстилка) содержат больше фосфора, чем в нижележащем горизонте A_1 , причем вниз по разрезу концентрация фосфора обнаруживает тенденцию к дальнейшему снижению [10, 142, 223, 252]. Такой тип распределения согласо-

ется с простой моделью, согласно которой источником растворенного фосфора является деструкция растительного опада, а его иммобилизация в инфильтрационных водах происходит в результате сорбции и, возможно, осаждения собственных минералов фосфора, а также их поглощения корневой системой и повторного включения в биотический круговорот. Это подтверждают наблюдения [146], показывающие максимальные концентрации фосфатов в почвенных водах во время наибольшей интенсивности деструкционных процессов в летне-осенний период, резко снижающиеся вниз по разрезу (табл. 2.18). Сходная картина сезонной изменчивости содержания фосфора в лизиметрических водах наблюдалась в [10], однако максимум концентраций располагался вблизи нижней границы горизонта А (табл. 2.19).

Таблица 2.17. Изменение содержания фосфора при минерализации растительного опада в ельнике-зеленомошнике средней тайги [219]

Объект	Поступление с опадом, кг P/га	Остаток после минерализации опада, кг P/га		Накопление (+) или высвобождение (-) при минерализации опада	
		4 мес.	1 год	4 мес.	1 год
Хвоя ели	0.83	0.63	0.68	-24.1	-18.1
Ветки ели	0.18	0.14	0.14	-22.2	-22.2
Листья березы	1.90	1.11	0.77	-41.6	-59.5
Ветки березы	0.04	0.04	0.07	0	+75.0
Листья черники	0.05	0.02	0.01	-60.0	-80.0
Стебли черники	0.01	0.01	0.01	0	0
Листья брусники	0.02	0.01	0.01	-50.0	-50.0
Стебли брусники	0.009	0.006	0.02	-33.3	+122.2
Зеленые мхи	0.28	0.18	0.16	-35.7	-42.8
Политриховые мхи	0.16	0.14	0.08	-12.5	-50.0
Лесное разнотравье	0.20	0.05	-	-75.0	-

Деятельность животных также является важным фактором мобилизации фосфора. Хорошо известна роль в почвообразовании дождевых червей, которые в течение нескольких лет перерабатывают весь поверхностный слой почвы и увеличивают содержание растворимых форм фосфора, азота и кальция в растительных остатках, прошедших пищеварительный тракт [216]. Взаимодействие фекалий животных с минеральными компонентами почвы приводит к образованию локаль-

ных выделений минералов фосфора. Наиболее отчетливо эти процессы выражены в местах скоплений гуано [7]. При взаимодействии гуано с карбонатными породами формируются фосфаты кальция, располагающиеся по степени устойчивости в ряд: брушит–монетит → витлокит → апатит. В присутствии больших количеств магнезия (морские соли, доломиты, оливковые породы) образуются фосфаты магнезия (боббьерит, ньуберит, струвит, диттмарит, шертелит), а при взаимодействии растворимых компонентов гуано с силикатными породами образуются фосфаты алюминия и железа, которые в случае магматических пород представлены преимущественно простыми фосфатами $AlPO_4$ и $FePO_4$. Эти процессы должны протекать и в почвах, где они, по-видимому, локализованы в местах нахождения фекалий, рассеяны и потому фиксируются с трудом.

Таблица 2.18. Сезонная изменчивость содержания фосфора в лизиметрических водах дерново-сильноподзолистой почвы [146]

Горизонт	Концентрация растворенного фосфора, мкг P/л			
	весна	лето	осень	зима
A ₀	60	320	410	100
A ₁	–	230	100	Не опр.
A ₂	Не опр.*	70	100	«
A ₂ B	«	30	Не опр.	«
B	«	Не опр.	«	«
Ручей	150	«	50	«

* Концентрация ниже предела обнаружения.

Таблица 2.19. Сезонная изменчивость содержания фосфора в лизиметрических водах сильноподзолистой почвы [10]

Горизонт	Концентрация растворенного фосфора, мкг P/л				
	зима и ранняя весна	весна	лето	осень	среднее за год
A ₀ A ₁	2	6	12	7	6
A ₂	1	9	25	7	13
A ₂ B	1	5	8	6	–
B ₁	9	6	6	2	–

Наиболее отчетливо роль биоты в мобилизации химических элементов из горных пород проявляется на самых ранних этапах почвообразования, когда биотический круговорот в наименьшей степени замкнут.

Объективным показателем селективности биологической мобилизации является коэффициент биологического накопления $K_{B(i)}$, равный отношению концентрации элемента i в золе растения $x_{P(i)}$ к его содержанию в горных породах $x_{R(i)}$, с которыми растение взаимодействует:

$$K_{B(i)} = \frac{x_{P(i)}}{x_{R(i)}}. \quad (2.14)$$

Приведенные в табл. 2.20 данные о составах мхов, лишайников и подстилающих их горных породах показывают, что среди наиболее распространенных петрогенных элементов фосфор имеет наивысшие значения $K_{B(i)}$ (углерод, азот и сера не рассматриваются ввиду использования растениями газообразных соединений двух первых элементов и серы морских солей, переносимых на сушу через атмосферу). Средние величины $K_{B(i)}$ близки к соответствующим значениям для наземной биоты в целом (табл. 2.21).

Н.Н. Ремезов [149] предложил количественно характеризовать подвижность химических элементов в почвенных условиях отношением их масс, выносимых с внутрипочвенным стоком, к массам, поступающим с опадом. По данным многолетних наблюдений в Воронежском заповеднике, в двух биогеоценозах (дубняке и осиннике) химические элементы по этому показателю располагались в ряд (в скобках приведены численные значения коэффициентов подвижности Ремезова):

$$Al (11.9) > Ca (2.5) > N (1.4) > K (0.84) > Si (0.14) > P (0.013).$$

Этот ряд отличается от общепринятых представлений о подвижности химических элементов, согласно которым алюминий, например, является одним из наименее подвижных элементов в процессах выветривания. Однако данное противоречие только кажущееся, поскольку на самом деле коэффициенты подвижности Ремезова характеризуют степень замкнутости биотического круговорота.

Известно, что при внесении фосфорных удобрений в почвы поведение фосфора существенно различается как в зависимости от свойств почв, так и от свойств самих удобрений. Труднорастворимая фосфоритовая мука дает повышение содержания биологически доступного фосфора, если почвенные условия способствуют переходу апатита в более растворимые формы. При внесении хорошо растворимых удобрений с течением времени происходит иммобилизация фосфора, связанная с хемосорбцией и образованием труднорастворимых соединений, включая апатитовые фазы. По данным [381], фосфаты железа, алюминия и кальция составляют ~90% иммобилизованного фосфора удобрений (табл. 2.22).

Таблица 2.20. Коэффициенты биологического накопления химических элементов в мхах и лишайниках

Растение	Порода	Si	Ti	Al	Fe	Mn	Mg	Ca	Na	K	P	Ссыл-ка	
												12	13
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	
<i>Parmelia</i>	Гранито-гнейсы	0.22	—	0.17	1.5	—	14	13	1.6	4.1	62	[145]	
<i>Squamaria rubin</i>	Базальты	0.15	—	0.27	0.44	0.43	0.46	7.1	0.17	1.4	7.2	[5]	
То же	Андезиты, дациты	0.09	0.10	0.19	0.37	0.30	0.66	5.5	0.06	0.73	14	«	
Лишайники листовитовые сиеениты	Нефелиновые сиеениты	0.22	0.03	0.42	0.37	0.30	1.7	8.5	0.46	0.65	137	«	
<i>Parmelia conspersa</i>	Гранито-гнейсы	0.28	0.63	0.76	1.6	3.3	1.3	19	0.09	0.54	40	«	
<i>Grimmia</i> sp.	Базальты	0.39	0.43	0.74	0.98	1.7	1.7	4.4	0.30	2.5	11	«	
<i>Umbilicaria pensylvanica</i>	Сланцы	—	—	—	—	1.5	—	—	—	—	15	[96]	
<i>Permelia stenophyla</i>	«	—	—	—	—	1.6	—	—	—	—	15	«	
<i>Umbilicaria pensylvanica</i>	Граниты	—	—	—	—	2.8	—	—	—	—	48	«	
<i>Permelia stenophyla</i>	«	—	—	—	—	4.9	—	—	—	—	66	«	
<i>Parmelia</i>	Кварцевые порфириты	0.36	—	0.43	1.9	2.2	4.1	7.7	—	—	234	[12]	
<i>Cladonia alpestris</i>	«	0.25	—	0.44	1.5	0.59	1.5	14	—	—	206	«	
<i>Parmelia centrifuga</i>	Диориты	0.06	—	0.09	0.14	—	0.33	4.8	0.18	0.54	3.2	[22]	
<i>Gyrophora decussate</i>	«	0.35	—	0.19	0.38	—	2.7	0.83	0.44	8.5	44	«	
<i>Cetraria islandica</i>	«	0.05	—	0.12	0.09	—	1.2	5.1	0.52	1.2	4.3	«	
<i>Parmelia</i> sp.	Граниты	0.10	—	0.27	2.9	—	8.0	10	0.15	1.1	34	«	

Таблица 2.20. (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
<i>Gyrophora cylindrical</i>	«	0.19	—	0.46	9.0	—	14	0.18	0.37	4.7	135	[22]
<i>Cetraria islandica</i>	«	0.14	—	0.14	2.3	—	9.8	11	0.63	2.6	64	«
<i>Gyrophora</i>	Сланцы	0.45	—	0.96	0.63	2.6	1.3	1.2	—	22	8.0	[83]
<i>Stereocaulon pasch.</i>	«	0.37	—	0.71	0.40	5.6	1.7	2.3	—	19	13	«
<i>Parmelia sax.</i>	«	0.66	—	1.2	0.77	7.0	1.5	2.3	—	8.3	5.4	«
<i>Peltigera aftosa</i>	«	0.77	—	0.54	0.33	13	1.4	2.5	—	20	10	«
Среднее геометрическое		0.22	0.17	0.35	0.76	1.9	2.1	4.3	0.29	2.8	26	Данная работа

Таблица 2.21. Средние коэффициенты биологического накопления химических элементов в биоте суши

Элемент	Содержание, вес. %		$K_{B(i)}$
	верхняя часть литосферы [197]	зола растений суши [198]	
Si	24.29	1.05	0.043
Ti	0.39	0.013	0.033
Al	6.68	0.66	0.10
Fe	4.00	0.31	0.078
Mn	0.072	0.52	7.2
Mg	2.07	10.49	5.1
Ca	8.20	22.30	2.7
Na	1.34	0.79	0.59
K	1.92	26.23	14
P	0.063	3.93	62

Таблица 2.22. Конечные продукты трансформации фосфорных удобрений, внесенных в почву [381]

Конечные продукты трансформации фосфорных удобрений в почве	Доля от общего количества фосфора удобрений, %
Водорастворимый фосфор	2
Фосфаты алюминия	30
Фосфаты железа	38
Фосфаты кальция	25
Окклюдированный фосфор	5
Сумма	100

Поскольку конечные продукты трансформации удобрений представлены в основном труднорастворимыми минеральными фазами, между количеством внесенного фосфора и его выносом прямой зависимости обычно не наблюдается [100]. Количество выносимого фосфора удобрений, как правило, не превышает 1–2% [100, 111, 131, 251, 253]. По данным [534], с поверхностным стоком в среднем выносятся 1.8 (0.04–4.6)%, а с поземным – 0.4 (0.2–1.0)% фосфора, поступающего с удобрениями. Сильная иммобилизация фосфора в почвенном покрове приводит к отсутствию прямой зависимости между выносом фосфора с речным стоком и количеством вносимых удобрений.

Формально подвижность химических элементов в зоне гипергенеза характеризуется коэффициентами водной миграции K_i , равными отно-

шениям концентраций элемента i в сухом остатке воды (a_i) и дренируемых горных породах (m_i):

$$K_i = a_i/m_i. \quad (2.15)$$

По существующим оценкам [141, 246], фосфор относится к группе слабоподвижных элементов с $0.01 < K_i < 0.1$.

В (2.15) неявно предполагается, что все вещества сухого остатка воды поступают в результате растворения дренируемых пород. В действительности существуют еще два мощных источника растворенных веществ. Это циклические морские соли, переносимые из океана на сушу через атмосферу, и вещества антропогенного происхождения. Учет этих источников должен приводить к существенному изменению величин K_i .

В.С. Савенко [197] для оценки истинной подвижности химических элементов расчленил материковый сток растворенных веществ на три генетические составляющие (циклические морские соли, вещества антропогенного происхождения и продукты выветривания) и использовал данные по среднему химическому составу верхней части континентальной литосферы с учетом относительных площадей выходов различных типов горных пород. Проведенные таким образом расчеты показали более высокую подвижность фосфора, чем по более ранним оценкам (табл. 2.23).

Интересно, что по величине коэффициента водной миграции фосфор очень близок к калию: значения K_i для этих элементов равны соответственно 0.81 и 0.93. Данный вывод подтверждается, например, исследованиями [340], где в качестве общей меры интенсивности выветривания была принята плотность пород. По данным этой работы, в наиболее выветрелых верхних частях кор выветривания базальтов фиксируются следующие потери фосфора и основных петрогенных элементов (в % от исходного содержания):

$$\text{Ca (85)} > \text{Mg (80)} > \text{Na (70)} > \text{K (50–80)} > \text{P (55)} > \text{Si (45)} > \text{Mn (40)} > \\ > \text{Al (5)} > \text{Fe, Ti (~0)}.$$

Возможно, близкая подвижность фосфора и калия представляет собой неслучайное явление и обусловлена интенсивным вовлечением обоих элементов в биотический круговорот и иммобилизацией в растительном и почвенном покровах.

Таблица 2.23. Подвижность фосфора и основных петрогенных элементов в зоне гипергенеза [197]

Элемент	Материковый сток растворенных веществ, млн. т/год				всего	Среднее содержание в горных породах, вес. %		Коэффициенты водной миграции	
	циклические морские соли	антропогенные вещества	продукты выветривания	продукты выветривания		с учетом эвапоритов	без учета эвапоритов	с учетом эвапоритов	без учета эвапоритов
Na	112	116	181	181	409	1.34	1.15	4.0	4.7
K	4	5	60	60	69	1.92	1.94	0.93	0.92
Mg	14	16	167	167	197	2.07	2.09	2.4	2.4
Ca	4	63	651	651	718	8.20	8.16	2.4	2.4
Cl	202	138	117	117	457	0.36	0.059	9.6	59
F	(0.01)	0	5.3	5.3	5.3	0.049	0.050	3.3	3.2
S	9	62	148	148	220	0.48	0.37	9.2	12
C	(0.1)	5	253	253	258	2.27	2.30	3.3	3.3
Si	0	0	222	222	222	24.29	24.55	0.27	0.27
Fe	0	0	3.0	3.0	3.0	4.00	4.05	0.022	0.022
Al	0	0	2.8	2.8	2.8	6.68	6.75	0.012	0.012
Mn	0	0	0.54	0.54	0.54	0.072	0.073	0.22	0.22
Ti	0	0	0.16	0.16	0.16	0.39	0.40	0.013	0.013
P	0	2.9	1.7	1.7	4.6	0.063	0.063	0.81	0.81

Глава 3

ФОСФОР В МАТЕРИКОВОМ СТОКЕ

В континентальном секторе биосферы миграция подавляющего большинства химических элементов, в том числе фосфора, осуществляется в форме материкового стока, который представляет собой перемещение поверхностных и подземных водных масс в направлении понижений рельефа, завершающееся поступлением их в Мировой океан или водоемы – накопители внутриматерикового стока в бессточных областях суши. Хотя абсолютные скорости движения поверхностных вод значительно выше, чем подземных, их векторы в целом подобны. Более того, наличие гидродинамической связи между поверхностными и подземными водами суши делает их элементами одной динамической системы и позволяет, например, рассматривать материковый сток как совокупное синхронизированное движение этих двух генетически различных водных масс.

Первичная гидрографическая сеть обладает значительной пространственной изменчивостью химического состава, вызванной территориальной неоднородностью геоморфологических, литологических и биолого-почвенных условий. По мере увеличения порядка рек и объединения малых водосборов происходит “осреднение” локальных условий формирования стока и на первый план выходят более масштабные закономерности, связанные с проявлением периодического закона физико-географической зональности [66].

В материковом стоке можно выделить две ветви, одна из которых относится к областям суши, представляющим собой водосборы морей и океанов, а другая сопряжена с так называемыми “бессточными” областями, связанными с Мировым океаном только потоками атмосферной влаги. Это разделение не является вечным. На протяжении достаточно длительных периодов времени, исчисляемых миллионами и десятками миллионов лет, бессточные области могут обретать гидродинамическую связь с Мировым океаном, и наоборот, водосборы морей и океанов могут становиться бессточными областями. В этой связи внутриматериковый сток бессточных областей допустимо рассматривать как специфический процесс длительной трансформации и подготовки литогенного материала к последующему выносу в Мировой океан.

3.1. ФОСФОР В ВОДАХ ПЕРВИЧНОЙ ГИДРОГРАФИЧЕСКОЙ СЕТИ

К первичной гидрографической сети относятся малые водосборы, в пределах которых осуществляется начальный этап формирования материкового стока при взаимодействии атмосферных осадков с земной поверхностью. Химический состав вод первичной гидрографической сети зависит от многих факторов, которые удобно разделить на три группы, связанные с характеристиками а) водосбора как такового, включая его положение в системе физико-географического районирования, б) водного режима, в) землепользования. При увеличении площади водосборов изменчивость химического состава вод уменьшается из-за происходящего при этом смешения водного стока малых водосборов. Для крупных водосборов последнее обстоятельство значительно затрудняет выявление причинно-следственных связей между химическим составом стока и факторами, его определяющими.

Поскольку первичным источником фосфора природных вод являются горные породы, литологические характеристики водосборов должны влиять на его концентрацию. Самые высокие концентрации растворенного минерального фосфора (растворенных фосфатов) обнаруживаются на водосборах, сложенных базальтами, в которых содержание фосфора достигает максимальных величин по сравнению с другими горными породами и которые подвержены быстрому разрушению в ходе процессов выветривания (табл. 3.1).

Таблица 3.1. Концентрации растворенного минерального фосфора в водах первичной гидрографической сети на разных монолитогенных незагрязненных водосборах

Литологический состав водосборов	Содержание фосфора	
	в воде, мкг Р/л [468]	в породе, мкг Р/г [138, 154]
Песчаники	2	620
Граниты	3	600
Известняки	2	480
Базальты	20	1300
Углистые сланцы	3	–
Слюдяные сланцы	4	550
Гипсоносные глины	1	–

Сток растворенного фосфора с водосборов, сложенных осадочными породами, обычно выше, чем для изверженных пород. По данным [332],

на малых, почти полностью залесенных водосборах, расположенных на Канадском кристаллическом щите, сток растворенного фосфора составил 4.8 (2.5–7.7) мг P/(м² год) для изверженных пород и вдвое большую величину – 10.7 (6.0–14.5) мг P/(м² год) – для осадочных пород. Влияние литологического состава водосборов на сток фосфора проявляется в одинаковых климатических условиях и может быть несущественным при сравнении водосборов, расположенных в разных климатических зонах. Например, сток растворенного фосфора с территории Карелии, обусловленный чистым выветриванием кристаллических пород, составляет 2 мг P/(м² год) [110], тогда как средняя для трех водосборов интенсивность выноса растворенного фосфора при выветривании кристаллических пород в Бразилии в 5 раз выше: 10 (5–14) мг P/(м² год) [358].

Многими авторами отмечалось, что при прочих равных условиях с увеличением площади водосборов происходит снижение величины удельного выноса растворенного фосфора. В частности, установлено [110], что средняя величина стока общего фосфора на водосборах площадью менее 20 км² составляет 5.4±1.5 мг P/(м² год), тогда как при площади водосборов более 60 км² сток фосфора уменьшается до 3.1±0.5 мг P/(м² год). Одной из причин наблюдаемой закономерности является увеличение доли грунтового питания по мере повышения порядка водотоков, поскольку грунтовые воды обычно содержат меньше фосфора, чем поверхностные [102, 130].

Величина уклона также влияет на сток фосфора, но роль этого фактора сильно зависит от характера растительного покрова. По наблюдениям [534], для пашни сток фосфора на равнинной территории составляет 31 (7–56) мг P/(м² год), возрастая до 56 (8–117) мг P/(м² год) в холмистой местности, однако для лесных водосборов сток фосфора различается незначительно и равен соответственно 29 (10–32) и 30 (11–39) мг P/(м² год) на равнинной и в горной местности.

Наличие на водосборах участков с замедленным водообменом приводит к снижению содержания фосфора в водах первичной гидрографической сети. Это подтверждается данными исследований [317], в ходе которых была установлена экспоненциальная зависимость концентрации общего растворенного фосфора ($P_{\text{общ}}$, мкг P/л) от относительной площади озер (S , %) на водосборах (рис. 3.1):

$$P_{\text{общ}} = 2.18e^{-0.096S}, \quad r = 0.61. \quad (3.1)$$

Наблюдения показывают, что сток фосфора с водосборов (J_p) возрастает с увеличением водного стока (Q), причем часто эта зависимость является линейной [131, 375]:

$$J_p = aQ + b, \quad (3.2)$$

где a и b – эмпирические коэффициенты. Из (3.2) следует, что концентрация фосфора должна снижаться с увеличением расходов воды:

$$[P] = \frac{J_P}{Q} = a + \frac{b}{Q}. \quad (3.3)$$

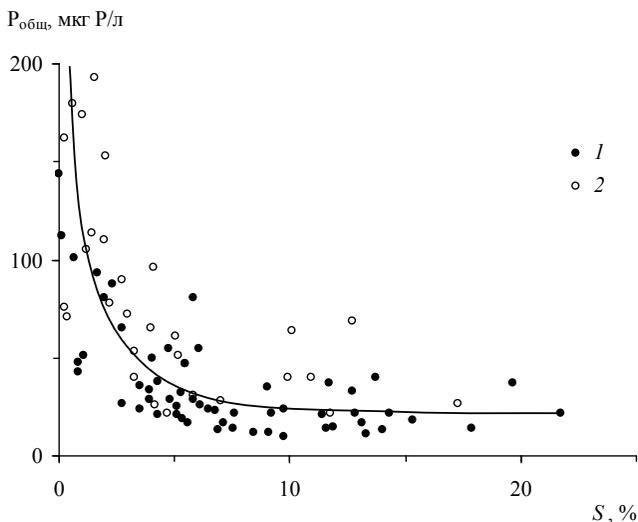


Рис. 3.1. Зависимость концентрации общего растворенного фосфора от относительной площади озер на водосборах Швеции (1) и Финляндии (2) [317]

Для отдельных фаз гидрологического режима соотношение (3.3) выполняется далеко не всегда. С увеличением расходов воды концентрация растворенного фосфора может действительно снижаться [581], увеличиваться [330], иметь экстремумы [519] или, как показано на рис. 3.2, изменение концентрации фосфора может походить на траекторию замкнутого циклического процесса [325]. Последний случай представляет повышенный интерес для выяснения особенностей мобилизации и поступления фосфора в воды первичной гидрографической сети.

Рост содержания фосфора при уменьшении расходов воды может наблюдаться в случае, когда происходит накопление растворимого фосфора в почвенном покрове (если вымывание фосфора меньше его поступления в результате деструкции органического детрита). Тогда на единицу массы водного стока приходится все возрастающий запас растворимого фосфора почвенного покрова, следствием чего является увеличение концентрации фосфора в водном стоке.

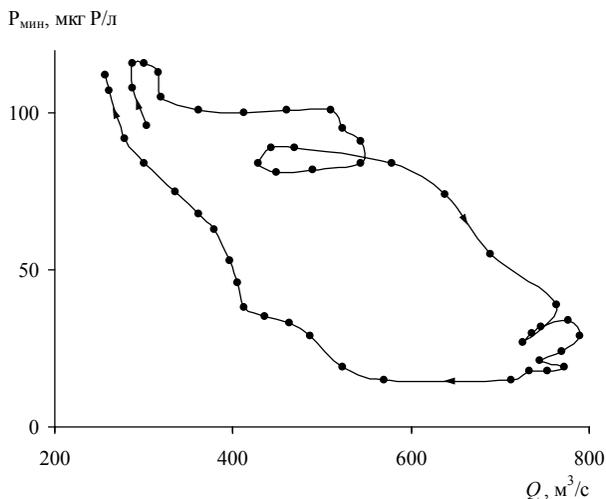


Рис. 3.2. Химический гидрограф растворенного минерального фосфора в р. Рейн, Рекинген, 1978 г. (скользящее среднее по 4-недельным периодам) [325]

Следует также обратить внимание на то, что разделение растворенных и взвешенных форм фосфора, равно как и других химических элементов, весьма условно и частично в состав растворенных форм входят наиболее тонкие взвешенные и коллоидные частицы твердой фазы. С увеличением расходов воды общая концентрация взвешенных наносов возрастает и пропорционально ей возрастает количество прошедших через фильтр тонких взвесей. В ходе аналитических определений эти взвеси могут частично переходить в растворенное состояние и увеличивать концентрацию истинно растворенных фосфатов. Поэтому не исключена возможность того, что нередко наблюдаемый во время паводков рост концентраций растворенного фосфора [318, 417] в действительности обусловлен проскоком взвешенных частиц при фильтрации проб. Так можно интерпретировать закономерное снижение коэффициентов положительной корреляции между расходом воды и концентрациями разных форм фосфора, располагающимися в ряд: общий фосфор > взвешенный фосфор > общий растворенный фосфор > растворенный минеральный фосфор [359]. Наконец, на форму химического гидрографа фосфора может влиять содержание его растворимых форм в атмосферных осадках, которое подвержено сильной изменчивости и в засушливые периоды значительно повышается (по наблюдениям одного из авторов, после длительной летней засухи и в малоснежные зимы концентрация общего растворенного фосфора в атмосферных осадках

достигает 1–2 мг Р/л, что существенно выше соответствующих величин для поверхностных и грунтовых вод).

В.С. Савенко и Е.А. Захарова [205] систематизировали данные о содержании растворенного фосфора в водах первичной гидрографической сети, к которой были отнесены водосборы площадью $\leq 50 \text{ км}^2$, причем рассматривались только те из них, для которых имелись ряды наблюдений длительностью не менее года. На основании различий в источниках поступления фосфора, условиях формирования стока и процессах на водосборах все рассмотренные объекты были разделены на четыре группы: 1) естественные (лесные) водосборы, 2) сельскохозяйственные водосборы со степенью использования земель $>50\%$, 3) городские водосборы, 4) смешанные водосборы (использование земель $<50\%$). Для ряда водосборов групповую принадлежность определить не удалось из-за отсутствия необходимых данных.

Определение среднего содержания фосфора в водах первичной гидрографической сети при пространственно неравномерных наблюдениях – достаточно сложная задача. Значения средних арифметических и медианных концентраций различаются в несколько раз (табл. 3.2), что свидетельствует об имеющейся положительной асимметрии функций распределения вероятностей концентраций $P_{\text{мин}}$ и $P_{\text{общ}}$, которые ближе всего соответствуют логнормальному закону (рис. 3.3 и 3.4).

Таблица 3.2. Среднее содержание (мкг Р/л) растворенного фосфора в водах первичной гидрографической сети

Компонент	Число водосборов	$C_{\text{арифм}}$	$C_{\text{мед}}$	$C_{\text{мин}}$	C_{max}
<i>Лесные водосборы</i>					
$P_{\text{мин}}$	67	15	7	0	114
$P_{\text{общ}}$	40	58	28	3	806
<i>Смешанные водосборы</i>					
$P_{\text{мин}}$	23	88	48	6	435
$P_{\text{общ}}$	24	142	90	17	589
<i>Сельскохозяйственные водосборы</i>					
$P_{\text{мин}}$	34	218	116	2	1145
$P_{\text{общ}}$	26	535	250	7	3255
<i>Городские водосборы</i>					
$P_{\text{мин}}$	6	708	700	101	1572
$P_{\text{общ}}$	5	1605	1500	163	3300
<i>Все учтенные водосборы, включая водосборы неизвестного типа</i>					
$P_{\text{мин}}$	137	115	31	0	1572
$P_{\text{общ}}$	103	301	95	3	3300

Примечание. Концентрации: $C_{\text{арифм}}$ – средняя арифметическая, $C_{\text{мед}}$ – средняя медианная, $C_{\text{мин}}$ – минимальная, C_{max} – максимальная

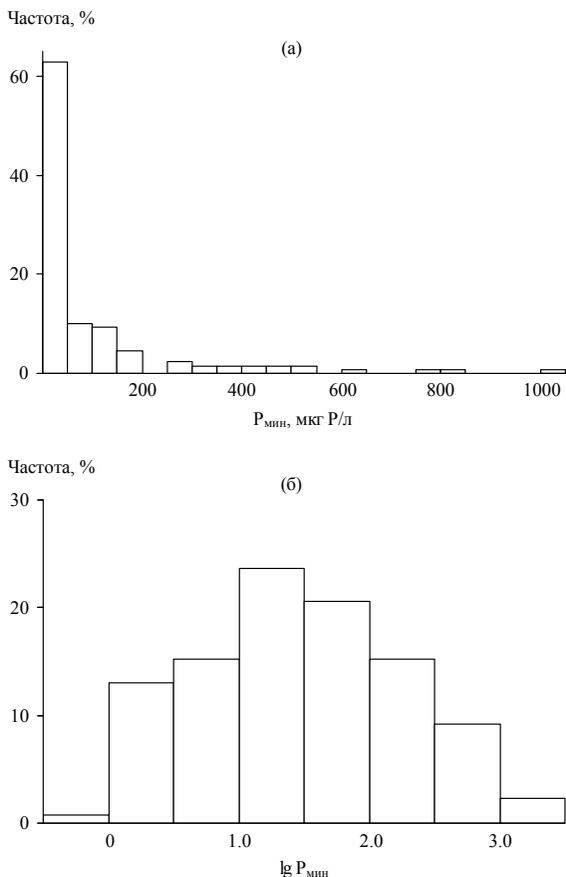


Рис. 3.3. Частоты встречаемости концентраций растворенного минерального фосфора в водах первичной гидрографической сети (а) и их логарифмов (б), $n = 129$ и 131

При объединении малых водосборов в более или менее однородные группы (лесные, сельскохозяйственные, сельскохозяйственно-лесные (смешанные) и городские) асимметрия функций распределения вероятностей концентраций растворенного фосфора также сохраняется. Поэтому средние медианные концентрации $P_{\text{мин}}$ и $P_{\text{общ}}$, равные соответственно 31 и 95 мкг Р/л , могут рассматриваться как глобальные средние концентрации соответствующих форм растворенного фосфора в водах первичной гидрографической сети в современных условиях.

При рассмотрении распространенности фосфора в поверхностных водах малых водосборов обнаруживается тенденция повышения концентраций $P_{\text{мин}}$ и $P_{\text{общ}}$ с увеличением плотности населения (рис. 3.5).

Хотя для семи точек и $r = 0.79$ эта зависимость в математическом отношении не является строгой, она может отражать известный факт сильного влияния хозяйственной деятельности на уровень содержания фосфора в поверхностных водах [239, 363].

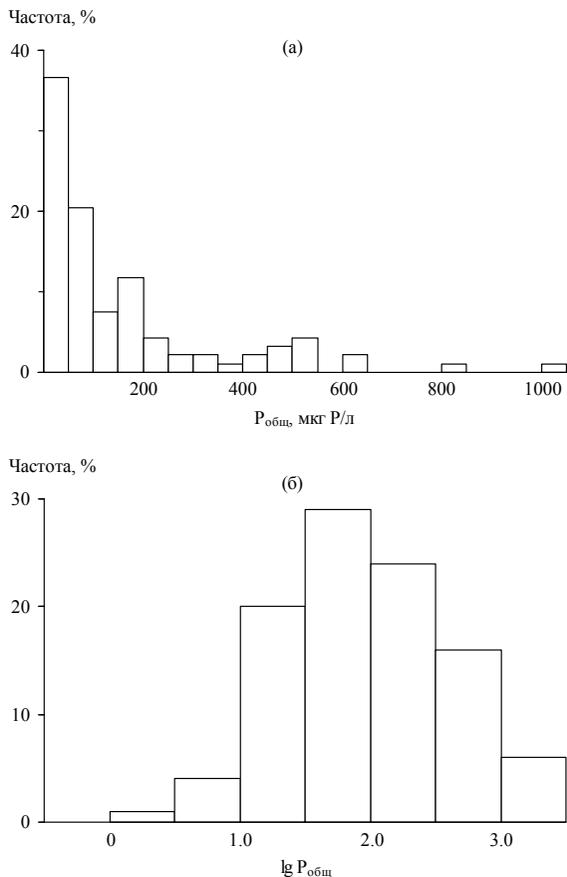


Рис. 3.4. Частоты встречаемости концентраций общего растворенного фосфора в водах первичной гидрографической сети (а) и их логарифмов (б), $n = 93$ и 100

По данным табл. 3.2, наиболее низкие средние концентрации (медианные значения) растворенного фосфора в поверхностных водах наблюдаются в лесных ландшафтах с наименьшим влиянием хозяйственной деятельности: $P_{\text{мин}} = 7$ мкг Р/л, $P_{\text{общ}} = 28$ мкг Р/л. По мере усиления последней происходит заметное увеличение содержания фосфора. Так, для смешанных водосборов концентрации $P_{\text{мин}}$ и $P_{\text{общ}}$ составляют 48 и

90 мкг Р/л, тогда как на водосборах сельскохозяйственного типа происходит увеличение средних концентраций соответствующих форм растворенного фосфора до 116 и 250 мкг Р/л. Еще более высокое содержание фосфора свойственно городским водосборам, где средние концентрации $P_{\text{мин}}$ и $P_{\text{общ}}$ достигают 700 и 1500 мкг Р/л.

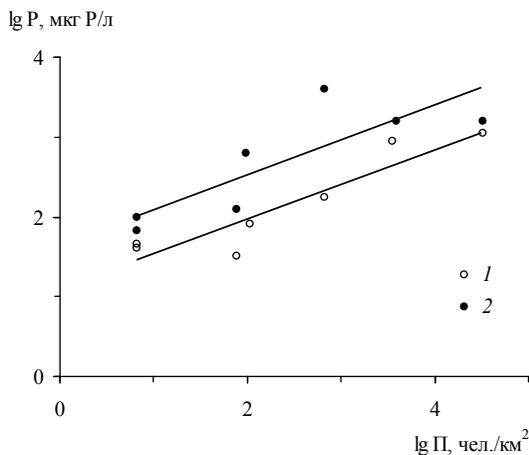


Рис. 3.5. Зависимость среднегодовых концентраций растворенных форм минерального (1) и общего (2) фосфора в водах первичной гидрографической сети от плотности населения П (по данным [283, 385, 505])

Малые концентрации фосфора в поверхностном стоке лесных водосборов связаны с низкой растворимостью основных фосфатных минералов (фосфатов железа, алюминия, кальция) и интенсивным извлечением растворимых форм фосфора наземной растительностью. В ненарушенной хозяйственной деятельностью лесных ландшафтах миграция фосфора происходит в основном в форме водорастворимых органических и неорганических комплексных соединений при крайне низких концентрациях растворенных фосфатов, обладающих способностью интенсивно сорбироваться почвенными минералами [8, 94, 302]. Заметные концентрации фосфатов в почвенном растворе обнаруживаются лишь при наличии свежего растительного опада и необходимых для деструкционной деятельности микроорганизмов гидротермических условий [8]. Однако благоприятное сочетание этих факторов наблюдается в течение непродолжительного времени, которое не оказывает заметного влияния на среднегодовые концентрации.

Сельское хозяйство существенно изменяет сток фосфора с малых водосборов в основном вследствие использования минеральных и орга-

нических удобрений. Несвоевременное, избыточное или неравномерное внесение удобрений приводит к их потерям до 80% [127]. Однако и при правильном использовании удобрений значительная их доля не входит в состав почвенного поглощающего комплекса и не используется растительностью. Большой вклад в изменение естественного потока фосфора вносят также сточные воды животноводческих ферм. В частности, для бассейнов рек восточного и юго-восточного побережий Балтийского моря общий вклад животноводства в сток фосфора, обусловленный сельскохозяйственной деятельностью, составляет 60–80% [520].

С увеличением доли обрабатываемых сельхозугодий величина выноса общего фосфора растет: от 0.005 кг P/(га год) в 1965–1974 гг. до 0.015 кг P/(га год) в 1981–1985 гг. на 1% обрабатываемых земель [387]. Для территории Эстонии установлена логарифмическая функциональная связь между выносом фосфора (J_p , кг P/(га год)) и площадью обрабатываемых земель на водосборе (S , %) [111]:

$$J_p = 0.1185 \lg(S + 1) + 0.0176, \quad (3.4)$$

показывающая асимптотическое приближение к величине 0.25 кг P/(га год) для водосборов с полностью обрабатываемыми землями. По данным [518], связь между J_p и S имеет линейный вид, и при полной сельскохозяйственной освоенности территории водосбора величина J_p достигала соответственно 0.6 и 1.5 кг P/(га год) в 1965–1974 и 1981–1985 гг.

В [103] проведено природно-хозяйственное районирование европейской территории СССР по величине и характеру водной нагрузки в период весеннего снеготаяния с использованием статистического метода выделения связанных областей. Показано, что в различных зонах величина выноса растворенного фосфора с талыми водами изменяется от 0.018 до 0.207 кг P/га при среднем значении 0.091 кг P/га (табл. 3.3).

Среднегодовой сток растворенного фосфора с течением времени увеличивался, исключая пустынно-степную зону, но в середине XX века наметилось некоторое снижение выноса фосфора, обусловленное, по-видимому, применением более эффективных агротехнологий (рис. 3.6).

Городские территории испытывают максимальное воздействие хозяйственной деятельности. Основной фактор, влияющий на условия стока, – наличие асфальтового покрытия, которое в несколько раз увеличивает объемы и скорости водного стока за счет плохой проницаемости. Асфальтовые покрытия почти не подвержены размыву, а также заметному выщелачиванию и растворению в короткие периоды дождевого стока. Тем не менее городским ливневым стокам свойственны достаточно высокие концентрации минеральных и органических компонентов, обусловленные смывом пыли и мусора с улиц и крыш зданий.

Для стоков в пределах жилых районов характерно повышенное содержание органических и биогенных веществ. Именно в них наблюдаются наибольшие концентрации фосфора, достигающие 10 мг Р/л [239].

Таблица 3.3. Природно-хозяйственное районирование европейской территории СССР по величине и характеру фосфорной разгрузки в период весеннего снеготаяния [103]

Природная зона	Вынос растворенного фосфора, кг Р/га	Поверхностный сток, мм	Доля пашни в земельных угодьях, %
Лесная	0.207	45	66
Лесостепная	0.032	13	55
Степная	0.076	35	40
Сухостепная	0.059	28	32
Пустынно-степная	0.018	23	3
Среднее	0.091	32	45

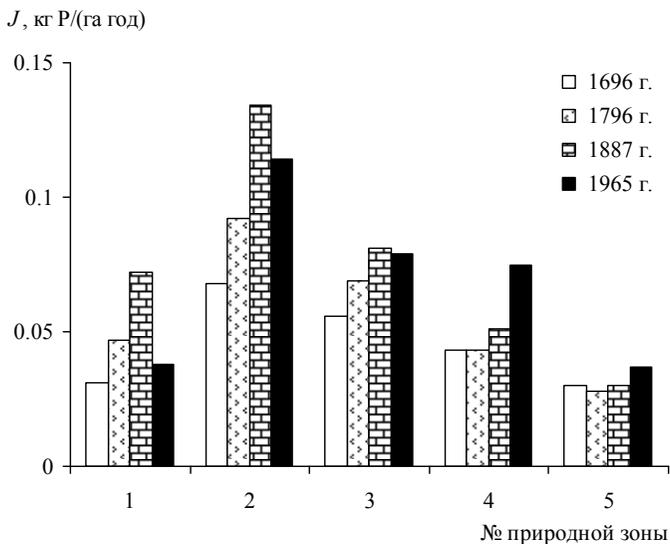


Рис. 3.6. Временные тренды выноса растворенного фосфора (J) в разных природных зонах [103]

Зоны: 1 – лесная, 2 – лесостепная, 3 – степная, 4 – сухостепная, 5 – пустынно-степная

Еще один важный источник поступления фосфора в водотоки городских ландшафтов – сточные воды. Для водосборов, принимающих промышленные стоки, концентрация фосфора в водах определяется характером производства, видом технологического процесса, объемом сбросов, наличием местных очистных сооружений. Большое количество фосфора содержится в сточных водах пищевой, текстильной и металлообрабатывающей промышленности. В бытовых сточных водах основная часть фосфора находится в форме детергентов. При анализе поступления фосфора с городских территорий необходимо обратить внимание на эффективность работы очистных сооружений. Как правило, очистка сточных вод промышленных предприятий эффективна в отношении специфических загрязняющих веществ. Обычно фосфор и другие биогенные элементы являются побочными продуктами, поэтому удаление основной их части из сточных вод происходит на городских очистных сооружениях. Однако их эффективность невысока: имеющиеся (и доступные) способы очистки удаляют лишь ~20% фосфора, а содержание $P_{\text{общ}}$ в очищенных сточных водах составляет 8–10 мг Р/л [129, 239]. Этим, по-видимому, и объясняется максимальное содержание $P_{\text{мин}}$ и $P_{\text{орг}}$ в поверхностных водах городских водосборов.

Об уровне фосфорной нагрузки на урбанизированных водосборах можно судить по следующим примерам. Так, с неочищенными хозяйственно-бытовыми стоками в Цинциннати выносятся порядка 30 кг Р/(га год) растворенного минерального фосфора, причем около 9% этого количества приходится на ливневый сток [105]. Для урбанизированной территории Онтарио содержание общего фосфора в сточных водах составляет 0.35–6.5 мг Р/л при антропогенной нагрузке разных видов стоков 1–76 кг Р/(га год) (табл. 3.4).

Таблица 3.4. Содержание общего фосфора и фосфорная нагрузка на урбанизированной территории Онтарио [571]

Вид стоков	Содержание $P_{\text{общ}}$, мг Р/л	Фосфорная нагрузка, кг Р/(га год)
Неочищенные сточные воды	6.5	76
Очищенные сточные воды	1.0	11.7
Поверхностный сток	0.35	1.1
Канализованный комбинированный сток	1.40	4.5

Для понимания особенностей поведения фосфора в водах первичной гидрографической сети целесообразно проанализировать корреляционные связи его содержания с другими компонентами химического состава. В табл. 3.5 приведены вычисленные в [205] значения коэффициентов корреляции между концентрациями растворенного фосфора и компонентов основного солевого состава, органического углерода, различных форм азота и рН. Между содержанием $P_{\text{мин}}$ и $P_{\text{общ}}$ имеется положительная корреляция, отчетливо проявляющаяся в сельскохозяйственных водосборах ($r = 0.75$), но ослабевающая в лесных водосборах ($r = 0.56$). Для $P_{\text{мин}}$ тесная связь установлена только с нитритным азотом в обоих типах водосборов ($r = 0.83-0.86$) при отсутствии корреляции с другими формами азота. Достаточно тесная корреляционная связь выявлена между $P_{\text{общ}}$ и аммонийным азотом для лесных ($r = 0.85$) и сельскохозяйственных ($r = 0.69$) водосборов. В лесных водосборах концентрация $P_{\text{общ}}$ с $r = 0.79$ связана также с содержанием органического углерода (данных для анализа корреляционной зависимости между $P_{\text{общ}}$ и органическим углеродом в сельскохозяйственных водосборах оказалось недостаточно).

Таблица 3.5. Корреляционные связи растворенного фосфора с компонентами химического состава вод первичной гидрографической сети (прочерк означает недостаточность данных)

Компонент	Лесные водосборы		Сельскохозяйственные водосборы	
	$P_{\text{мин}}$	$P_{\text{общ}}$	$P_{\text{мин}}$	$P_{\text{общ}}$
рН	-0.06	—	0.64	—
Cl^-	-0.22	0.65	—	—
SO_4^{2-}	-0.24	—	—	—
HCO_3^-	-0.21	—	—	—
Ca^{2+}	-0.18	—	—	—
Mg^{2+}	0.00	-0.30	—	—
$\text{Na}^+ + \text{K}^+$	-0.06	0.98	—	—
$P_{\text{мин}}$	1	0.56	1	0.75
$P_{\text{общ}}$	0.56	1	0.75	1
N-NO_3^-	0.36	0.11	-0.07	-0.20
N-NO_2^-	0.83	0.02	0.86	—
N-NH_4^+	-0.06	0.85	0.29	0.69
$\text{N}_{\text{общ}}$	0.50	0.52	0.04	0.32
$\text{C}_{\text{орг}}$	-0.05	0.79	—	—

Значимая корреляционная связь фосфора с азотом объясняется тем, что оба этих элемента активно участвуют в биохимических процессах. Они примерно с одинаковой интенсивностью накапливаются живыми

организмами и входят в качестве основных компонентов в состав удобрений. Вместе с тем практическое отсутствие корреляции $R_{\text{мин}}$ и $R_{\text{общ}}$ с нитратами (наиболее окисленной формой азота), возможно, указывает на то, что в процессе окисления органического вещества пути миграции фосфора и азота расходятся. Косвенным подтверждением тому могут служить, с одной стороны, высокие коэффициенты корреляции $R_{\text{общ}}$ с аммонийным азотом при низких значениях коэффициентов корреляции с нитритным азотом (в $R_{\text{общ}}$ значительная доля фосфора представлена органическими формами), а с другой – высокие коэффициенты корреляции $R_{\text{мин}}$ с нитритным азотом при слабой связи с аммонийным азотом.

Таким образом, корреляционная связь фосфора и азота, в основе которой лежит синтез органического вещества, в значительной степени сохраняется на начальных стадиях деструкции последнего и полностью исчезает на конечных стадиях.

3.2. ФОСФОР В РЕЧНЫХ ВОДАХ

Ежегодно реки мира выносят в океан 3.25 млрд. т растворенных веществ, представленных преимущественно компонентами основного солевого состава [471]. Еще большие массы веществ – 15–20 млрд. т/год – переносятся реками в составе взвешенных и влекомых наносов [74, 108]. Сток фосфора в составе твердых веществ превышает сток его растворенных форм, однако значение последних для живых организмов значительно больше, поскольку именно растворенные фосфаты чаще всего являются лимитирующим фактором биологической продуктивности поверхностных вод.

Фосфор взвешенных и влекомых наносов. Как и для подавляющего большинства химических элементов, взвешенные и влекомые наносы являются основной формой переноса фосфора в материковом стоке. Функция распределения фосфора во взвесах 77 крупных, средних и малых рек мира соответствует логнормальному закону; среднеарифметическая и среднегеометрическая концентрации равны соответственно 1500 и 1000 мкг Р/г [194]. Данные значения близки к оценкам В.В. Гордеева (610 мкг Р/г [62]) и Ж.-М. Мартина с М.Мейбеком (1270 мкг Р/г [459]).

В тонких фракциях взвешенных наносов и донных отложениях рек содержание фосфора в 2–10 раз выше, чем в крупных фракциях [57, 478, 479]. С этим, по-видимому, связано снижение содержания фосфора в речных взвесах при увеличении общего содержания взвешенных веществ (мутности), которое сопровождается возрастанием доли грубых фракций. Самые высокие концентрации фосфора (~4000 мкг Р/г) на-

блюдаются при мутности менее 20 мг/л, тогда как при мутности свыше 100 мг/л содержание фосфора начинает резко снижаться, достигая 400 мкг Р/г при мутности 1000 мг/л (рис. 3.7). По той же причине существует и обратная зависимость между концентрацией фосфора во взвешенных наносах и расходом воды: при малых расходах в меженный период, когда увеличивается относительный вклад тонких взвесей, концентрация фосфора максимальна и может достигать 10 000 мкг Р/г, что в 10–20 раз превышает его содержание в речных взвесах в период паводков [509]. Аналогичным образом можно интерпретировать наблюдения [572], в ходе которых было установлено уменьшение степени обогащения взвешенных наносов фосфором (относительно эродированных почв) с увеличением скорости эрозии, сопровождающимся возрастанием относительной доли грубых взвесей.

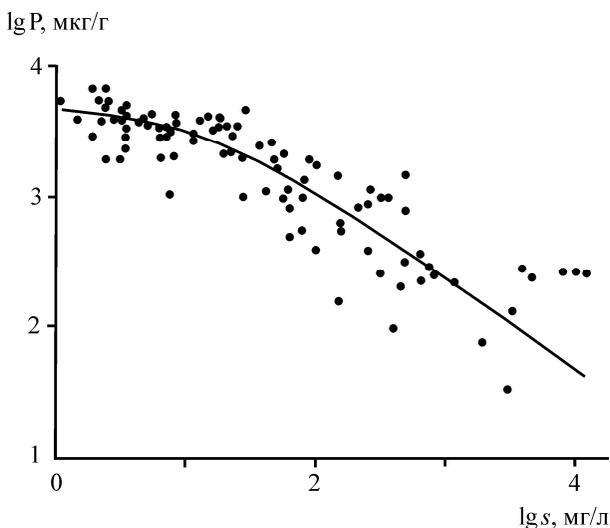


Рис. 3.7. Зависимость между содержанием фосфора во взвешенных наносах и мутностью (s) речных вод [194]

Можно предположить, что обогащение тонких взвесей фосфором связано с повышенным содержанием в них органического вещества, поскольку в ряде работ [307, 468] отмечалось наличие корреляции между фосфором и органическим углеродом. Однако указанная зависимость проявляется не всегда. Она отсутствует, например, в зарегулированном стоке Волги [90], где преобладает автохтонное взвешенное органическое вещество, в котором содержание фосфора обычно

меньше, чем в аллохтонных взвесах, генетически связанных с эрозией почвенного покрова.

В растениях и продуктах их гумификации величина отношения $C/P = 250$ [41, 294], что намного превышает типичные значения $C/P = 9-22$ для речных взвесей [49, 338]. В гуминовых кислотах, выделенных из поверхностных вод, $C/P = 77$ [549], что также значительно выше данных для речных взвесей. Органические соединения – важная, но не главная форма фосфора в речных взвесах. Для крупных рек мира их вклад в общее содержание фосфора составляет около 40% [572], и поэтому причиной корреляции между фосфором и органическим углеродом является, скорее всего, накопление обоих компонентов в наиболее тонких фракциях взвесей.

Применение удобрений приводит к иммобилизации фосфора в верхних горизонтах почв, которые являются главным поставщиком вещества взвешенных наносов. В результате содержание фосфора во взвешенных наносах, смываемых с культивируемых земель, примерно в 2 раза выше, чем в стоке твердых веществ с лесных водосборов: соответственно 2500 и 1100 мкг P/г [424].

При мутности свыше 100 мг/л основная масса фосфора в речных водах представлена взвешенными формами (рис. 3.8). Большинство используемых в настоящее время методов пробоподготовки не позволяет разделить истинно растворенные формы фосфора и формы, связанные с коллоидами и тонкими (<0.1 мкм) взвесями. Поэтому оценки стока растворенного фосфора завышены, хотя сейчас трудно определить степень этого завышения. Тем не менее даже при включении в истинно растворенный фосфор части взвешенного фосфора его роль в глобальном стоке этого элемента с материков в океан не превышает 25%, т.е. в речном стоке фосфор представлен в основном взвешенными формами. Этот вывод подтверждается существованием тесных корреляционных связей между общим (суммарным) содержанием фосфора и мутностью речных вод [375, 509, 515, 530]. Другим подтверждением можно считать выполаживание зависимости между общей концентрацией фосфора в воде и мутностью, наблюдаемое в области наибольших значений последней при максимальной доле крупных фракций (рис. 3.9).

В ряде работ отмечались случаи синхронных изменений концентраций растворенного, взвешенного и общего фосфора [433, 507, 543]. Эти наблюдения некоторые авторы интерпретируют как свидетельство существования динамического равновесия между взвешенным и растворенным фосфором, однако как глобальная закономерность данное предположение не подтверждается (рис. 3.10).

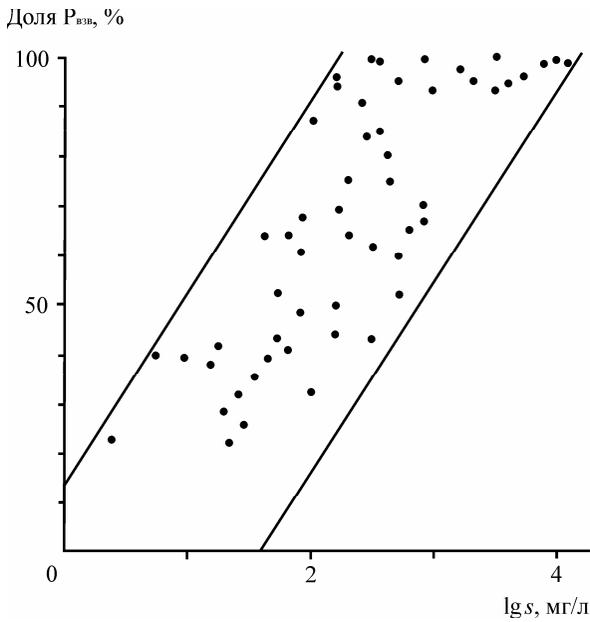


Рис. 3.8. Зависимость между долей фосфора, мигрирующего в составе взвешенных наносов, и мутностью речных вод [194]

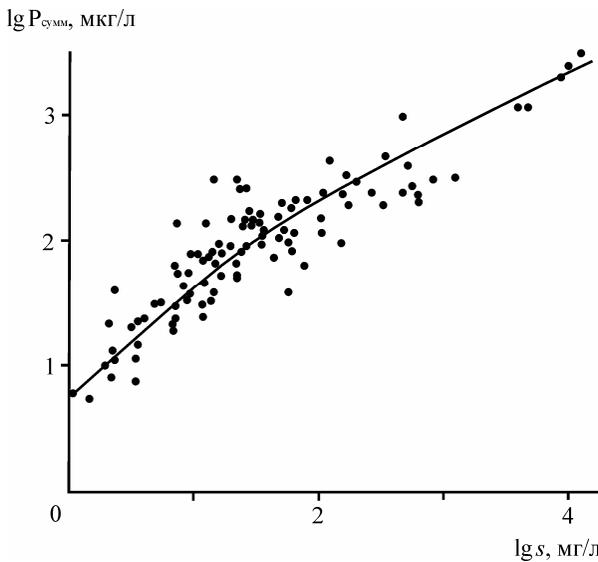


Рис. 3.9. Зависимость между общей (суммарной) концентрацией фосфора в речных водах и их мутностью [194]

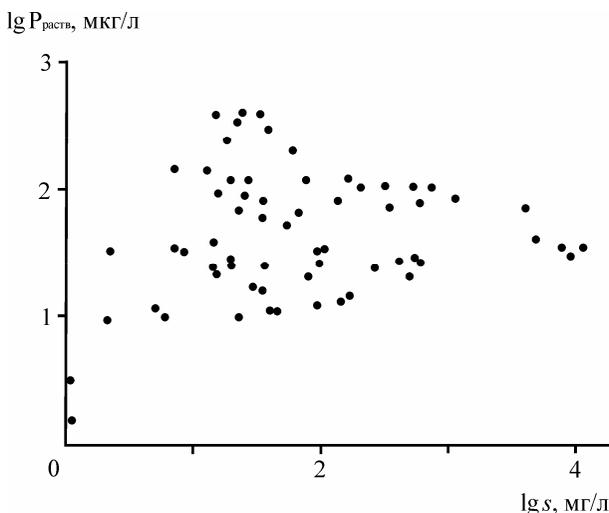


Рис. 3.10. Зависимость между концентрацией растворенного фосфора в речных водах и их мутностью [194]

Леса препятствуют эрозии земной поверхности и должны уменьшать сток фосфора. Это предположение иллюстрируется, например, данными [507] для семи небольших водосборов Южного Квебека, где установлена связь между концентрацией взвешенного фосфора (мкг P/л) и степенью залесенности территории (X , %):

$$P_{\text{взв}} = 10.2 - 0.056X. \quad (3.5)$$

Очевидно, что вырубка лесов, интенсивно ведущаяся в течение всего индустриального периода практически на всех континентах, должна была привести к увеличению стока взвешенного фосфора по сравнению со стоком в естественных условиях. К сожалению, количественно оценить роль этого фактора в трансформации стока взвешенного фосфора пока очень трудно.

Около 3% фосфора речных взвесей представлено биодоступными “растворимо-обменными” (soluble-exchangeable) формами, которые могут использоваться живыми организмами [310, 565]. Поскольку взвешенный фосфор в речном стоке количественно преобладает, биодоступные фракции взвешенных наносов могут играть важную роль в продукционно-деструкционных процессах.

По оценкам разных авторов [11, 112, 573], от 10 до 30% речного стока твердых веществ переносится в форме влекомых наносов, в которых содержание фосфора составляет в среднем 800 мкг P/г [200], что в соот-

ветствии с большей величиной их гидравлической крупности несколько ниже содержания фосфора во взвешенных наносах (1000 мкг Р/г).

Растворенный фосфор. В.С. Савенко и Е.А. Захарова [203, 204] обобщили среднегодовые и среднемноголетние данные о содержании растворенных форм минерального и общего фосфора в 179 реках мира (>200 станций наблюдений). Было показано, что концентрации растворенного фосфора изменяются в широком диапазоне: $P_{\text{мин}}$ – от “аналитического нуля” в реках Индии [444] до 2475 мкг Р/л в сильно загрязненном нижнем течении р. Темза [466], а $P_{\text{общ}}$ – от 7 мкг Р/л в р. Уикато [300] до 1860 мкг Р/л в р. Шельда [466], которая также подвержена сильному антропогенному воздействию. Распределение частот встречаемости концентраций растворенных форм минерального и общего фосфора соответствует логнормальному закону (рис. 3.11 и 3.12).

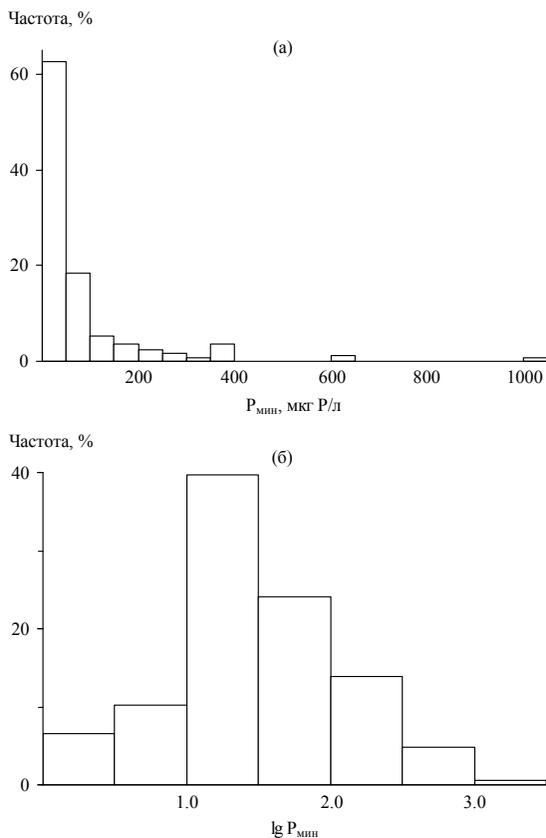


Рис. 3.11. Частоты встречаемости концентраций растворенного минерального фосфора в речных водах (а) и их логарифмов (б), $n = 167$

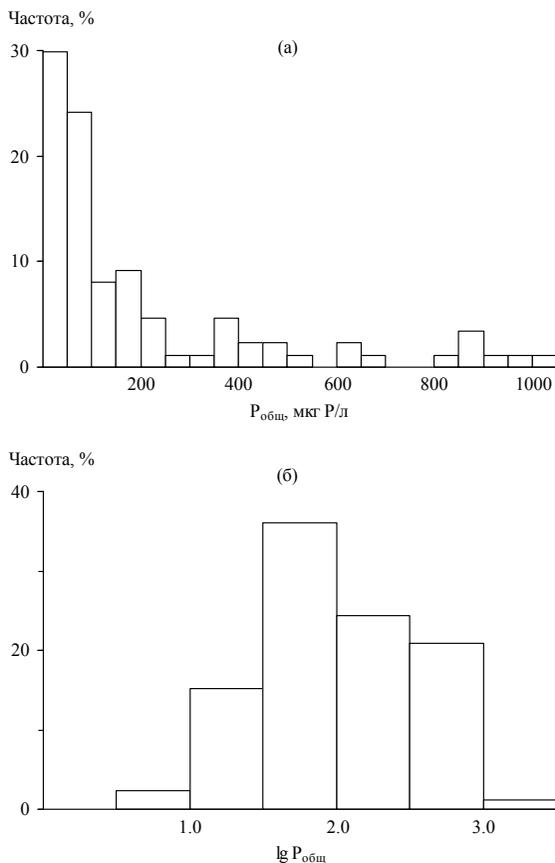


Рис. 3.12. Частоты встречаемости концентраций общего растворенного фосфора в речных водах (а) и их логарифмов (б), $n = 86$

Средние арифметическая и медианная концентрации растворенного минерального фосфора составляют соответственно 113 и 28 мкг Р/л; общего растворенного фосфора – 241 и 85 мкг Р/л (табл. 3.6).

Большинство природных факторов, влияющих на содержание химических элементов в речных водах, тесно связано с географической зональностью, которая определяет характер и интенсивность процессов выветривания, биологической активности и т.п. [467]. В связи с этим при анализе пространственного распределения содержания фосфора все реки были разделены на четыре группы по географическим зонам: арктические и субарктические, умеренного пояса, влажных тропиков и субтропиков, сухих тропиков и субтропиков.

Таблица 3.6. Среднее содержание (мкг Р/л) растворенного фосфора в речных водах разных географических зон

Географическая зона	Число точек	$C_{\text{арифм}}$	$C_{\text{мед}}$
	$P_{\text{мин}}$		
Арктика и Субарктика	7	76	6
Умеренный пояс	123	132	32
Влажные тропики и субтропики	19	39	16
Сухие тропики и субтропики	33	93	31
Мир в целом	182	113	28
	$P_{\text{общ}}$		
Арктика и Субарктика	3	235	19
Умеренный пояс	68	247	106
Влажные тропики и субтропики	12	226	91
Сухие тропики и субтропики	14	228	175
Мир в целом	97	241	85

Примечание. Концентрации: $C_{\text{арифм}}$ – средняя арифметическая, $C_{\text{мед}}$ – средняя медианная

Наименее исследованными оказались реки арктического и субарктического поясов. Средние арифметические концентрации растворенных форм минерального и общего фосфора составляли здесь соответственно 76 ± 52 и 235 ± 217 мкг Р/л (табл. 3.6), что в 7–9 раз выше аналогичных значений (10 и 25 мкг Р/л), найденных для предположительно незагрязненных рек [466]. Наибольшие средние концентрации $P_{\text{мин}}$ и $P_{\text{общ}}$ (132 ± 33 и 247 ± 54 мкг Р/л) отмечены для рек умеренного пояса. Достаточно высокое содержание $P_{\text{мин}}$ и $P_{\text{общ}}$ (93 ± 24 и 228 ± 61 мкг Р/л) характерно для рек сухих тропиков и субтропиков, а наименьшие значения их средних концентраций (39 ± 9 и 226 ± 91 мкг Р/л) отмечены в реках влажных тропиков и субтропиков.

Средние арифметические значения концентраций общего растворенного фосфора в разных географических зонах изменяются мало, тогда как соответствующие значения концентраций растворенного минерального фосфора в умеренном поясе и зоне влажных тропиков и субтропиков различаются более чем в 3 раза. Относительная частота встречаемости концентраций растворенных форм минерального и общего фосфора в водах рек различных географических зон соответствует логнормальному типу распределения, поэтому медианы более адекватно характеризуют средние концентрации.

При сравнении средних медианных концентраций растворенного фосфора в выделенных географических зонах получается более логичная картина. Минимальные концентрации $P_{\text{мин}}$ и $P_{\text{общ}}$ наблюдались в

реках арктического и субарктического поясов, где биотический круговорот элементов протекает значительно медленнее и не так велико антропогенное воздействие на водную среду (отсутствуют обширные источники поступления фосфора, связанные с сельскохозяйственными отраслями, меньше крупных городов и, следовательно, меньше промышленных и бытовых стоков). Наибольшие концентрации растворенного минерального фосфора характерны для рек умеренного пояса и зоны сухих тропиков и субтропиков (соответственно 32 и 31 мкг Р/л), что, по-видимому, объясняется мощным антропогенным воздействием на природу этих регионов, а также благоприятными условиями для вовлечения фосфора в биотический круговорот и его быстрой оборачиваемостью в нем. Аналогичная ситуация наблюдается и для общего растворенного фосфора.

Среднегодовые концентрации растворенных форм $P_{\text{мин}}$ и $P_{\text{общ}}$ обнаруживают связь с минерализацией речных вод, а также с различными формами азота (табл. 3.7).

Циклы азота и фосфора тесно взаимосвязаны в биотическом круговороте веществ и подвержены сходным антропогенным изменениям. Как и фосфор, азот используется в минеральных удобрениях и, подобно фосфору, его концентрация в сточных водах увеличивается в десятки и сотни раз [239].

Особый интерес представляет достаточно плотная корреляция между фосфором и минерализацией вод (коэффициенты корреляции равны соответственно 0.95 и 0.90 для $P_{\text{мин}}$ и $P_{\text{общ}}$). Существование такой связи на первый взгляд труднообъяснимо, однако можно предложить следующую гипотезу: минерализация, как и концентрация фосфора, увеличивается с севера на юг параллельно росту плотности населения [25] и интенсивности биотического круговорота веществ, т.е. в направлении возрастания значимости антропогенных и биогенных источников фосфора в речном стоке.

Хозяйственная деятельность человека приводит к увеличению содержания биогенных элементов в поверхностных водах, особенно фосфора и азота [50, 125, 245, 466, 498]. Основные антропогенные источники фосфора – это различные отрасли сельского хозяйства (полеводство и животноводство), а также промышленные и хозяйственно-бытовые сточные воды. Ранее неоднократно предпринимались попытки количественно связать содержание биогенных элементов в реках со степенью антропогенного воздействия на окружающую среду в пределах водосборов [466, 498]. Наилучшим индикатором антропогенной нагрузки, по-видимому, является плотность населения на водосборе, поскольку очень трудно найти иной показатель, который можно было бы отнести к данному речному бассейну.

Таблица 3.7. Корреляционные связи растворенного фосфора с компонентами химического состава речных вод (прочерк означает недостаточность данных)

Компонент	Арктика и Субарктика	Умеренный пояс	Влажные тропики и субтропики	Сухие тропики и субтропики	Мир в целом
		$R_{\text{мин}}$			
pH	–	–0.01	–	0.17	0.07
Cl [–]	–	0.71	0.06	0.54	0.64
SO ₄ ^{2–}	–	0.42	0.01	0.10	0.33
HCO ₃ [–]	–	0.24	0.04	0.27	0.19
Ca ²⁺	–	0.55	0.64	0.49	0.54
Mg ²⁺	–	0.21	0.14	0.74	0.27
Na ⁺ + K ⁺	–	0.72	0.04	0.47	0.52
Сумма ионов	–	0.94	–	–	0.94
$R_{\text{общ}}$	–	0.90	–	0.98	0.91
N- NO ₃ [–]	0.97	0.84	–	0.62	0.82
N- NO ₂ [–]	–	–	–	0.95	0.91
N- NH ₄ ⁺	–	0.42	0.81	0.86	0.44
N _{общ}	–	0.80	–	0.81	0.81
C _{орг}	–	–0.03	–	–	0.06
		$R_{\text{общ}}$			
pH	–	–0.32	–	–	0.06
Cl [–]	–	0.57	–	–	0.58
SO ₄ ^{2–}	–	0.37	–	–	0.54
HCO ₃ [–]	–	0.50	–	–	0.48
Ca ²⁺	–	0.59	–	–	0.59
Mg ²⁺	–	0.22	–	–	0.47
Na ⁺ + K ⁺	–	0.70	–	–	0.68
Сумма ионов	–	0.97	–	–	0.89
$R_{\text{общ}}$	–	0.90	–	0.98	0.91
N- NO ₃ [–]	–	0.72	0.93	0.45	0.66
N- NO ₂ [–]	–	0.92	–	0.98	0.33
N- NH ₄ ⁺	–	0.81	–	0.94	0.82
N _{общ}	–	0.78	–	–	0.79
C _{орг}	–	–0.01	–	0.81	0.09

Таблица 3.8. Средние концентрации растворенного фосфора в водах рек с разной плотностью населения на водосборах

Плотность населения П, чел./км ²	Концентрация, мкг Р/л	
	Р _{мин}	Р _{общ}
<1	21	81
1–10	28	76
10–50	34	157
50–100	39	139
100–200	193	120
200–700	556	598

Результаты проведенных в [204] расчетов средних концентраций растворенных форм минерального и общего фосфора в водах рек, протекающих по территориям с разной плотностью населения, приведены в табл. 3.8.

С ростом плотности населения концентрация растворенного минерального фосфора закономерно увеличивается. Наибольший темп прироста, как и следовало ожидать, характерен для густонаселенных промышленных районов Европы с $\Pi = 200\text{--}700$ чел./км². Для общего растворенного фосфора в целом прослеживается такая же, но более неравномерная зависимость. Неравномерность увеличения содержания Р_{общ}, возможно, связана с характером имеющихся данных (малочисленностью информации по этому показателю в целом, гораздо меньшей продолжительностью периода наблюдений, пространственной неравномерностью наблюдений, проводимых в различных регионах земного шара), а также с региональными особенностями выноса фосфора. Так, например, в диапазоне $\Pi = 50\text{--}100$ чел./км² большая часть объектов представлена реками Финляндии, берущими начало в горных районах, что обеспечивает низкое фоновое содержание общего растворенного фосфора. Кроме того, в Финляндии довольно успешно решаются проблемы по очистке сточных вод. Эти факторы обуславливают довольно низкие средние концентрации Р_{общ} в указанном диапазоне плотности населения.

В [305] суммированы данные по стоку растворенного минерального фосфора ($J_{P_{\text{мин}}}$) для крупных рек (табл. 3.9) и установлено наличие лишь слабо выраженной тенденции увеличения этого показателя с ростом плотности населения (Π) на водосборах. Однако если принять во внимание существование дополнительной зависимости выноса фосфора с водосборов от величины модуля водного стока (Q)

$$J_{P_{\text{мин}}} = aQ + b\Pi, \quad (3.6)$$

где a и b – коэффициенты пропорциональности, то обнаруживается (рис. 3.13) вполне значимая корреляционная зависимость ($r = 0.78$) для преобразованного уравнения (3.6):

$$\frac{J_{P_{\text{мин}}}}{Q} = a + b \frac{\Pi}{Q}. \quad (3.7)$$

Таблица 3.9. Сток растворенного минерального фосфора крупных рек [305]

Река	Модуль водного стока Q , м/год	Плотность населения Π , чел./км ²	Внесение удобрений F , кг P/(км ² год)	Модуль стока $P_{\text{мин}}$, кг P/(км ² год)
Маккензи	0.19	0.2	2.3	0.60
Казан и Бэк	0.19	0.4	1.3	0.38
Юкон	0.23	0.4	8.7	0.80
Амазонка	0.78	1.0	9.4	9.39
Муррей-Дарлинг	0.01	1.5	41.5	1.41
Ориноко	1.07	2.0	18.3	6.63
Колумбия	0.37	10	83.0	9.30
Парана	0.18	10	21.7	12.18
Заир	0.33	11.7	11.8	3.84
Глама	0.53	12	192.1	3.62
Св. Лаврентия	0.33	15	80.2	15.31
Замбези	0.08	15	86.5	1.16
Нигер	0.20	20	6.5	2.55
Оранжевая	0.01	20	159.8	0.41
Магдалена	0.99	30	47.2	62.09
Миссисипи	0.16	30	393.0	47.62
Волга	0.19	50	336.2	2.11
Дунай	0.25	90	1053.1	45.83
Делавэр	0.60	100	288.2	20.47
Рона	0.56	100	2225.0	76.51
Саскуэханна	0.48	100	293.0	15.21
Адиже	0.58	102	1093.2	32.86
Висла	0.17	120	1311.2	9.37
Гудзон	0.51	150	189.9	30.54
Хуанхэ	0.14	200	97.5	1.56
Янцзы	0.37	200	170.5	4.10
По	0.70	232	1067.1	162.63
Миус	0.29	250	2465.8	67.12
Тибр	0.43	262	1113.4	207.36
Ганг	0.47	300	204.3	23.58
Рейн	0.37	300	2017.2	139.28
Темза	0.12	400	623.5	298.09

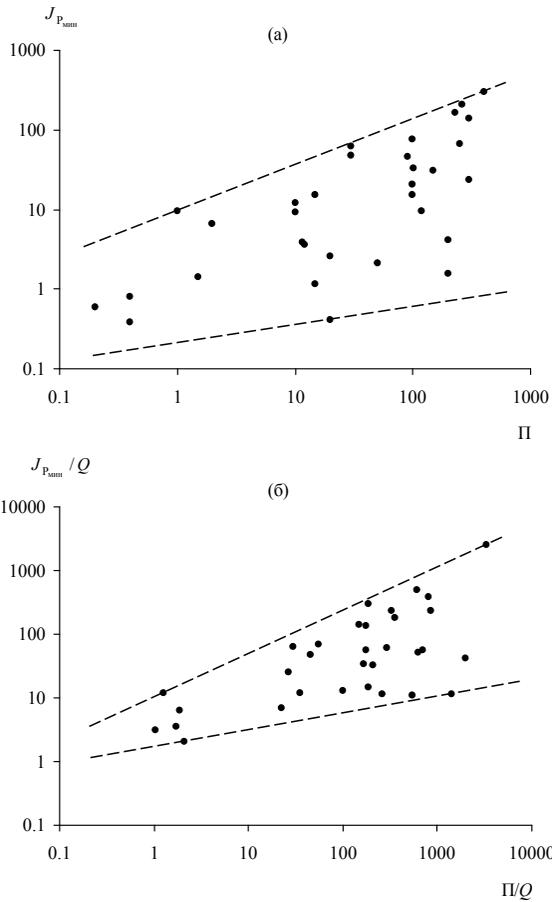


Рис. 3.13. Зависимость выноса растворенного минерального фосфора с водосборов ($J_{P_{мин}}$, кг P/(км² год)) от плотности населения (Π , чел./км²) [305] (а) и связь тех же показателей, отнесенных к модулю водного стока (Q , м/год) (б)

Для учета влияния на $J_{P_{мин}}$ количеств вносимых удобрений (F) в (3.6) необходимо ввести дополнительный член

$$J_{P_{мин}} = aQ + b\Pi + cF \quad (3.8)$$

и, задавшись определенным численным значением коэффициента c , привести (3.8) к линейному виду:

$$\frac{J_{P_{мин}} - cF}{Q} = a + b \frac{\Pi}{Q}. \quad (3.9)$$

Как отмечалось выше, в растворимой форме с водным стоком выносятся не более 1–2% фосфора удобрений, что соответствует $c = 0.01–0.02$. Интересно, что увеличение коэффициента c происходит при снижении коэффициента корреляции. Так, $r = 0.76$ при $c = 0.005$, $r = 0.74$ при $c = 0.01$ и $r = 0.55$ при $c = 0.05$. Это можно рассматривать как свидетельство практически полной иммобилизации фосфорных удобрений в почвенном покрове и их второстепенной роли в формировании стока растворенного фосфора.

Рост интенсивности хозяйственной деятельности – одного из основных источников фосфора поверхностных вод – должен сопровождаться увеличением содержания фосфора в речном стоке. Например, в Финляндии сток фосфора увеличился с 1400 т/год в 1965–1974 гг. до 2000–4000 т/год в 1981–1985 гг. [518]. Систематические наблюдения, проводившиеся в 1936–1980 гг. на территории СССР, также показали существенный рост концентраций и стока растворенного минерального фосфора (табл. 3.10). Сходная картина наблюдалась и для крупных зарубежных рек, включая прибрежные части морских бассейнов, в которые эти реки впадают (табл. 3.11).

Таблица 3.10. Изменение водного стока (Q , км³/год), концентраций ($P_{\text{мин}}$, мкг P/л) и стока ($J_{P_{\text{мин}}}$, тыс. т/год) растворенного минерального фосфора на территории СССР в 1936–1980 гг. [228]

Бассейн стока	1936–1970 гг.			1970–1980 гг.		
	Q	$P_{\text{мин}}$	$J_{P_{\text{мин}}}$	Q	$P_{\text{мин}}$	$J_{P_{\text{мин}}}$
Северного Ледовитого океана	2746	6.2	16.9	2849	13.5	38.5
Тихого океана	866	12.8	11.1	726	27.2	19.8
Атлантического океана	261	24.6	6.4	235	38.2	9.0
Арало-Каспийский	381	29.4	11.2	315	45.3	14.2
Территория СССР в целом	4250	10.7	45.6	4120	19.8	81.5

Вместе с тем проведение природоохранных мероприятий способно не только приостановить рост концентраций фосфора, но и привести к значительному их снижению. В частности, благодаря сокращению объемов муниципальных стоков и уменьшению использования фосфорсодержащих детергентов, сток общего фосфора в оз. Эри снизился с 27.9 до 10.5 тыс. т/год в течение 1968–1981 гг. [352]. Углубление очистки сточных вод и уменьшение их объемов привело к снижению стока фосфора в Рейне и Эльбе соответственно с 51.1 и 20.5 тыс. т/год в 1983–1987 гг. до 20.5 и 12.5 тыс. т/год в 1993–1997 гг. [275].

Таблица 3.11. Временные тренды концентраций растворенного минерального фосфора в речных и морских водах [410]

Объект	Период наблюдений, годы	$P_{\text{мин}}$, мкг Р/л
Р. По	1968–1970	43
	1981–1984	143
Северная часть Адриатического моря	1960	0.56
	1972–1982	2.2
Р. Миссисипи	1960–1962	121
	1981–1987	239
Северная часть Мексиканского залива	1960	4.3
	1985–1991	10.5

Косвенное влияние хозяйственной деятельности на перенос фосфора поверхностными водами суши осуществляется в результате зарегулирования речного стока. Попытки выяснения на основе режимных наблюдений направленности влияния этого фактора сталкиваются с серьезными трудностями, обусловленными изменением поступления фосфора в речные системы в результате естественной эволюции состояния окружающей среды и благодаря усиливающемуся с течением времени воздействию других антропогенных факторов.

Строительство каскада волжских водохранилищ слабо отразилось на концентрации общего фосфора и в то же время привело к снижению содержания растворенного минерального фосфора (табл. 3.12). При этом двукратное уменьшение концентрации взвешенных веществ сопровождалось примерно таким же ростом содержания фосфора в твердой фазе, что, по-видимому, вызвано увеличением в составе взвесей доли автохтонной биогенной органики, обогащенной фосфором по сравнению с аллохтонным терригенным материалом.

Таблица 3.12. Изменение концентраций различных форм фосфора около г. Астрахань при зарегулировании водного стока Волги [227]

Компонент	Период наблюдений, годы		
	1935–55	1956–58	1959–80
Общий фосфор, мкг Р/л	130	120	141
Общий растворенный фосфор, мкг Р/л	74	73	105
Растворенный минеральный фосфор, мкг Р/л	27	11	17
Взвешенный фосфор, мкг Р/л	56	47	36
Взвешенные вещества, мг/л	58	44	29
Фосфор во взвеси, мкг Р/г	2740	2730	4860
Минеральный фосфор, % от общего растворенного фосфора	36	15	16

Абсолютные величины изменения концентраций не дают представления о реальном влиянии гидротехнических сооружений на сток фосфора, поскольку величина водного стока также подвержена изменчивости. В этом случае более адекватным показателем является удельный сток фосфора, т.е. его количество, приходящееся на единицу объема водного стока. Из данных табл. 3.13 следует, что зарегулирование Дона проявилось в снижении величины удельного стока фосфора при незакономерном изменении его концентрации.

Таблица 3.13. Изменение концентрации и стока общего фосфора в р. Дон в 1935–1975 гг. [27]

Период наблюдений, годы	Водный сток, км ³ /год	Концентрация общего фосфора, мкг Р/л	Сток фосфора	
			общий, тыс. т/год	удельный, тыс. т/(год км ³)
1935–1936, 1940–1941	30.1	275	11.30	0.375
1952–1955	19.6	320	6.27	0.320
1956–1975	21.1	185	4.04	0.191

Таким образом, средние концентрации растворенного фосфора в речных водах составляют соответственно 28 и 85 мкг Р/л для $R_{\text{мин}}$ и $R_{\text{общ}}$. Минимальные их значения наблюдаются в реках арктического и субарктического пояса; максимальные – в наиболее густонаселенном умеренном поясе и зоне сухих тропиков и субтропиков. В настоящее время хозяйственная деятельность является доминирующим фактором формирования речного стока фосфора. Концентрация фосфора обнаруживает прямую взаимосвязь с плотностью населения на водосборах, минерализацией речных вод и плотно коррелирует с содержанием азота. При этом увеличение концентрации растворенного минерального фосфора сопровождается ростом содержания нитритного и нитратного азота. Концентрация общего растворенного фосфора более тесно связана с общим и аммонийным азотом.

3.3. ФОСФОР В ОЗЕРАХ И ВОДОХРАНИЛИЩАХ

Водные массы озер и водохранилищ являются элементами материкового стока, характеризующимися замедленным водообменном по сравнению с речными водными массами. К.К. Эдельштейн и Ю.С. Даченко [256], используя опубликованные данные о содержании фосфора

в 272 озерах (без Каспия) и 201 водохранилище мира, оценили общую массу находящегося в них фосфора в 1.54 млн. т, что при суммарном объеме воды в учтенных водоемах 95 тыс. км³ соответствует средней концентрации фосфора 16.2 мкг Р/л, которая значительно меньше средневзвешенной концентрации общего фосфора в реках (108 мкг Р/л [204]). К сожалению, расчеты [256] нельзя признать корректными, поскольку в них без разделения были суммированы данные для минерального и общего фосфора, несмотря на то, что в поверхностных водах доля минеральной формы обычно составляет только 5–30% общего содержания фосфора. Поэтому приводимая в цитированной работе оценка среднего содержания общего фосфора, несомненно, занижена. Расчет средневзвешенной концентрации общего фосфора для 258 водоемов по материалам сводки [256] дает величину 19.5 мкг Р/л, но основной вклад в нее вносят несколько крупных озер с низким содержанием фосфора. Наряду с этим среднеарифметическая и среднегеометрическая концентрации общего фосфора в континентальных водоемах равны 127.6 и 38.7 мкг Р/л, что заметно меньше соответствующих концентраций общего растворенного фосфора в речных водах, равных 241 и 85 мкг Р/л [204], при том, что общий растворенный фосфор составляет только часть общего фосфора. Из сопоставления вышеприведенных цифр можно сделать вывод о том, что озера и водохранилища аккумулируют значительную часть переносимого речным стоком общего фосфора, однако трудно определить, какая доля приходится на аккумуляцию взвешенных наносов, а какая связана с трансформацией и накоплением растворенных форм фосфора.

Интенсивность биологических процессов и трофический уровень континентальных водоемов коррелируют с содержанием фосфора и азота (табл. 3.14), поступление которых в различные водные экосистемы осуществляется в определенных пропорциональных соотношениях, близких к таковым в биоте (рис. 3.14).

Наблюдаемая пространственно-временная изменчивость концентраций фосфора в озерах и водохранилищах связана с двумя основными факторами: сезонными циклами развития водной биоты и вертикальным перемешиванием водной толщи.

Содержание фосфора в пресноводных гидробионтах составляет 0.2–2% на сухое вещество [47, 48, 244], а степень концентрирования фосфора в организмах достигает 10^4 – 10^5 раз, что приводит к ощутимым изменениям концентрации фосфора в водной толще при относительно небольших изменениях биомассы гидробионтов. Например, при исходной концентрации фосфора в воде 100 мкг Р/л и содержании фосфора в планктоне 1% образование биомассы в количестве 10 мг/л приводит к полному извлечению растворенных фосфатов.

Таблица 3.14. Некоторые характеристики озер разного трофического уровня [374]

Трофический уровень	Первичная продукция, мг С/(м ² сут)	Концентрация, мкг/л		
		общий фосфор	общий азот	хлорофилл-А
Ультраолиготрофный	<50	<5	<250	<0.5
Олиготрофный	20–100	5–10	250–700	0.3–3
Мезотрофный	100–300	10–30	500–1000	2–15
Эвтрофный	>300	10–50	500–2500	10–500
Гипертрофный	>1000	30–5000	500–15000	>100

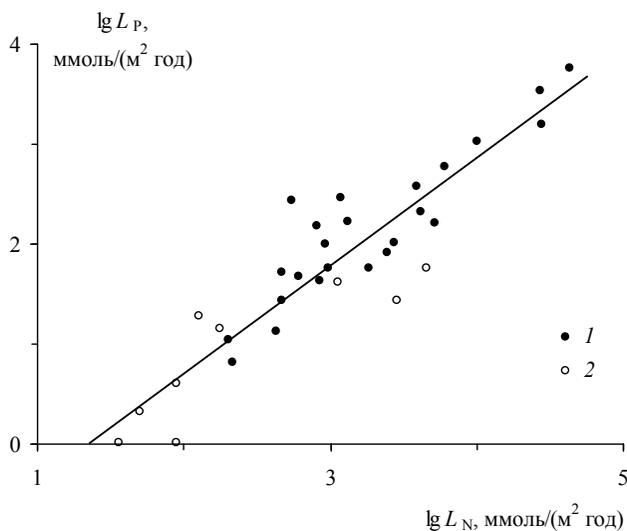


Рис. 3.14. Связь величин фосфорной (L_P) и азотной (L_N) нагрузок в различных экосистемах [574]

1 – эстуарии и прибрежные воды, 2 – пресноводные озера и болота

Еще большее значение имеет вертикальный поток биогенного детрита, в составе которого фосфор переносится из поверхностного эвфотического слоя в нижележащие слои воды и на дно. Натурные наблюдения, проведенные с помощью седиментационных ловушек, показывают значительную – до нескольких десятков раз – пространственную и временную (сезонную) изменчивость вертикальных потоков взвешенного фосфора [286, 324, 417]. В озерах с не очень большой внешней нагрузкой

терригенного материала отношение C/P в седиментационных потоках осадочного вещества близко к таковому в планктоне (табл. 3.15).

Таблица 3.15. Седиментационные потоки осадочного материала, органического углерода и фосфора в оз. Зуг, Швейцария [286]

Параметр	Северная часть		Южная часть	
	эпилимнион	гиполимнион	эпилимнион	гиполимнион
	Поток, г/(м ² год)			
Осадочный материал	821.9	865.6	683.9	707.0
Органический углерод	100.3	97.0	84.7	92.1
Фосфор	2.27	2.63	1.89	2.58
	Атомное отношение C/P			
Осадочный материал	114	95	116	92

В ходе седиментации в водной толще происходит минерализация детрита, сопровождающаяся регенерацией растворенного фосфора. Считается, что после гибели клеток более 90% фосфора высвобождается и переходит в раствор [244]. Наряду с этим недостаточная обеспеченность планктона, и особенно бактерий, фосфором приводит к тому, что он быстро вновь входит в состав живого вещества, а также агрегатов бактерий с биогенным детритом, служащим для них пищей.

Расчеты скорости осаждения взвешенных частиц, выполненные на основе закона Стокса, дают заниженные оценки, поскольку не учитывают важной роли фильтрующих форм зоопланктона, которые многократно укрупняют тонкодисперсные взвеси, агрегируя их в фекальных выделениях (пеллетах), опускающихся со средней скоростью около 50 м/сут [181]. Поэтому, несмотря на высокую интенсивность внутриводоемных деструкционных процессов, на дно поступает неполностью разложившийся детрит и процесс окисления органического вещества продолжается на стадии диагенеза донных отложений. При достаточно большой величине первичной продукции и, следовательно, высоком содержании органического вещества в поступающем на дно осадочном материале донные отложения с восстановительной реакцией могут быть мощным источником растворенного фосфора. Следствием этого является обратная корреляция концентраций растворенного фосфора и кислорода (рис. 3.15), а также повышенное содержание фосфора в водных массах с временной или постоянной аноксией [38, 104, 119, 156, 238, 348, 417, 551].

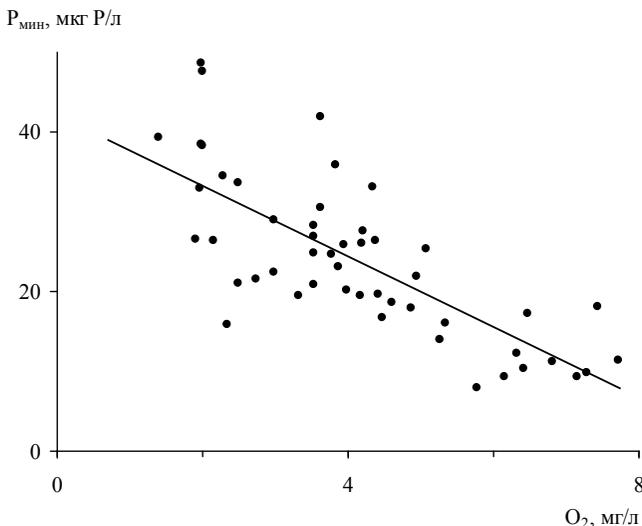


Рис. 3.15. Зависимость между концентрациями растворенного минерального фосфора и кислорода в глубинных водах оз. Гершау (цит. по [551])

Помимо деструкции органического вещества, важную роль играют реакции восстановления фосфатов и фосфорсодержащих гидроксидов железа (III), которые высвобождают фосфор при переходе железа в двухвалентное состояние [186]. Увеличение концентраций растворенных марганца и железа обычно сопровождается повышением концентраций растворенного фосфора [104, 238, 417, 546].

Благодаря турбулентной диффузии и конвекции, регенерированный растворенный фосфор возвращается в эвфотический слой и вновь используется гидробионтами. Возникновение устойчивой стратификации, как летней, так и зимней, ведет к снижению интенсивности диффузионно-конвективного массопереноса и увеличению концентрации растворенного фосфора в гипolimнионе в результате минерализации органического вещества биогенного детрита и поступления из донных отложений. Перемешивание вод, происходящее в умеренных широтах в весенний и осенний периоды, а также во время штормовой погоды, приводит к гомогенизации водных масс и однородному распределению фосфора по всему водоему. Таким образом, наложение процессов продукции–деструкции органического вещества и диффузионно-конвективного перемешивания определяет основные черты гидрохимического режима фосфора в озерах и водохранилищах.

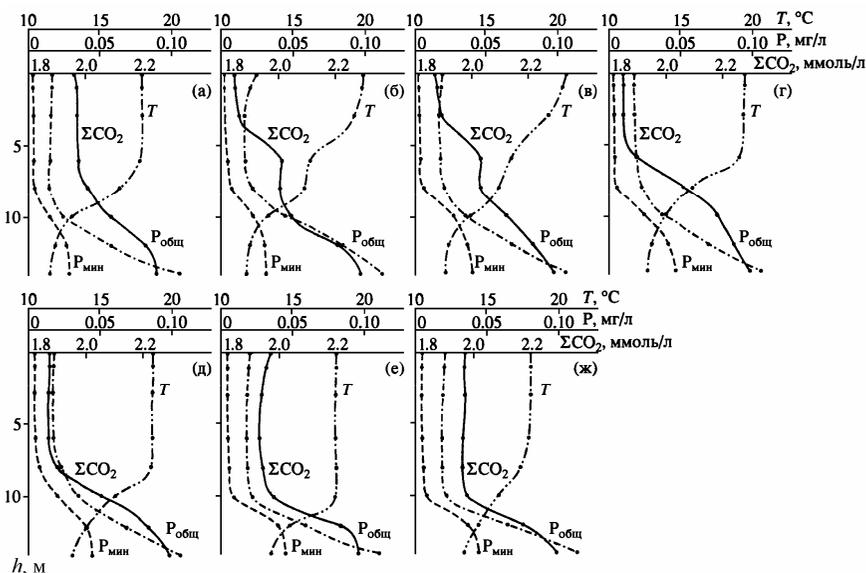


Рис. 3.16. Динамика вертикального распределения температуры воды и концентраций растворенных форм неорганического углерода (ΣCO_2), общего и минерального фосфора на Красновидовской рейдовой вертикали Можайского водохранилища с 8 по 14 июля 1998 г. (а–ж соответственно) [162]

Наблюдения на Можайском водохранилище, проведенные одним из авторов летом 1998 г. [162], могут служить иллюстрацией взаимного влияния перемешивания водной толщи и продукционно-деструкционных процессов на вертикальное распределение фосфора (рис. 3.16). В период с 8 по 14 июля 1998 г. происходил переход от штилевых условий к прохладной ветреной погоде с сильным волнением, что сопровождалось перемещением слоя температурного скачка по глубине на фоне изменения температуры воды в эпилимнионе. Образование верхнего слоя скачка температуры на глубинах 3–6 м и усиление процессов фотосинтеза в наиболее прогретом трехметровом слое во время штилевой погоды 9–10 июля привело к уменьшению концентраций растворенных форм общего неорганического углерода (ΣCO_2) и минерального фосфора. Содержание общего растворенного фосфора в слое воды над верхним термоклином осталось практически неизменным. С 11 июля в результате усиления ветра и волнения наблюдалось постепенное перемещение верхней границы термоклина с 3–4 до 8–10 м. Вертикальное распределение ΣCO_2 и фосфора при этом изменялось синхронно изменению профиля температуры с некоторым временным запаздыванием. В

отличие от $P_{\text{мин}}$, увеличение содержания общего растворенного фосфора в течение всего периода наблюдений происходило не только в слое температурного скачка, но и в придонном горизонте, что, вероятно, было вызвано поступлением растворенного фосфора со дна водоема в результате разложения осевшего биогенного детрита и диффузионного выноса из донных отложений.

Можно предположить, что динамика содержания фосфора и ΣCO_2 определяется их участием в едином биотическом круговороте, в ходе которого оба компонента изымаются из раствора при продуцировании органического вещества в эвфотическом слое и возвращаются в растворенное состояние при разложении биогенного детрита в гиполимнионе и донных отложениях в ходе диагенеза. Это предположение подтверждается наличием зависимости концентрации растворенного фосфора от парциального давления CO_2 (рис. 3.17). При увеличении P_{CO_2} до $6 \cdot 10^{-4}$ атм происходит слабое возрастание концентрации минерального фосфора, обусловленное уменьшением интенсивности продуцирования органического вещества. Концентрация общего фосфора при этом остается практически постоянной. При дальнейшем увеличении P_{CO_2} в нижележащих горизонтах наблюдается нелинейный рост содержания как минерального, так и общего фосфора, отражающий усиление деструкционных процессов с глубиной.

В гиполимнионе происходит также увеличение концентрации растворенного кальция, которое может быть связано с двумя процессами: высвобождением кальция при минерализации органического детрита и растворением осаждающегося из верхних горизонтов CaCO_3 . О возможности последнего процесса свидетельствует 1.5-кратная степень пересыщения по CaCO_3 в эпилимнионе и ~ 10 -кратное недосыщение в гиполимнионе (рис. 3.18). Количественные оценки, однако, показывают незначительную роль процессов образования–растворения CaCO_3 в формировании вертикального профиля фосфора: высвобождение фосфора в результате растворения CaCO_3 может привести к повышению его концентрации всего на 1.5 мкг Р/л, тогда как наблюдаемое увеличение концентрации составляет 24–43 мкг Р/л [162]*.

* К.К. Эдельштейн с соавторами [257] придерживаются противоположной точки зрения, считая, что в Можайском водохранилище процесс образования–растворения автохтонного кальцита является важным фактором формирования вертикального профиля растворенного фосфора. К сожалению, в этой работе допущен ряд методических ошибок. Во-первых, образцами для электронной микроскопии были не водные взвеси, а *сухие остатки после выпаривания* проб воды. При выпаривании воды карбонат кальция не мог не образовываться из растворенных солей, что делает бездоказательными все последующие умозаключения указанных авторов. Во-вторых,

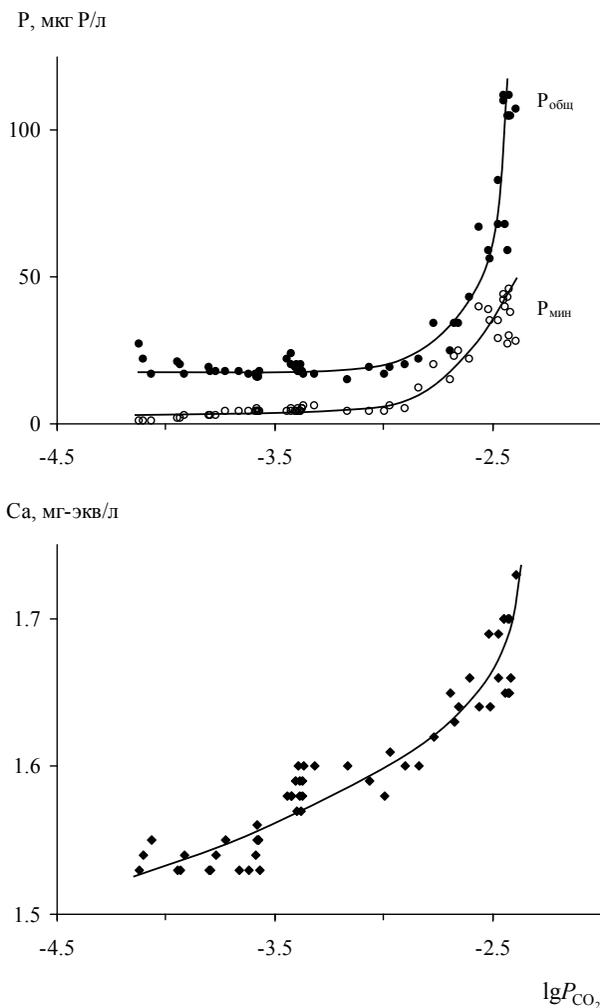


Рис. 3.17. Зависимость концентраций растворенного фосфора и кальция от парциального давления CO_2 в Можайском водохранилище [162]

приведенные на фотографиях частицы кальцита имели хорошо выраженную кристаллическую структуру при явно *обломочной форме*, что противоречит утверждению об их спонтанном образовании в эпилимнионе из пересыщенных растворов. Скорее всего, описанные субмикронные частицы карбона кальция имели аллохтонное происхождение и связаны с поступлением в водоем взвешенных веществ из притоков или в результате абразии берегов.

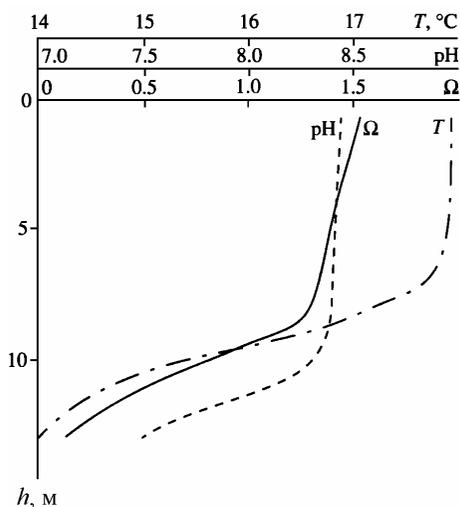


Рис. 3.18. Зависимость степени пересыщения вод Можайского водохранилища по CaCO_3 от глубины [162]

В эвфотическом слое концентрации растворенных форм минерального, и особенно общего, фосфора практически не зависят от ΣCO_2 , но ниже термоклина наблюдаются отчетливо выраженные линейные зависимости (рис. 3.19), описываемые уравнениями:

$$P_{\text{общ}} = -0.835 + 0.411\Sigma\text{CO}_2, \quad r = 0.915, \quad (3.10)$$

$$P_{\text{мин}} = -0.215 + 0.112\Sigma\text{CO}_2, \quad r = 0.849. \quad (3.11)$$

Установленное различие поверхностных и глубинных вод вызвано тем, что в эвфотическом слое период оборачиваемости фосфора намного меньше, чем углерода, и образующийся в результате деструкции органического вещества растворенный фосфор быстро и почти количественно вновь захватывается организмами, в то время как значительная часть возникающего неорганического углерода остается в растворе. Ниже термоклина продукция органического вещества подавлена, и продукты деструкции, включающие фосфор и растворенный неорганический углерод, накапливаются в воде примерно в тех же пропорциях, что и в разлагающемся биогенном детрите.

Отмечая определяющую роль продукционно-деструкционных процессов во внутриводоемном цикле фосфора, многие авторы указывают на большое значение сорбционно-осадительных процессов, связанных с осаждением и растворением в водной толще гидроксида железа и карбоната кальция [95, 104]. В силу того что в реальных водоемах одно-

временно действует множество различных факторов, истинное значение отдельных процессов по данным натуральных наблюдений оценить часто бывает крайне сложно, и более надежные выводы могут быть сделаны по результатам экспериментальных исследований.

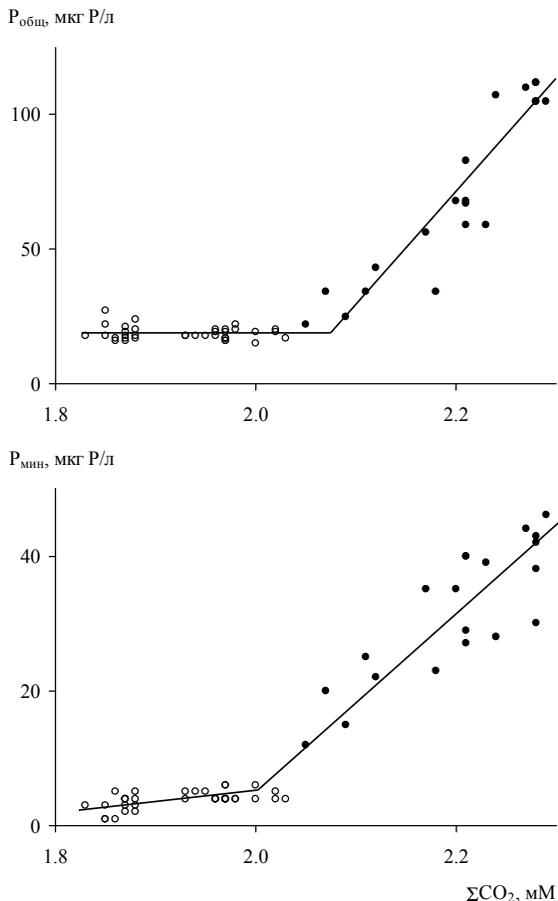


Рис. 3.19. Зависимость концентраций растворенного фосфора от общего содержания растворенного неорганического углерода в Можайском водохранилище [162] Светлые точки – эвфотический слой, темные – гипolimнион

В [449] экспериментально установлено снижение величины удельной сорбции фосфора на гидроксиде железа с ростом pH и увеличение ее пропорционально квадратному корню из концентрации растворенных фосфатов:

$$\frac{P_{\text{ads}}}{\text{Fe}} = 0.165 - 0.0175\text{pH} + 0.111\sqrt{[P - \text{PO}_4^{3-}]}, \quad (3.12)$$

где концентрация фосфатов дана в мг P/л, а P_{ads}/Fe – весовое отношение. Уравнение (3.12) применимо скорее к процессу взаимодействия фосфатов с аллохтонным гидроксидом железа, поскольку при образовании последнего непосредственно в водоеме удаление фосфора происходит в результате близкого к адсорбции, но другого процесса – соосаждения. Эксперименты по изучению соосаждения фосфора с гидроксидом железа [156] показали наличие зависимости между величинами отношений P/Fe в осадке гидроксида и исходном растворе. В области низких исходных значений P/Fe в растворе эта зависимость почти линейная (рис. 3.20а), тогда как с увеличением отношения P/Fe в исходном растворе аналогичное отношение в осадке нелинейно растет, асимптотически приближаясь к величинам 0.1–0.2 для атомных отношений, или 0.05–0.1 для весовых отношений (рис. 3.20б). При одинаковых отношениях P/Fe в исходном растворе соответствующее отношение в осадке гидроксида железа несколько выше при больших абсолютных концентрациях растворенного фосфора. В области низких исходных отношений P/Fe в растворе влияние различий в абсолютных концентрациях растворенного фосфора уменьшается, и коэффициент пропорциональности в зависимости

$$(P/\text{Fe})_{\text{гидроксид железа}} = k(P/\text{Fe})_{\text{исх. р-р}} \quad (3.13)$$

может считаться приблизительно постоянным и равным 0.7–0.8.

Результаты экспериментов [156] позволяют объяснить некоторые сходные черты внутриводоемных циклов фосфора и железа. Например, анализ наблюдений на оз. Белом [95, 104] позволил предположить, что в осенний период удаление растворенного фосфора происходит в результате соосаждения с гидроксидом железа, а увеличение его концентрации в зимний период связано с восстановлением органическим веществом фосфорсодержащего гидроксида железа в условиях дефицита кислорода. Так, в конце летней стагнации вод атомное отношение P/Fe в растворе составляло 0.010 и, в соответствии с экспериментальной зависимостью (3.13), аналогичное отношение в осадке гидроксида железа должно быть равным ~0.008, или 0.0044 при использовании весовых концентраций. Отношение разностей концентраций фосфора и железа в начале осеннего перемешивания вод и в момент наиболее сильной их аэрации, когда практически все растворенное железо окислилось и перешло в гидроксид, равно 0.0058 по весу, что близко к расчетному значению. В период максимального развития зимней стагнации вод весовое отношение $P/\text{Fe} = 0.0043$, что также соответствует расчетному значению.

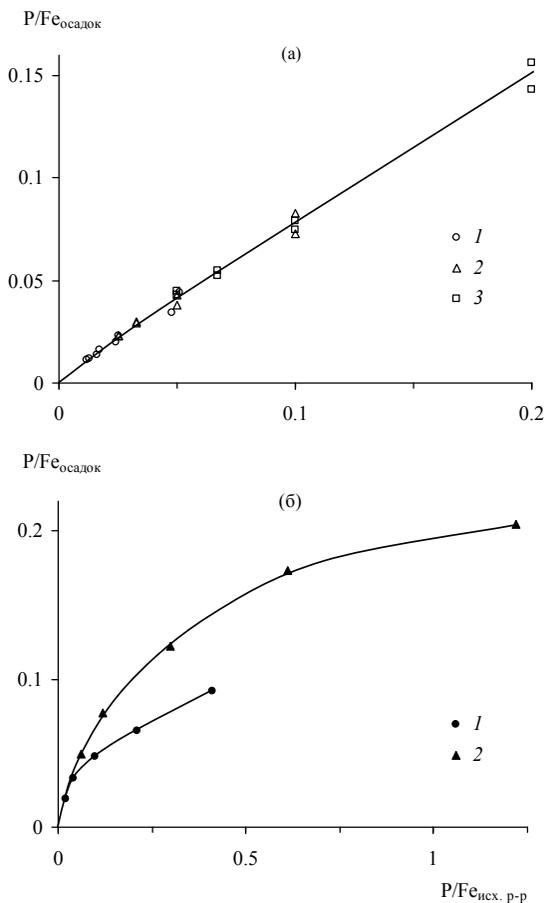


Рис. 3.20. Зависимость между величинами атомных отношений P/Fe в осадке гидроксида железа и исходном растворе [156]: (а) – область низких отношений P/Fe в растворе, $pH = 8.35 \pm 0.14$, 1–3 – соответственно 5, 10 и 20 мкмоль P/л; (б) – область высоких отношений P/Fe в растворе, $pH = 8.10 \pm 0.10$, 1 и 2 – соответственно 2 и 6 мкмоль P/л

Синхронность изменений концентраций фосфора и железа отмечалась также в оз. Черном [233], причем внутриводоемные процессы в наибольшей степени доминировали в период осеннего перемешивания вод, когда внешние источники имеют подчиненное значение. При атомном отношении P/Fe в водной толще перед началом осенней циркуляции, равном 0.030, рассчитанное по данным лабораторных экспериментов [156] соответствующее отношение P/Fe в осадке гидроксида

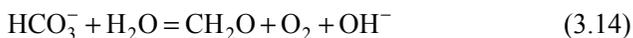
железа должно составлять ~ 0.024 , или 0.012 по весу. Весовое отношение P/Fe в осадке гидроксида, рассчитанное по разности концентраций фосфора и железа в воде оз. Черного перед началом осенней циркуляции вод и в ее конце, равно 0.010 , что соответствует теоретической оценке.

В оз. Де-Грей, по данным [417], в период аноксии наблюдалось синхронное увеличение концентраций фосфора и железа в водной толще до 0.4 и 6.0 мг/л соответственно, сменившееся после начала осенней циркуляции резким спадом, который был вызван образованием гидроксида железа и соосаждением с ним фосфора. В осаждающемся материале отношение P/Fe , вычисленное по разности летних и осенних концентраций элементов, было равно соответственно 0.12 и 0.06 при использовании атомных и весовых концентраций, что очень близко к расчетной величине по данным лабораторных экспериментов (соответственно 0.10 и 0.05).

Результаты экспериментов в сочетании с анализом данных природных наблюдений позволяют утверждать, что режим фосфора в периоды пониженной биологической активности в значительной степени контролируется процессами осаждения и растворения гидроксидов железа. В вегетационный период эти процессы также играют существенную роль, но их влияние на режим фосфора затушевывается биологическими процессами [156].

В озерах с жесткой водой большое влияние на режим фосфора оказывает процесс соосаждения с карбонатом кальция. По данным природных наблюдений на эвтрофных озерах и экспериментальных исследований, образование автохтонного карбоната кальция сопровождается снижением концентрации растворенного фосфора, содержание которого в $CaCO_3$ составляет $0.17\text{--}0.39\%$, увеличиваясь с ростом исходной концентрации растворенных фосфатов с 0.06 до $0.2\text{--}0.3$ мг P/л [402, 422, 480].

Хотя в природных условиях максимальные значения pH во время интенсивного фотосинтеза не превышают $9.5\text{--}10.0$ [213], осаждение основной массы $CaCO_3$, возможно, происходит в более щелочной среде, поскольку отвод продуктов реакции



через молекулярно-диффузионный пограничный слой происходит с небольшой скоростью, и вблизи поверхности клеток выделение ионов OH^- вызывает дополнительное повышение pH по сравнению с внешним раствором.

Экспериментальное изучение соосаждения фосфатов с $CaCO_3$ при высоких значениях pH показало, что снижение концентрации растворенного фосфора зависит как от его исходного содержания, так и от

количества образовавшегося CaCO_3 [161]. При уменьшении концентрации кальция в растворе наблюдается рост выведения фосфора, причем в интервале рН 9.9–10.7 зависимость почти линейна, а при дальнейшем увеличении рН до 11.2 происходит резкое снижение содержания растворенного фосфора (рис. 3.21). При одинаковом количестве образовавшегося CaCO_3 величина удаления фосфора практически линейно зависит от его исходной концентрации. При увеличении рН с 9.9 до 10.7 наблюдается плавное уменьшение отношения $\Delta P/\Delta \text{Ca}$ для всех исходных концентраций фосфора, однако при рН = 10.7–11.2 происходит резкое возрастание отношения $\Delta P/\Delta \text{Ca}$ до 0.016 по весу при исходной концентрации фосфора 0.2 мг/л и до 0.037 при исходной концентрации фосфора 0.3 мг/л (рис. 3.22). Это, по-видимому, связано с тем, что при высоких величинах рН и концентрациях растворенных фосфатов, помимо соосаждения фосфора с CaCO_3 , происходит также образование гидроксилапатита $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, в котором весовое отношение $P/\text{Ca} \approx 0.5$.

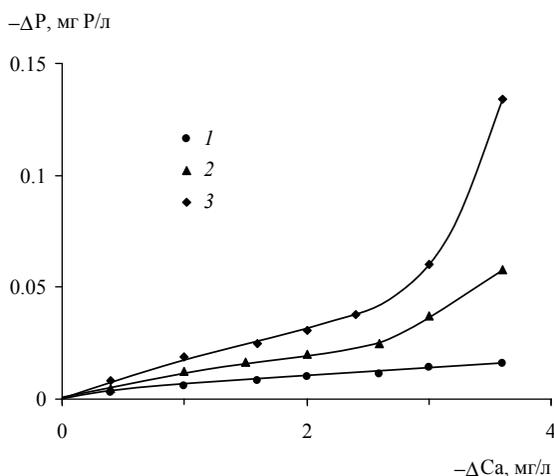


Рис. 3.21. Зависимость величины удаления фосфатов из раствора от изменения концентрации растворенного кальция, вызванного образованием CaCO_3 [161]

Здесь и на рис. 3.22 1–3 соответствуют исходным концентрациями фосфатов 0.1, 0.2 и 0.3 мг/л

Зависимость весового отношения $\Delta P/\Delta \text{Ca}$ от исходной концентрации растворенных фосфатов и величины рН (в области, где происходит только соосаждение фосфора с CaCO_3) описывается общим уравнением:

$$\Delta P/\Delta \text{Ca} = P_{\text{исх}}(0.24 - 0.0174\text{pH}), \quad \sigma = \pm 0.0007, \quad (3.15)$$

где ΔP и ΔCa – уменьшение концентраций фосфора и кальция в растворе в результате осаждения $CaCO_3$, мг/л; $P_{исх}$ – исходная концентрация фосфатов, мг P/л. Содержание фосфора в осадке $CaCO_3$ значительно увеличивается с ростом исходной концентрации фосфатов, тогда как при повышении pH с 9.9 до 10.7 (до начала предполагаемого образования гидроксилапатита) оно меняется довольно слабо. При исходной концентрации фосфора ~0.1 мг/л его содержание в $CaCO_3$ находится в пределах 0.20–0.30 вес. %; при концентрации 0.2 мг P/л в $CaCO_3$ содержится 0.40–0.52% фосфора; при увеличении исходной концентрации фосфора до 0.3 мг/л его содержание в осадке $CaCO_3$ достигает 0.62–0.80%.

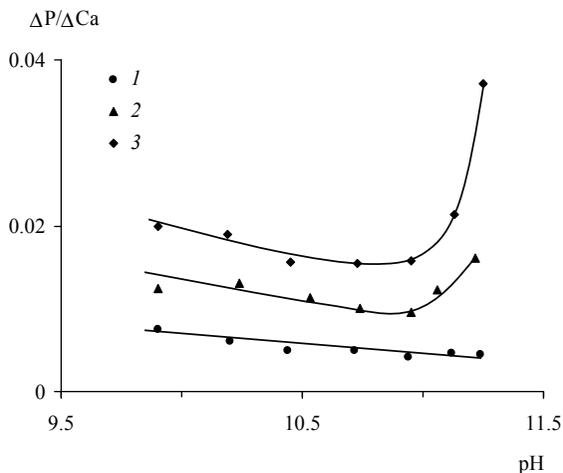


Рис. 3.22. Зависимость весового отношения $\Delta P/\Delta Ca$ от величины pH в опытах по соосаждению фосфатов с $CaCO_3$ [161]

Результаты экспериментов и анализ литературных данных позволяют утверждать, что содержание фосфора в осадке $CaCO_3$ существенно зависит от концентрации растворенных фосфатов и изменяется от 0.11–0.13% при концентрации 0.05 мг P/л до 0.5–0.7% при концентрациях растворенного фосфора 0.2–0.3 мг/л, которые наблюдаются в гипертрофных озерах, например оз. Черном [480] и Цюрихском [59, 230]. Это означает, что на единицу массы образующегося $CaCO_3$ приходится примерно одинаковое снижение содержания фосфатов относительно исходной концентрации. Например, при исходной концентрации фосфатов, равной 0.05 мг P/л, образование $CaCO_3$ в количестве 20 мг/л приведет к снижению содержания фосфора на 0.024 мг P/л, или 48%. При увеличении исходной концентрации фосфатов до 0.25 мг P/л обра-

зование такого же количества CaCO_3 приведет к снижению концентрации фосфора на 0.12 мг Р/л, что также составляет 48% его исходного содержания. Если количество автохтонного CaCO_3 не превышает 1–2 мг/л, то изменение концентрации растворенного фосфора составляет не более 5%. Очевидно, что соосаждение фосфатов с CaCO_3 может играть важную роль во внутриводоемном цикле фосфора эвтрофных и гипертрофных озер с высокой жесткостью воды, способствующей образованию большого количества карбонатов.

Огромное влияние на внутриводоемный цикл фосфора оказывают донные отложения, которые являются не только его накопителем, но и в определенных условиях мощным источником для водной толщи. Валовое содержание фосфора в донных отложениях озер и водохранилищ сильно различается для разных литологических типов осадков (табл. 3.16), которые к тому же обладают большой пространственной изменчивостью. В связи с этим очень трудно определить среднее содержание фосфора в донных отложениях и в лучшем случае можно судить о диапазоне значений для более или менее обширных выборок объектов. Данные табл. 3.17 позволяют предположить, что самые высокие концентрации фосфора наблюдаются в донных отложениях озер, расположенных на территориях с высокой антропогенной нагрузкой (восточная часть Северной Америки, Нидерланды), тогда как в условиях умеренного и слабого антропогенного воздействия содержание фосфора близко к таковому в почвенном покрове и горных породах земной коры.

Таблица 3.16. Содержание фосфора и железа в разных литологических типах донных отложений Байкала [49] и Ладожского озера [215]

Тип отложений	оз. Байкал		Ладожское оз.	
	Fe, %	P, мкг/г	Fe, %	P, мкг/г
Пески	2.24	670	2.20	520
Крупные алевриты	2.99	780	2.30	1000
Мелкие алевриты	3.96	1120	4.51	1400
Диатомовые илы	4.19	1150	–	–
Глинистые илы	4.77	1600	6.62	1790

Органическое вещество озерных илов обеднено фосфором по сравнению с автохтонным органическим веществом [119], что связано с меньшей устойчивостью фосфорсодержащих органических соединений. Главными химическими формами нахождения фосфора в донных отложениях озер и водохранилищ, помимо органических веществ, являются фосфаты кальция, железа и алюминия [119, 356, 416, 494, 501, 541, 548]. Не переходящий в различные вытяжки так называемый “остаточный”

фосфор часто составляет основное количество фосфора донных отложений, но сюда при обычной практике применения однофазовых экстракций, как отмечалось выше, могут входить неполностью растворившиеся фосфаты кальция, железа и алюминия. Количество сорбированного фосфора в донных отложениях подвержено сильным колебаниям: от <1 до 10–20% [291, 356, 445, 494, 501, 502]. П.С. Хесс [240] считает, что в нейтральных и щелочных осадках преобладают фосфаты кальция, а в кислой среде фосфор связан преимущественно с железом и алюминием, причем фосфаты алюминия менее устойчивы по сравнению с фосфатами железа. Вероятно, фосфаты железа являются основной формой неапатитового фосфора в донных отложениях. Это подтверждается, например, данными [557] о существовании тесных корреляционных связей между неапатитовым фосфором и железом в донных отложениях оз. Эри:

$$P_{\text{н/ап}} = 162Fe_{\text{общ}} - 305, \quad r = 0.91, \quad (3.16)$$

$$P_{\text{н/ап}} = 184Fe_{\text{HCl}} - 227, \quad r = 0.90, \quad (3.17)$$

где $P_{\text{н/ап}}$ – содержание неапатитового фосфора, $Fe_{\text{общ}}$ и Fe_{HCl} – соответственно общее содержание железа и содержание железа, экстрагируемого концентрированной HCl.

Таблица 3.17. Содержание фосфора в донных отложениях озер мира и Волжских водохранилищ

Объект	P, мкг/г	Ссылка
Оз. Верхнее	520	[420]
Оз. Онтарио	1900	[298]
Оз. Эри	800	«
Оз. Симкое	1040	[407]
Восточная часть Северной Америки, 66 озер	2580	[494]
Канада, экспериментальные озера	2200	[298]
То же, 4 озера на кристаллических породах	1300	«
То же, 30 озер на осадочных породах	1100	«
США, шт. Висконсин, 23 озера	1200	«
Гималаи, 2 высокогорных озера	1000	[366]
Скандинавия, 23 озера	1900	[501]
Южная Норвегия, 15 озер	1600	[322]
Центральная Швеция, 5 озер	760	[570]
Нидерланды, 8 озер	2460	[421]
Оз. Балатон	640	[502]
Нарочанские озера, Белоруссия	360	[120]
Волжские водохранилища	980	[37, 78, 91]
Япония, 5 озер	1060	[298, 356]

Процессы диагенетического преобразования органических и минеральных фосфорсодержащих фаз находят отражение в составе поровых растворов донных отложений, в которых содержание фосфора изменяется в пределах пяти порядков: от 0.002 до 16.6 мг Р/л, причем более чем в 70% случаев концентрации фосфора превышают 1 мг Р/л [119]. Даже в одном и том же водоеме содержание фосфора в поровых растворах может изменяться в 100–1000 раз в зависимости от месторасположения и глубины отбора проб осадков [65, 342, 391, 481]. Вертикальные профили концентрации фосфора в поровых растворах имеют различный характер: в одних случаях концентрация фосфора увеличивается с глубиной, приближаясь к некоторому предельному значению; в других – наоборот, снижается; в третьих – профили концентрации имеют максимумы и минимумы [231, 357, 566]. Наблюдается также внутригодовая изменчивость содержания фосфора в поровых растворах с максимальной амплитудой в верхних горизонтах [119, 126, 391], которая связана с сезонной цикличностью биологической продуктивности водоемов, контролирующей поступление фосфора в донные отложения в составе биогенного детрита. По той же причине в летнее время в поровых растворах верхних горизонтов донных отложений увеличивается содержание органического фосфора, а в зимний период – минеральных форм [361].

М.В. Мартынова [119] сравнила наблюдаемые в поровых растворах концентрации фосфора с расчетными значениями, полученными исходя из предположения, что источником фосфора является исключительно деструкция органического вещества. При высоком содержании органического вещества наблюдалась хорошая сходимостъ расчетных и измеренных величин; при низком – расчетные концентрации были в несколько раз меньше. По мнению М.В. Мартыновой, это обусловлено частичным связыванием выделяющегося фосфора илами: если происходит выделение значительного количества фосфора, то связывание небольшой его части несильно сказывается на остаточной концентрации, и наоборот, при низкой интенсивности деструкционных процессов поглощение илами заметно отражается на концентрации фосфора в поровых растворах. Кроме того, высокое содержание органического вещества приводит к развитию анаэробных условий, в которых поступающий в раствор фосфор относительно мобилен и не способен поглощаться осадками в больших количествах. Данная точка зрения подтверждается фактом повышенных концентраций фосфора в поровых растворах восстановленных донных отложений. Например, в Онежском озере содержание фосфора в поровых растворах бурых окисленных илов (0.0045–0.0225 мг Р/л) заметно ниже концентраций в серых восстановленных илах (0.025–0.098 мг Р/л) [222]. В оз. Нейзидлерзее в

верхних горизонтах донных отложений с $E_h = 180$ мВ концентрация фосфора в поровых растворах составляла ~ 0.2 мг Р/л, увеличиваясь до $0.90\text{--}0.95$ мг Р/л на глубине 20 см при $E_h = -170$ мВ [401]. В илах Можайского водохранилища наблюдалась линейная зависимость между концентрациями растворенного минерального фосфора и двухвалентного железа с коэффициентами корреляции $r = 0.60\text{--}0.88$, уменьшающимися от поверхностных горизонтов вглубь [119].

Различия концентраций в придонных водах и поровых растворах приводят к возникновению потоков растворенного фосфора, направленных в зависимости от знака градиента концентраций из донных отложений в водную толщу или наоборот. Эти потоки связаны с минерализацией свежееосажденного органического вещества на поверхности дна, молекулярной диффузией и конвективным перемешиванием поровых растворов и придонной воды в результате выделения газовых пузырьков из донных отложений, взмучивания и биотурбации. Большинство оценок интенсивности и направленности потоков фосфора на границе раздела вода–дно принимают во внимание лишь молекулярно-диффузионный массоперенос, хотя другие процессы, вероятно, имеют не меньшее значение. В частности, по данным [121], в двух эвтрофных озерах минерализация органического вещества на поверхности дна и молекулярная диффузия в среднем дают по 10% общего потока растворенного фосфора, а остальные 80% приходятся на конвективное перемешивание, обусловленное газоотделением. Возможно, учет только молекулярно-диффузионного переноса приводит к тому, что расчетные оценки потоков обычно меньше измеренных величин [343].

Потоки фосфора на границе раздела вода–дно подвержены значительной сезонной изменчивости. По наблюдениям [556], в гипертрофном озере в летний период происходит выделение фосфора из донных отложений с интенсивностью $60\text{--}80$ мг Р/(м² сут), тогда как в осенне-зимний сезон направление потока меняет знак и донные отложения аккумулируют фосфор с интенсивностью $10\text{--}15$ мг Р/(м² сут). В оз. Лосдрехт максимальный поток фосфора из донных отложений (4 мг Р/(м² сут)) зафиксирован в августе, а минимальный – в зимнее время, когда он снизился до 0.2 мг Р/(м² сут) [287]. На изменчивость потоков фосфора оказывают влияние различные факторы, среди которых ясно выявляется роль микроорганизмов и температуры. В стерильных условиях выделение фосфора из донных отложений происходит более интенсивно как в аэробной, так и в анаэробной среде [292]. При повышении температуры поток фосфора из донных отложений также усиливается [287, 292, 414, 542].

В условиях аэрации переход от выделения фосфора донными отложениями к его аккумуляции происходит при определенных концентра-

циях фосфатов в придонной воде (рис. 3.23), зависящих от механического состава осадков и температуры: 0.1–0.4 мг Р/л при 5°С и 0.5–1.0 мг Р/л при 10°С [413]. Аналогичные выводы получены в работе [75], согласно которой донные отложения выделяют фосфор при его концентрации в придонных водах менее 0.5 мг Р/л.

Снижение уровня аэрации водной толщи приводит к повышению интенсивности мобилизации фосфора из донных отложений. По данным экспериментов [124] с илами Ивановского водохранилища, при концентрации растворенного кислорода свыше 5 мг/л выделение фосфора из донных отложений отсутствовало, а снижение концентрации кислорода до 1.5 мг/л сопровождалось увеличением выделения фосфора. Вообще, характерной чертой обменных процессов на границе раздела вода–дно является резкое усиление поступления фосфора из донных отложений в анаэробных условиях [292, 556]. По данным сводки [489], экспериментально определенная средняя величина потока фосфора из донных отложений 20 озер в условиях аноксии составляла 16 мг Р/(м² сут), тогда как в аэробных условиях средний по 15 образцам поток имел противоположное направление и был равен – 0.1 мг Р/(м² сут).

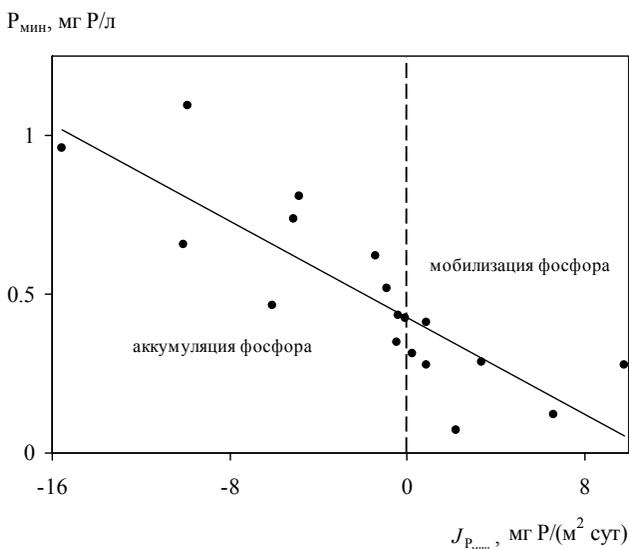


Рис. 3.23. Зависимость между величиной потока растворенного минерального фосфора ($J_{P_{\text{мин}}}$) на границе раздела вода–дно и его содержанием в придонных водах оз. Гревелинген ($T = 10^\circ\text{C}$) [413]

При аноксии, помимо органического вещества, главным источником фосфора в водоемах являются фосфаты трехвалентного железа, которые трансформируются в более растворимые минералы двухвалентного железа с высвобождением растворенного фосфора. Наглядным подтверждением этого служат эксперименты [397], в ходе которых установлена прямая зависимость между содержанием фосфатов железа в донных отложениях и накоплением фосфора в контактирующей с ними воде (рис. 3.24). Другой пример представляют наблюдения [417], показавшие синхронность изменения концентраций минерального фосфора и железа в водной толще оз. Де-Грей во время летней стратификации и развития аноксии (рис. 3.25). Аналогичная связь концентраций растворенных форм фосфора и железа наблюдалась в гипolimнионе водохранилища Эу-Галле в период аноксии (рис. 3.26).

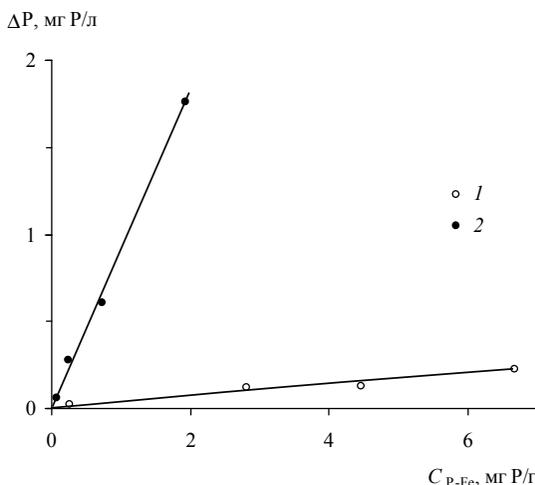


Рис. 3.24. Зависимость между содержанием фосфатов железа (C_{P-Fe}) в донных отложениях и изменением концентрации фосфора в контактирующей с ними воде при инкубации в аэробных (1) и анаэробных (2) условиях [397]

Для стационарных условий, когда объем воды и средняя концентрация фосфора в водоеме не изменяются во времени, сумма входящих и выходящих потоков веществ (J), в данном случае фосфора, равна нулю:

$$J_{\text{пов}}^{\text{in}} + J_{\text{подз}}^{\text{in}} + J_{\text{атм}}^{\text{in}} - J_{\text{пов}}^{\text{out}} - J_{\text{подз}}^{\text{out}} - J_{\text{атм}}^{\text{out}} - J_{\text{сед}}^{\text{out}} = 0, \quad (3.18)$$

где индексы “пов”, “подз”, “атм” и “сед” относятся соответственно к поверхностному и подземному стоку, обмену с атмосферой и седиментации вещества на дне водоема, а индексы “in” и “out” обозначают со-

ответственно поступление и вынос. Как правило, вкладками $J_{\text{атм}}^{\text{in,out}}$ и $J_{\text{подз}}^{\text{in,out}}$ пренебрегают, считая их существенно меньшими по сравнению с $J_{\text{пов}}^{\text{in,out}}$ и $J_{\text{сед}}^{\text{out}}$. В этом случае

$$J_{\text{пов}}^{\text{in}} = J_{\text{пов}}^{\text{out}} + J_{\text{сед}}^{\text{out}}. \quad (3.19)$$

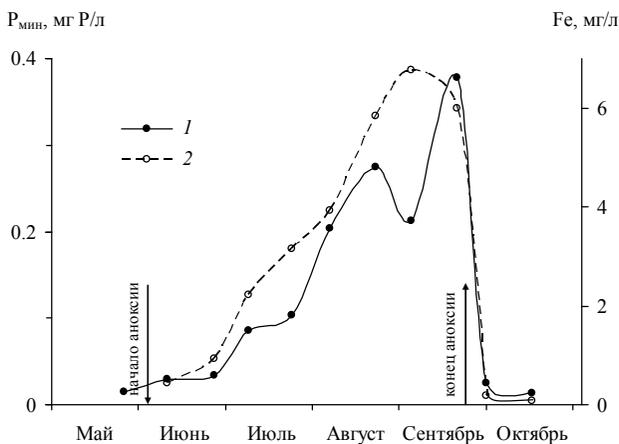


Рис. 3.25. Изменение концентраций растворенных форм минерального фосфора (1) и железа (2) в оз. Де-Грей [417]

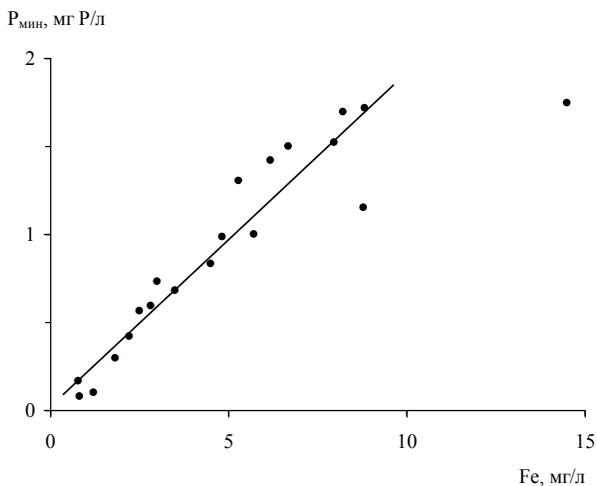


Рис. 3.26. Зависимость между концентрациями растворенных форм минерального фосфора и железа в гипolimниионе (1 м от дна) водохранилища Эу-Галле в период аноксии [405]

Если предположить равенство объемов притока и стока воды и считать величину седиментационного потока фосфора пропорциональной его количеству в водоеме, из (3.19) следует, что

$$[P]^{in} Q = \lambda [P] Q + k_{сeд} [P] V, \quad (3.20)$$

где $Q = Q^{in} = Q^{out}$ – объем притока (стока) воды; V – объем воды в водоеме; $[P]^{in}$ и $[P]$ – средние концентрации фосфора в притоках и водоеме соответственно; $k_{сeд}$ – коэффициент седиментации; λ – коэффициент, отражающий различие между средней концентрацией фосфора в водоеме и на выходе из него (при отсутствии стратификации и латеральной неоднородности $\lambda = 1$). Отсюда получим:

$$[P] = \frac{[P]^{in} k_w}{\lambda k_w + k_{сeд}}, \quad (3.21)$$

где $k_w = Q/V$ – коэффициент водообмена. Если использовать представление о внешней фосфорной нагрузке (L_{ext}), определяемой как количество фосфора, поступающего на единицу площади водоема (S) из внешних источников

$$L_{ext} = \frac{[P]^{in} Q}{S}, \quad (3.22)$$

и выразить среднюю глубину водоема (z) как отношение его объема и площади ($z = V/S$), то

$$[P] = \frac{L_{ext}}{z(\lambda k_w + k_{сeд})}. \quad (3.23)$$

Часто вместо $k_{сeд}$ используют другую характеристику – коэффициент удержания R , соответствующий доле фосфора, захоранивающегося в донных отложениях, от всего фосфора, поступившего в водоем:

$$R = \frac{[P]^{in} Q - \lambda [P] Q}{[P]^{in} Q}. \quad (3.24)$$

Из (3.23) и (3.24) следует, что

$$[P] = \frac{L_{ext}(1-R)}{z\lambda k_w}, \quad (3.25)$$

или

$$[P] = \frac{L_{ext}(1-R)}{\lambda q_w}, \quad (3.26)$$

где q_w – водная нагрузка на единицу площади водоема, м/год.

Предпочтительность использования R по сравнению с $k_{сeд}$ некоторые авторы аргументируют трудностью определения $k_{сeд}$ по данным наблю-

дений и возможностью оценки R из балансовых расчетов. На самом деле для определения $k_{\text{сед}}$ и R необходимы одни и те же исходные данные, поскольку эти величины связаны между собой соотношением

$$R = \frac{k_{\text{сед}}}{\lambda k_w + k_{\text{сед}}}. \quad (3.27)$$

Было предпринято много попыток найти какое-либо эмпирическое выражение, отражающее связь R с различными характеристиками водоемов и параметрами водообмена [255, 309, 429, 493, 569]. К хорошим результатам приводит использование гиперболической функции

$$R = \frac{a}{b + q_w}, \quad (3.28)$$

причем одни авторы допускали равенство a и b [309, 332, 333, 569], а другие считали их различающимися в числовом выражении величинами [489, 493].

Балансовые исследования озер и водохранилищ в большинстве случаев ограничиваются одним годом. Однако в силу значительной межгодовой изменчивости водного и химического баланса эти данные могут сильно отличаться от средних многолетних значений, причем расхождения величин накопления фосфора в водоеме могут достигать сотен и тысяч процентов (табл. 3.18). К тому же часто время полного водообмена значительно превышает период наблюдений, что также снижает надежность оценок. Поэтому следует ожидать, что различные функции, применяемые для аппроксимации зависимостей R и $k_{\text{сед}}$ от разных факторов, должны иметь некоторый предел достоверности, за которым увеличение коэффициента корреляции уже не может рассматриваться как доказательство преимущества той или иной аппроксимации.

Г.К. Нюрнберг [489] обратил внимание на то, что при поиске оптимальных эмпирических приближений для R , как правило, не учитывается то обстоятельство, что в условиях аноксии происходит интенсивное выделение фосфора из донных отложений, следствием чего является снижение данного показателя. Для водоемов с аэробным режимом Г.К. Нюрнберг нашел оптимальные значения параметров $a = 15$ и $b = 18$ в уравнении (3.28) и допустил, что различия между наблюдаемой средней концентрацией фосфора в водоеме и ее расчетным значением по (3.28) обусловлены выделением фосфора из донных отложений в условиях аноксии (“внутренней” нагрузкой):

$$[P] = \frac{L_{\text{ext}}(1 - R_{\text{pred}})}{q_w} + \frac{L_{\text{int}}}{q_w}, \quad (3.29)$$

где $L_{\text{int}} = -L_{\text{ext}}(R_{\text{obs}} - R_{\text{pred}})$ – по определению внутренняя фосфорная нагрузка; R_{obs} и R_{pred} – соответственно наблюдаемое и рассчитанное по уравнению (3.28) значение коэффициента удержания.

Таблица 3.18. Межгодовая изменчивость характеристик баланса общего фосфора в озерах и водохранилищах

Статья баланса	Среднее за период наблюдений, т/год	Отклонение от среднего за весь период наблюдений, %							
		Год в непрерывном ряду наблюдений							
		1	2	3	4	5	6	7	8
Приток	3132	2.5	-12.0	11.5	-10.2	4.1	4.2		
Сток	3148	-12.0	25.0	5.0	-1.8	-8.5	-7.6		
Накопление	-16	2856	-7275	1263	-1631	2475	2313		
Приток	14.04	16.9	54.4	28.9	22.0	-22.7	-42.2	-38.1	-19.1
Сток	3.65	-18.4	30.9	23.2	32.8	-3.3	-11.8	-38.4	-15.0
Накопление	10.39	29.4	62.7	30.9	18.2	-30.0	-52.9	-37.9	-20.5
Приток	103.0	-19.5	-22.0	36.1	11.4	-2.6	-3.3		
Сток	93.6	19.8	-18.6	9.2	12.0	-10.4	-11.8		
Накопление	9.4	-411	-56	304	6	74	81		
Приток	2065	-12.8	13.8	12.8	-13.8				
Сток	1815	8.0	-15.2	-4.1	11.3				
Накопление	250	-164	224	136	-196				

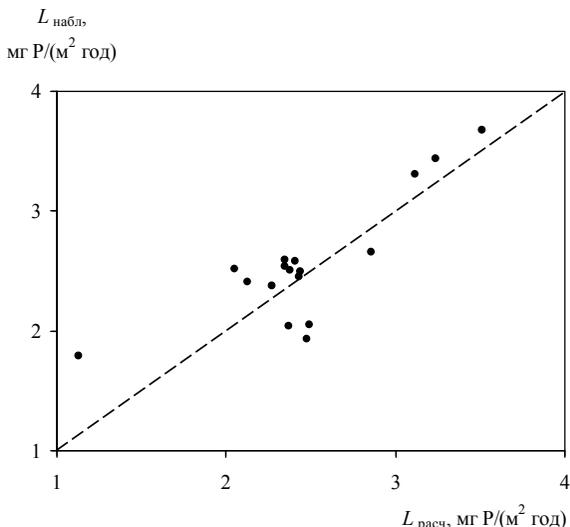


Рис. 3.27. Сравнение расчетных ($L_{расч}$) и наблюдаемых ($L_{набл}$) значений внутренней фосфорной нагрузки в озерах [489]

Величины внутренней фосфорной нагрузки, определенные по результатам натуральных наблюдений за изменением содержания фосфора в гипolimнионе в периоды аноксии, хорошо согласуются с расчетными значениями по методу Г.К. Нюрнберга (рис. 3.27).

Таким образом, озера и водохранилища, несомненно, аккумулируют часть речного стока фосфора, снижая его вынос в Мировой океан и бассейны – приемники внутриматерикового стока. Доказательством тому служит факт более низкой концентрации в их водах общего (растворенного + взвешенного) фосфора по сравнению с содержанием общего растворенного фосфора в речных водах. Имеющиеся данные, однако, не позволяют сделать количественные выводы о степени задержки растворенного и взвешенного фосфора в отдельности. Факт значительного снижения концентрации взвешенных веществ в водоемах с замедленным водообменом не может быть аргументом для признания аналогичного поведения взвешенного фосфора: осаждение терригенной взвеси в озерах и водохранилищах сопровождается генерацией биогенной взвеси, более богатой фосфором. В какой степени сток автохтонного взвешенного фосфора компенсирует седиментацию аллохтонного взвешенного фосфора, пока неясно.

Привносимый в водоемы с водосборов растворенный фосфор включается в биотический круговорот и частично в составе органического

детрита захоранивается в донных отложениях, а частично в результате деструкции органического вещества возвращается в водную толщу. Наряду с этим деструкция органического вещества приводит к возникновению анокии в донных отложениях, а при дальнейшем развитии и в гипolimнионе. В анаэробных условиях происходит мобилизация фосфора, содержащегося, в том числе, в терригенной компоненте донных отложений, которая, следовательно, является внутренним источником растворенного фосфора водной толщи. Хотя механизмы внутриводоемной трансформации растворенного и взвешенного аллохтонного фосфора в целом понятны, количественная оценка влияния этого процесса на речной сток фосфора в глобальном масштабе также затруднительна из-за относительно небольшого объема материалов наблюдений.

3.4. ФОСФОР В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ

Поверхностные воды первичной гидрографической сети, рек и озер находятся в непосредственной гидродинамической связи с подземными водами, которые играют важную роль в формировании химического состава материкового стока растворенных веществ. Наибольшее влияние оказывают подземные воды зоны активного водообмена, разгрузка которых является основным источником речного стока в меженный период. Содержание фосфора в почвенно-грунтовых водах имеет тот же порядок величин, что и в водах первичной гидрографической сети [146, 216].

По данным С.Л. Шварцева [250], средние концентрации растворенных фосфатов в подземных водах зоны гипергенеза изменяются в пределах одного порядка величин: от 18 до 191 мкг Р/л, имея максимальные значения в болотных ландшафтах (191 мкг Р/л), а также сухих степях и саваннах (127 мкг Р/л) при более или менее близких содержаниях (18–77 мкг Р/л) в подземных водах других типов ландшафтов (табл. 3.19). Примечательно, что между концентрациями растворенных фосфатов и компонентов основного солевого состава, а также алюминия, железа и фтора сколько-нибудь значимых корреляционных связей не обнаруживается (табл. 3.20).

Средняя концентрация растворенного фосфора в подземных водах зоны гипергенеза составляет 58 мкг Р/л (табл. 3.21) и относится к минеральным формам в соответствии с применяемыми в подавляющем большинстве случаев методами анализа.

Высокие концентрации фосфора (до 1–2 мг Р/л) характерны для грунтовых вод в зонах окисления месторождений сульфидных руд с $pH < 3$ [247]. В водах грязевых вулканов содержится 30–700 мкг Р/л

(табл. 3.22). Примерно такие же концентрации растворенных фосфатов обнаруживаются в слабокислых–слабощелочных термальных водах [89, 521].

Таблица 3.19. Содержание растворенного фосфора в подземных водах зоны гипергенеза [250]

Тип подземных вод	P _{мин} , мкг P/л
<i>Подземные воды провинций многолетней мерзлоты</i>	
Северные болотные ландшафты	26.3
Тундровые ландшафты	19.1
Северные таежные ландшафты	21.7
<i>Подземные воды провинций умеренно-влажного климата</i>	
Болотные ландшафты	191
Смешанные лесные ландшафты	59.5
Южнотаежные ландшафты	57.1
Лесостепные и степные ландшафты	75.8
<i>Подземные воды провинций тропического и субтропического климата</i>	
Ландшафты влажной саванны	29.4
Ландшафты тропических лесов	65.3
Ландшафты субтропических лесов	58.7
Ландшафты сухой саванны и степей	127
<i>Подземные воды провинций аридного климата</i>	
Ландшафты умеренно-континентальной зоны:	
содовые воды	20.6
сульфатные воды	63.3
хлоридные воды	21.7
Ландшафты сухой тропической зоны	76.7
<i>Подземные воды горных областей</i>	
Высокогорные и горно-луговые ландшафты	18.0
Горно-лесные и горно-таежные ландшафты	40.1
Горно-степные ландшафты	46.8

Как отмечалось в [99], повышенные концентрации фосфора в незагрязненных подземных водах наблюдаются либо в кислой среде (кислые термальные воды областей современного вулканизма с pH < 2–3), либо в сильнощелочной среде (трещинно-жильные воды в массивах щелочных пород с pH > 9–10). В кислых водах концентрация фосфора редко превышает несколько мг/л, однако в сильнощелочных водах его содержание может достигать 50 мг P/л. В незагрязненных подземных водах с околонеutralной реакцией содержание фосфора, как правило, не превышает 100 мкг P/л, что свидетельствует о его относительно низкой миграционной подвижности в этих условиях. В местах, где подзем-

ные воды подвержены загрязнению фосфорсодержащими промышленными и бытовыми стоками, содержание фосфатов может увеличиваться в сотни и тысячи раз, достигая сотен мг/л. Даже многолюдные деревни и небольшие городские поселения, не имеющие канализации, вызывают загрязнение подземных вод, в которых концентрация фосфора доходит до 7–10 мг Р/л [526].

Таблица 3.20. Корреляционные связи растворенного фосфора с главными компонентами химического состава подземных вод зоны гипергенеза (по данным [250])

Компонент	<i>r</i>	Компонент	<i>r</i>	Компонент	<i>r</i>
Сумма ионов	-0.186	Ca ²⁺	-0.116	N- NO ₃ ⁻	-0.051
H ⁺	0.096	Cl ⁻	-0.185	N- NO ₂ ⁻	0.350
Na ⁺	-0.220	SO ₄ ²⁻	-0.133	F ⁻	-0.021
K ⁺	-0.159	HCO ₃ ⁻	-0.133	SiO ₂	0.026
N- NH ₄ ⁺	0.071	CO ₂	0.197	Al	-0.316
Mg ²⁺	0.282	C _{орг}	0.372	Fe	-0.111

Таблица 3.21. Среднее содержание растворенного фосфора в подземных водах зоны гипергенеза [250]

Тип подземных вод	P _{мин} , мкг Р/л
Подземные воды областей выщелачивания:	
многолетней мерзлоты	22.6
умеренного климата	98.2
тропического и субтропического климата	71.8
горных областей	34.9
среднее для областей выщелачивания	56.9
Подземные воды областей континентального засоления	62.6
Среднее для вод зоны гипергенеза	58.0

Признавая важную роль антропогенного загрязнения в создании anomalно высоких концентраций фосфора в подземных водах, следует отметить, что причиной повышения концентраций могут быть и естественные процессы, прежде всего те из них, которые связаны с деструкцией биогенного органического вещества. В этих случаях характер за-

грязнения сходен с загрязнением коммунально-бытовыми стоками, что проявляется, например, в положительной корреляции между растворенным фосфором и аммонийным азотом (рис. 3.28).

Таблица 3.22. Содержание растворенного фосфора в водах грязевых вулканов Каспия [9]

Вулкан, остров	Концентрация, мкг Р/л	
	средняя	диапазон
Бахар	690	160–1180
Хамамдаг	100	10–260
О. Булла	30	–
О. Свиной	700	200–1120
О. Корнилова–Павлова	530	–
О. Безымянный	320	50–600
О. Обливной	380	–

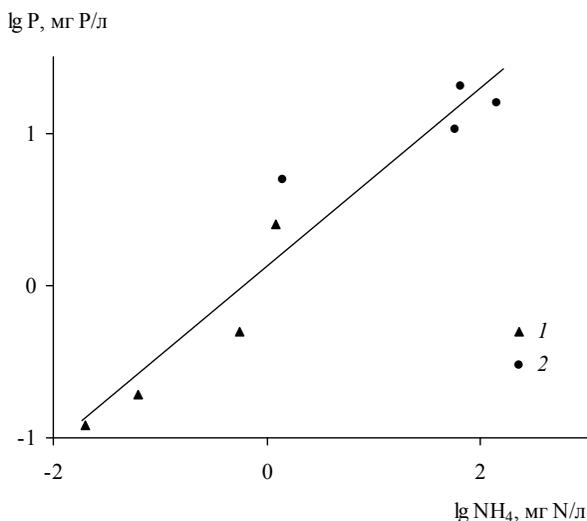


Рис. 3.28. Зависимость между концентрациями растворенного фосфора и аммонийного азота в пластовых водах нефтяных месторождений и загрязненных подземных водах

1 – пластовые воды Бибиэбатского нефтяного месторождения [9]; 2 – загрязненные подземные воды [99]

3.5. ИНТЕГРАЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МАТЕРИКОВОГО СТОКА ФОСФОРА

Суммарный материковый сток фосфора включает все его формы, переносимые поверхностными и подземными водами в Мировой океан и бассейны – приемники областей внутреннего стока.

Фосфор взвешенных и влекомых наносов. Среднее содержание фосфора во взвешенных и влекомых наносах рек мира составляет соответственно 1000 и 870 мкг P/г [200]. Наиболее детальные расчеты глобального стока взвешенных наносов дают величину 15.5 млрд. т/год [74]. Масса влекомых наносов, по разным оценкам, составляет от 10 до 30% массы взвешенных наносов и в качестве среднего значения можно принять 20% [11]. Отсюда получаем, что общий материковый сток взвешенного и влекомого фосфора равен 18.0 млн. т P/год. Несмотря на то что данная оценка базируется на значительно большем объеме фактического материала, она близко соответствует более ранним оценкам: 16.1 [459] и 20.4 [62] млн. т P/год, в которых, однако, не был учтен сток влекомых наносов.

Некоторая часть фосфора выносится с суши в составе ледового стока и при абразии берегов. Здесь преобладает фосфор, содержащийся в литогенном материале, и вклад растворенных форм пренебрежимо мал. Сведений о содержании фосфора в продуктах ледниковой эрозии и абразии берегов крайне мало, но предположение о соответствии их состава средней распространенности химических элементов в породах континентальной коры представляется весьма вероятным. Для фосфора эта величина составляет 870 мкг P/г. А.П. Лисицын [108] оценивает вынос твердых продуктов ледового стока и абразии берегов в 1.5 и 0.5 млрд. т/год, что соответствует массе фосфора 1.7 млн. т P/год.

Растворенный фосфор речного стока. Наиболее детальная оценка сделана В.С. Савенко и Е.А. Захаровой [203, 204], которые рассчитали сток растворенных форм минерального и общего фосфора по данным более чем для 100 средних и крупных рек мира, введя поправку на величину учтенного водного стока по каждому континенту (табл. 3.23). В этих работах общий объем водного материкового стока был принят равным 38.5 тыс. км³/год. Правильнее все же использовать величину 41.7 тыс. км³/год [128], и тогда речной сток растворенного минерального и общего фосфора должен быть увеличен соответственно до 1.6 и 4.5 млн. т P/год.

Растворенный фосфор подземного стока. Подземный сток фосфора оценить весьма трудно в связи с небольшим объемом имеющейся информации и необходимостью использовать в расчетах те или иные

допущения. Н.А. Андреева и С.А. Брусиловский [9], приняв среднюю концентрацию растворенного фосфора в артезианских водах равной ~1 мг Р/л, оценили величину подземного стока фосфора в Каспий в 3.5 тыс. т Р/год, что составляет примерно половину величины речного стока. По расчетам В.В. Гордеева с соавторами [63], соотношение подземного и речного стока растворенных форм минерального и общего фосфора в моря Российской Арктики примерно одинаково и составляет 11–13% (табл. 3.24). Сходное соотношение подземного и речного стока растворенного минерального фосфора получается из глобальных оценок [196]. При средней концентрации фосфора в подземных водах зоны гипергенеза 58 мкг Р/л [250] и величине подземного стока 2.2 тыс. км³/год вынос фосфора в океан составит 0.13 млн. т Р/год, или ~8% речного стока растворенного минерального фосфора, равного 1.6 млн. т Р/год [204].

Таблица 3.23. Речной сток растворенных форм минерального и общего фосфора [203, 204]

Континент	Водный сток, км ³ /год	% учтенного водного стока		Сток фосфора, тыс. т/год			
				Р _{мин}		Р _{общ}	
		Р _{мин}	Р _{общ}	учтенный	полный	учтенный	полный
Европа	2365	80	52	92.3	116	160	310
Азия	10152	53	–	484	913	–	1094
Северная Америка	7840	12	24	9.8	82	237	988
Южная Америка	11700	84	22	124	148	286	1300
Австралия и Океания	2370	4	1	1.9	48	1.2	205
Африка	4110	49	34	58	120	85	249
ВСЕГО	38537	52	19	770	1481	769	4154

Таблица 3.24. Соотношение подземного и речного стока воды и растворенного фосфора в окраинные моря Российской Арктики [63]

Море	Доля подземного стока от речного, %		
	вода	Р _{мин}	Р _{общ}
Белое и Баренцево	14.6	15.3	15.5
Карское	10.3	12.3	–
Лаптевых	7.6	6.9	5.1
Восточно-Сибирское	6.7	5.8	6.6
Среднее для арктических морей России	10.0	12.8	10.7*

* Средневзвешенное по водному стоку.

Глава 4

ФОСФОР В ЗОНЕ СМЕШЕНИЯ РЕЧНЫХ И МОРСКИХ ВОД

В устьевых областях рек происходит глубокая трансформация материкового стока растворенных и взвешенных веществ, в результате чего соотношение поступающих в океан растворенных и взвешенных форм химических элементов отличается от такового в речных водах. Зона смешения речных и морских вод имеет относительно небольшую протяженность, но именно здесь физические, химические и биологические процессы трансформации водных масс достигают наибольшей интенсивности.

4.1. ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА МИГРАЦИЮ ФОСФОРА В УСТЬЕВЫХ ОБЛАСТЯХ РЕК

Трансформация потоков химических элементов в устьевых областях рек происходит под действием физических, химических и биологических факторов. К первым относят смешение водных масс, седиментацию взвесей и взмучивание донных осадков; ко вторым – осаждение и растворение твердых фаз, коагуляцию и флокуляцию, сорбцию, десорбцию и соосаждение; к третьим – продукцию и деструкцию органического вещества, биоаккумуляцию, биофильтрацию и биоседиментацию. Фосфор в той или иной степени вовлекается во все указанные процессы, что затрудняет анализ его поведения в зоне смешения речных и морских вод и приводит к неоднозначной интерпретации данных натурных наблюдений.

Основной метод анализа поведения растворенных форм химических элементов в устьевых областях рек связан с рассмотрением функций смешения $[i] = f(\beta)$, где $[i]$ – концентрация элемента i , β – соотношение объемов смешивающихся речных и морских вод. Обычно выделяется два типа поведения: консервативный и неконсервативный. При консервативном поведении компонент не участвует во внутриводоемных химических и биологических процессах, и его концентрация определяется исключительно гидродинамическими процессами смешения речной и морской водных масс, изменяясь прямо пропорционально соотношению их объемов. В случае неконсервативного поведения концентрация компонента дополнительно изменяется в результате участия в различных

химических и биологических процессах, приводящих к ее увеличению или снижению, причем “источниками” или “стоками” могут быть процессы, протекающие как в водной толще, так и на границах раздела вода–дно и вода–воздух.

Наилучшим индикатором соотношения объемов речной и морской водных масс в зоне смешения является изотопный состав воды, однако трудоемкость и сложность аналитической процедуры не способствуют массовому применению изотопных методов в гидрохимических исследованиях устьевых областей. Поэтому в подавляющем большинстве случаев пользуются косвенной характеристикой консервативности, основанной на химической и биологической инертности некоторых компонентов. Консервативное поведение, как правило, свойственно химическим элементам, мигрирующим преимущественно в растворенном состоянии, имеющим невысокие коэффициенты биологического накопления и слабо сорбируемым минеральными и органическими взвешьями. По этим показателям идеальному консервативному поведению наиболее близко соответствует распределение хлоридов. Часто вместо хлоридов используется соленость, поскольку поведение других компонентов основного солевого состава достаточно слабо отличается от консервативного типа.

Концентрация консервативного компонента i в любой точке зоны смешения определяется соотношением объемов речной и морской водных масс:

$$[i]_{\text{MIX}} = [i]_{\text{RW}}(1 - \alpha) + [i]_{\text{SW}} \alpha, \quad (4.1)$$

где индексами “MIX”, “RW” и “SW” обозначены соответственно концентрации в водах зоны смешения, речной и морской воде; α – доля морской воды в смеси. Считая поведение хлоридов строго консервативным, из (4.1) получим уравнение, определяющее величину α :

$$\alpha = \frac{[\text{Cl}]_{\text{MIX}} - [\text{Cl}]_{\text{RW}}}{[\text{Cl}]_{\text{SW}} - [\text{Cl}]_{\text{RW}}}. \quad (4.2)$$

Подстановка (4.2) в (4.1) приводит к выражению, из которого следует, что при консервативном поведении компонента i его концентрация связана с содержанием хлоридов линейной зависимостью

$$[i]_{\text{MIX}} = a + b[\text{Cl}]_{\text{MIX}}, \quad (4.3)$$

где $a = \frac{[i]_{\text{RW}}[\text{Cl}]_{\text{SW}} - [i]_{\text{SW}}[\text{Cl}]_{\text{RW}}}{[\text{Cl}]_{\text{SW}} - [\text{Cl}]_{\text{RW}}} \approx [i]_{\text{RW}}$ – постоянный параметр;

$$b = \frac{[i]_{\text{SW}} - [i]_{\text{RW}}}{[\text{Cl}]_{\text{SW}} - [\text{Cl}]_{\text{RW}}} - \text{угловой коэффициент, принимающий соответ-$$

ственно положительное или отрицательное значение в случае более высокой или более низкой концентрации компонента i в морской воде по сравнению с речным стоком.

В случае если происходит удаление компонента, эмпирический график зависимости (4.3) располагается ниже линии, соединяющей крайние члены ряда. Если же существует внутренний источник поступления компонента в том или ином сечении зоны смешения, график располагается выше теоретической линии консервативного распределения (рис. 4.1).

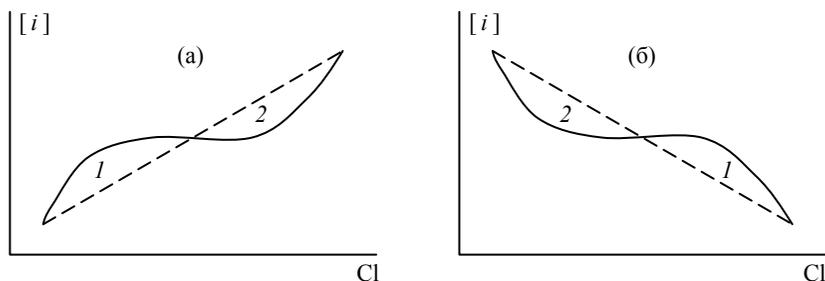


Рис. 4.1. Зависимости концентрации неконсервативного компонента i от содержания хлоридов в зоне смешения речных и морских вод в случаях, когда концентрация компонента i в речной водной массе ниже (а) или выше (б), чем в морской

Сплошная и пунктирная линии соответствуют природному и гипотетическому консервативному распределению компонента i ; 1 и 2 – области его дополнительного поступления и удаления

Уравнение (4.3) широко используется для определения типа поведения химических компонентов в зоне смешения речных и морских вод: консервативными считаются те компоненты, концентрация которых в зоне смешения прямо пропорциональна содержанию хлоридов. А.В. Савенко [167] было показано, что данный постулат может не соблюдаться в областях значительного преобладания речной или морской водной массы, если исходная концентрация рассматриваемого компонента в них высока. Тогда поступление или удаление компонента может приводить к меньшим изменениям концентраций, чем ошибки аналитических определений. Поэтому сочетание натуральных наблюдений с методами экспериментального моделирования при максимальном приближении к природным условиям позволяет с большей достоверностью выделять консервативные и неконсервативные компоненты.

К основным внутренним источникам растворенного фосфора в зоне смешения речных и морских вод относятся процессы: а) диффузии из поровых вод донных отложений, где происходит значительное увеличение концентраций фосфатов на стадии раннего диагенеза; б) окисления фосфорсодержащего взвешенного органического вещества; в) растворения и трансформации присутствующих во взвешенных и влекомых наносах минеральных фаз фосфора в результате изменения состава водной среды; г) десорбции фосфатов со взвешенных и влекомых наносов. Удаление растворенного фосфора происходит в результате процессов: а) биоаккумуляции, заключающейся в переводе растворенных форм химических элементов в состав живой биомассы и – впоследствии – детрита; б) сорбции на аллохтонной и автохтонной взвеси, происходящей как при изменении состава и физико-химических характеристик водной среды, так и в результате генерации биогенной и хемогенной взвеси; в) осаждения собственных минеральных фаз фосфора в случае возникновения состояния пересыщения; г) соосаждения в форме примеси с автохтонными минеральными фазами различного состава.

К главным источникам местного поступления взвешенных форм фосфора относятся процессы: а) взмучивания донных отложений; б) генерации автохтонной взвеси в результате образования живой биомассы, биогенного взвешенного органического вещества, биогенной и хемогенной минеральной взвеси. Удаление взвешенного фосфора происходит в результате гравитационного осаждения при активном участии процессов биоседimentации, коагуляции и флокуляции, ускоряющих осаждение взвеси. Одновременное воздействие многих факторов затрудняет анализ данных натурных наблюдений. Как отмечалось в [244], по результатам полевых исследований трудно количественно оценить роль донных отложений во внутриводном цикле фосфора, поскольку благодаря свободной циркуляции редко удается обнаружить измеримое изменение концентрации этого элемента в водной толще, обусловленное обменными процессами на границе вода–дно.

В трансформации потоков фосфора в устьевых областях рек, относящихся к одним из наиболее продуктивных типов экосистем [579], особое значение имеют биологические процессы. Биологическое потребление и высвобождение фосфора в ходе деструкции биогенного органического детрита контролирует его распределение между различными фазами и формами нахождения. Роль биологических процессов сильно варьирует от устья к устью, что связано со многими факторами: наличием приливов, типом береговых растительных сообществ, мутностью вод, характером перемешивания, климатическими условиями района и др. [295]. Биогеохимический цикл фосфора в водных экосистемах устьевых областей рек весьма подвижен из-за быстрой оборачиваемо-

сти и частых смен динамического режима вод благодаря приливам или сгонно-нагонным явлениям.

Участие в биологических процессах предопределяет неконсервативный характер поведения фосфора в зоне смешения речных и морских вод. Потребление растворенных фосфатов фитопланктоном приводит к снижению их содержания, в результате чего наблюдаемые зависимости между концентрациями фосфатов и хлоридов имеют вогнутую форму, располагаясь ниже линии консервативного смешения. Образовавшееся фосфорсодержащее взвешенное органическое вещество частично минерализуется в водной толще, частично уходит на более высокие трофические уровни, а частично осаждается в виде детрита на дно. Около половины осажденного фосфора после минерализации органического вещества может поступать обратно в воду с циркуляционными течениями или при взмучивании донных отложений [508]. В случае если удаление фосфора из водной толщи оказывается меньше его поступления за счет реминерализации органического вещества, кривые смешения становятся выпуклыми.

Существенное значение для химической трансформации потоков фосфора в устьевых областях рек имеют процессы сорбции и соосаждения на частицах минеральной и органической взвеси. Резкое изменение условий водной среды, в частности увеличение pH и ионной силы, приводит к коагуляции коллоидных органических и неорганических веществ, а также образованию хемогенной взвеси, представленной преимущественно гидроксидами железа. Фосфаты способны эффективно соосаждаться с гидроксидами железа и, кроме того, флоккулы гидроксидов железа обладают большой сорбционной емкостью и селективностью по отношению к фосфатам. Наибольшие потери железа наблюдаются на начальных стадиях смешения речных и морских вод, когда соленость не превышает 5‰ [537]. Поэтому максимум выведения фосфора из раствора в результате соосаждения с гидроксидами железа должен быть приурочен к этому диапазону солености. Связь фосфора с гидроксидами алюминия, по-видимому, выражена значительно слабее, чем с гидроксидами железа, поскольку при прочих равных условиях сорбция фосфатов на твердых частицах, содержащих алюминий, меньше, чем на частицах, обогащенных железом.

Удаление растворенных фосфатов при образовании автохтонного CaCO_3 – довольно распространенное явление в озерах аридной и семиаридной зон. В устьях рек этот процесс, по-видимому, имеет подчиненное значение. В настоящее время отмечен лишь один подобный случай в устье Миссисипи, где сорбция и соосаждение фосфора с CaCO_3 оказывают существенное влияние на содержание растворенного минерального фосфора [350, 351].

Наряду с процессами сорбции и соосаждения, в зоне смешения речных и морских вод происходит десорбция фосфатов со взвешенных частиц, которая в той или иной степени характерна для устьев многих рек [277, 337, 339, 351]. По мере усиления влияния морских вод соосаждение фосфора с гидроксидами железа и алюминия становится все менее значимым фактором, изменяются направленность и интенсивность процессов сорбции. С увеличением рН и солёности десорбция начинает преобладать над сорбцией, что, возможно, связано с вытеснением сорбированных фосфатов другими анионами, в первую очередь гидроксил-ионами.

Разделить вклад биологических и химических процессов, приводящих к изменению концентрации растворенного фосфора, позволяет совместный анализ динамики содержания биогенных элементов (фосфора, азота и кремния) при смешении вод. Если биологические процессы имеют подчиненное значение, минеральные формы азота и кремния характеризуются консервативным поведением. В этом случае отклонения содержания фосфора от расчетных концентраций по уравнению консервативного смешения отражают действие химических процессов.

4.2. ПОВЕДЕНИЕ ФОСФОРА В ЗОНЕ СМЕШЕНИЯ РЕЧНЫХ И МОРСКИХ ВОД

В табл. 4.1, заимствованной из работы В.С. Савенко и Е.А. Захаровой [206], приведено обобщение данных натуральных наблюдений о распределении минерального и общего фосфора в устьевых областях 36 крупных и малых рек мира. Результаты анализа этих данных свидетельствуют о том, что поведение фосфора в устьях рек может быть консервативным и неконсервативным, причем в последнем случае возможно как его поступление, так и удаление. В устьевых областях некоторых рек зафиксирован сложный тип распределения фосфора с различным поведением в разных частях зоны смешения.

Неконсервативное поведение фосфора. Биологическое потребление фосфора представляет собой широко распространенное явление, которое зафиксировано в устьях многих рек: Невы, Печоры, Лены, Миссисипи, Делавэр, Потомак, Пис, Ориноко, Амазонки, Янцзы, Йодо, а также в заливах Рижском, Виго и лагуне Ньюзаче-Кайманеро [54, 306, 338, 339, 354, 389, 426, 431, 504, 508, 559, 582].

Таблица 4.1. Поведение фосфора в устьях рек (методы расчета: *a* – аналитический, *b* – графический)

Река	Форма фосфора	Период наблюдений	Соленость, %		P, мкг P/л			Баланс P, %	Метод расчета	Предполагаемая причина неконсервативного поведения	Ссылка
			зона наблюдений	зона трансформации	речная граница	морская граница	7				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
Северн	P _{мин}	06.1975	0–28	16–26	610	80	+10	<i>b</i>	Поступление сточных вод	[477]	
«	«	02.1976	0–32	5–28	310	100	+20	<i>a</i>	То же	«	
Клайд	«	04.1973	0–32	1–8	242	15	–68	<i>a</i>	Сорбция на взвеси	[450]	
«	«	03.1974	0–32	–	40	242	~0	<i>a</i>	То же	«	
Тибр	«	07.1984	0–37	–	93	280	~0	–	–	[496]	
«	«	11.1984	0–37	–	93	22	~0	–	–	«	
«	P _{общ}	07.1984	0–37	–	93	310	~0	–	–	«	
«	«	11.1984	0–37	–	155	22	~0	–	–	«	
Эльба	P _{мин}	10.1981	0–31	–	200	68	~0	–	–	[425]	
Везер	«	«	0–32	–	520	62	~0	–	–	«	
Эмс	«	«	14–30	–	–	40	~0	–	–	«	
Рона	«	1983–84	1–37	–	170	6	~0	–	–	[264]	
Шельда	«	01.1978	0–35	–	280	62	~0	–	–	[278]	
Рейн-Маас	«	«	0–35	–	465	62	~0	–	–	«	
Нева	«	08.1990	0–5	0–3	13	31	–82	<i>a</i>	Биологическое потребление	[504]	
«	P _{общ}	«	0–5	0–3	36	17	–49	<i>a</i>	То же	«	

Таблица 4.1 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Печора	Р _{мин}	07.1984	0-30	0-7	16	20	-75	<i>a</i>	Биологическое потребление	[54]
Индига	«	04.1981	0-30	-	2	18	~0	-	-	«
«	«	09.1981	0-30	-	6	4	~0	-	-	«
Кереть	Р _{общ}	«	0-23	0-18	5	15	-45	<i>б</i>	Биологическое потребление	[88]
Нива	«	«	0-20	-	9	11	~0	-	-	«
Пулоньга	«	«	0-23	0-5	7	14	-55	<i>б</i>	Биологическое потребление	«
Миссисипи	Р _{мин}	05.1973	0-20	8-20	90	5	-68	<i>б</i>	То же	[389]
«	«	01.1973	6-33	-	81	5	~0	-	-	«
«	«	03.1971	10-33	-	71	15	~0	-	-	«
«	«	10.1983	0-34	0-3	248	3	+24	<i>a</i>	Растворение фосфатов	[350]
Рариган	«	06.1982	0-22	0-3	12	50	-100	<i>б</i>	Сорбция на взвеси	[452]
«	«	10.1982	0-27	0-9	600	31	-50	<i>б</i>	То же	«
Олд-Милл-Крик	«	-	0-27	0-9	6	12	+195	<i>a</i>	Десорбция со взвеси	[337]
Колумбия	«	-	0-31	-	-	-	~0	-	-	[443]
Гудзон	«	08.1974	0-29	0-15	50	56	+250	<i>a</i>	Поступление сточных вод	[314]

Таблица 4.1 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Гудзон	P _{мин}	03.1974	0-29	0-4	25	46	+156	a	Поступление сточных вод	[314]
«	«	08.1988	0-29	0-12	62	68	+90	a	То же	«
Пис	«	-	0-30	0-25	2790	496	-80	a	Биологическое потребление	[354]
Сакраменто	«	05.1976	0-29	0-20	84	43	+74	b	Не определена	[500]
«	«	07.1976	0-30	0-30	77	43	+56	b	То же	«
«	«	09.1976	0-30	0-28	81	15	+108	b	«	«
«	«	11.1976,	0-29	0-18	62	62	+125	b	«	«
Ориноко	«	03.1977	0-35	0-6	7	<3	+42	a	Десорбция со взвеси	[339]
«	«	«	0-35	6-20	7	<3	-100	a	Биологическое потребление	«
Амазонка	«	05.1976	0-35	8-15	15	3	-80	b	То же	[338]
«	«	05.1983	0-32	-	28	12	-0	-	-	«
«	«	12.1982	0-36	0-2	20	6	-15	b	Сорбция на взвеси	«
«	«	«	0-36	2-20	20	6	+118	b	Десорбция со взвеси	«
Заир	«	11.1976	0-35	0-20	28	6	+100	b	То же	[277]
«	«	05.1978	0-36	0-25	28	6	+100	b	«	«
Меконг	«	11.1987	0-26	0-2	25	9	-84	a	Сорбция на взвеси	[254]

Таблица 4.1 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Меконг	P _{мин}	11.1987	0–26	2–15	25	9	+300	<i>a</i>	Десорбция со взвеси	[254]
Янцзы	«	06.1981	0–27	18–22	15	<3	-100	<i>b</i>	Биологическое потребление	[339]
«	«	11.1981	0–33	0–24	7	11	+63	<i>b</i>	Десорбция со взвеси	«
«	«	08.1981	0–37	–	–	–	Неконсервативное поведение	Неконсервативное поведение	Биологические процессы	[400]
«	«	«	0–32	25–28	23	<1	-44	<i>b</i>	Биологическое потребление	[559]
Мандови	«	02.1981	0–36	0–12	3	6	-100	<i>a</i>	Сорбция на взвеси	[329]
Каувери	«	07.1986	0–15	0–2	267	108	-98	<i>b</i>	Не определена	[513]
Чилка	«	11.1988	0–21	0–6	22	14	-24	<i>b</i>	Сорбция на взвеси	[497]
Йодо	«	07.1983	0–30	–	62	15–200	Неконсервативное поведение	Неконсервативное поведение	Биологические процессы	[426]

Биологические процессы являются основной причиной неконсервативного поведения растворенного фосфора в зоне смешения речных и морских вод. Это подтверждается результатами сопоставления поведения фосфора с распределением других биогенных элементов (азота и кремния), а также с характеристиками, прямо или косвенно связанными с биологическими процессами (продукцией и деструкцией органического вещества, концентрацией кислорода, хлорофилла, органического детрита, биомассой гидробионтов, изменением рН). Например, свидетельством биологического удаления фосфора в устье Невы в аэробных условиях служит пропорциональное удаление (в том же диапазоне солёности) минерального азота при величине коэффициента пропорциональности, близкой к отношению N : P в планктоне [504].

В условиях стратификации вод на графиках смешения прослеживаются два процесса, регулирующих концентрацию фосфора и приуроченных к разным глубинам. В поверхностных водах наблюдается либо консервативное поведение фосфора, либо его удаление в результате биологических процессов, тогда как в глубинных слоях происходит поступление фосфора в водную толщу, связанное с разложением осаждающегося на дно органического вещества. Характерным признаком выделения растворенного фосфора при минерализации органического вещества является одновременное поступление в водную толщу минеральных форм азота (устье р. Сакраменто) [500]. Окисление аллохтонного органического вещества также сопровождается высвобождением растворенного минерального фосфора [307].

В субвосстановительных условиях отмечается высвобождение фосфора из донных отложений в результате растворения фосфатов железа [389, 426]. Графики смешения вод в подобных случаях представляют собой хаотическое поле точек, которое приобретает упорядоченность при разделении точек из поверхностных и глубинных слоев [338, 426]. На условия, благоприятные для выделения фосфора из фосфатов железа донных отложений, может указывать дефицит растворенного кислорода. При этом увеличение концентрации растворенного железа может отсутствовать, поскольку фосфаты железа способны переходить в менее растворимые соединения, например сульфиды.

В водных экосистемах устьевых областей рек присутствуют пресноводные, солоноватоводные и морские виды фито- и зоопланктона. Благодаря этому в зависимости от вегетирующих в период исследований групп гидробионтов биологическое поглощение фосфора может наблюдаться практически во всем диапазоне солёности. Так, в устьях Печоры и Невы фосфор удалялся группой пресноводного фитопланктона [54, 504], а в устьях Амазонки, Ориноко и Янцзы – морским и солоноватоводным фитопланктоном [338, 339]. В устье р. Пис биологическая ас-

симиляция растворенного минерального фосфора происходила во всем диапазоне солености [354]. Интересно отметить, что в интервале солености 5–8‰, который считается неблагоприятным для гидробионтов [241], также отмечается биологическое потребление фосфора как речными, так и переходными видами фитопланктона [354]. Наряду с этим аномальное увеличение концентрации растворенного минерального фосфора в водах эстуария р. Памлико в интервале солености 4–12‰ [564] может указывать на снижение интенсивности биологических процессов при переходе от пресных речных вод к морским.

Влияние биологических процессов на трансформацию стока фосфора в устьевых областях рек прослеживается и в составе взвесей. Например, в речной взвеси Амазонки содержание фосфора составляет 790 мкг P/г; в части эстуария с преобладанием терригенного материала (при солености <10‰) наблюдается увеличение содержания фосфора до 870 мкг P/г, а в зоне доминирования биогенной взвеси концентрация фосфора возрастает в 5 раз и достигает 4500 мкг P/г [538].

В зависимости от стадии развития фитопланктона и его продуктивности потребление растворенного минерального фосфора может достигать практически до 100%, как это наблюдается, например, в устьях Амазонки, Янцзы и Ориноко [338, 339]. Балансовые расчеты показывают, что основным путем удаления растворенных форм минерального и общего фосфора является биологическое потребление с последующим осаждением в составе детрита. При этом извлечение растворенного минерального фосфора составляет 40–81% приходной статьи баланса, а общего растворенного фосфора – 7–38% [278, 431, 508, 582].

Необходимо отметить, что благодаря сезонной динамике развития фитопланктона существует аналогичная изменчивость интенсивности и направленности биологических процессов. Поэтому кривые смещения для одних и тех же устьев рек в разные сезоны года существенно различаются. В вегетационный период, когда потребление фосфора фитопланктоном доминирует над остальными процессами, наблюдаемые его концентрации во всей устьевой области или отдельных ее частях обычно расположены ниже теоретических значений, рассчитанных по линии консервативного смещения, что зафиксировано, в частности, в устьях Амазонки, Миссисипи и Янцзы [338, 339, 389]. Зимой в зоне смещения отмечаются более высокие концентрации растворенного фосфора при отсутствии явно выраженных тенденций их изменения с ростом солености, что наблюдалось, например, в эстуарии р. Янцзы [379].

В устье р. Делавэр, где биологические процессы преобладают над остальными в течение всего года, балансовые расчеты позволили определить величину и направленность трансформации стока растворенных форм минерального и общего фосфора в разные сезоны года [431].

Максимальное удаление обеих форм фосфора происходит весной, когда в умеренных широтах наблюдается первая вспышка развития фитопланктона. Осенью, когда деструкция органического вещества преобладает над его продукцией, баланс растворенного фосфора становится положительным. В целом за год баланс фосфора в устье р. Делавэр отрицателен и составляет -61% для растворенного минерального и -16% для общего растворенного фосфора. Подобное соотношение свидетельствует также о качественной трансформации стока фосфора в устьях рек, выраженной, вероятно, в увеличении доли органических форм фосфора, поступающего в океан.

С предположением о ведущей роли биологических процессов в трансформации стока фосфора согласуются наблюдения, проводившиеся в вегетационный период в устьях Северной Двины и Онеги [169, 175]. Распределение растворенного минерального фосфора в зоне смешения речных и морских вод, так же как кремния, во все фазы гидрологического режима было неконсервативным (рис. 4.2). В устье Северной Двины в течение вегетационного периода, с апреля по август 2003 г., происходило постепенное снижение концентраций обоих биогенных элементов как на речной, так и на морской границе зоны смешения, что, по-видимому, было вызвано превышением продукции органического вещества над деструкцией. Наиболее ярко неконсервативное поведение фосфатов проявлялось в апреле и июне 2003 г., когда их удаление достигало максимальных значений: соответственно 21 и 24% содержания в речной водной массе, равного 31 и 18 мкг Р/л. Для устья Онеги в августе 2004 г. были характерны более низкие концентрации минерального фосфора и кремния на протяжении всей зоны смешения.

Полученные результаты согласуются с данными М.П. Максимова [55] о сезонном ходе содержания растворенных фосфатов и кремния в водах Двинского залива и Белого моря в целом, где также отмечалось снижение концентраций этих компонентов с мая по август, после чего к октябрю вновь происходило увеличение их содержания до прежнего уровня. Концентрации фосфатов и кремния на морской границе зоны смешения в апреле–июне 2003 г. (7–11 мкг Р/л и 0.52–0.82 мг Si/л) были близки к их среднему содержанию в поверхностном слое вод Двинского залива, которое по данным систематических наблюдений Севгидромета за 1978–1983 гг. составляло соответственно 16 мкг Р/л и 0.57 мг Si/л. Вместе с тем весовое отношение концентраций минеральных форм фосфора и кремния в Двинском заливе по результатам съемок, выполненных в апреле и июне 2003 г., было равным 74 : 1, что в 2 раза ниже среднегодовалого значения за 1978–1983 гг. (35 : 1).

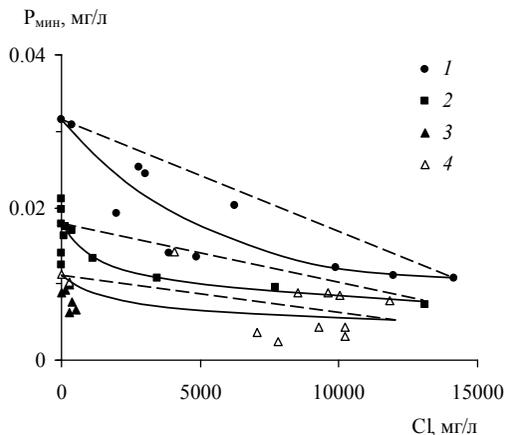


Рис. 4.2. Зависимость концентрации растворенного минерального фосфора от содержания хлоридов в устьях Северной Двины и Онеги [169, 175]

1–3 – устье Северной Двины, апрель, июнь и август 2003 г.; 4 – устье Онеги, август 2004 г. Здесь и на рис. 4.3–4.5 пунктиром обозначены расчетные линии консервативного смешения

В устьях Нивы, Колвицы и Княжой, впадающих в Кандалакшский залив Белого моря, также наблюдалось неконсервативное поведение фосфатов (рис. 4.3). В силу низких концентраций в речных водах и на морской границе зоны смешения (соответственно 6–10 и 3 мкг P/л) удаление основного количества фосфора отмечалось еще в зоне преобладания речных водных масс и достигало 3 мкг P/л при содержании хлоридов 3.5 г/л [165]. Аналогичное распределение концентраций растворенных фосфатов в устье Нивы зафиксировано Е.А. Захаровой и В.С. Савенко [88]. В эстуариях других малых водотоков Кандалакшского залива (реки Черной и ручьев Ругозерского, Еремеевского и Кислого) тип распределения растворенного фосфора установить было сложно вследствие слабой пространственной изменчивости его концентраций [88, 140].

Сильно неконсервативное поведение растворенного минерального фосфора и кремния установлено в устье Волги (рис. 4.4). При этом наблюдалась периодичность в интенсивности удаления фосфатов и кремния в разные годы: в 2003 и 2005 гг. отмечалась наибольшая неконсервативность поведения кремния, тогда как в 2004 и 2006 гг. происходило практически полное изъятие растворенных фосфатов. Максимальные величины потерь минерального фосфора достигались при содержании хлоридов 0.2 г/л и составляли соответственно 22, 8, 54 и 9 мкг P/л (60, 63, 91 и 64%) в 2003, 2004, 2005 и 2006 гг. Максимальные потери крем-

ния в 2003 и 2005 гг. наблюдались при содержании хлоридов 0.2 мг/л и составляли соответственно 2.32 и 3.33 мг/л (76 и 82%), тогда как в 2004 и 2006 гг. удаление кремния было менее интенсивным и достигало наибольших величин (1.02 и 1.49 мг/л, или 46 и 62%) при содержании хлоридов 1.2 г/л. Межгодовые вариации концентраций биогенных элементов в речной водной массе, по-видимому, определяются изменчивостью условий формирования стока на водосборе, а изменение их содержания на морской границе зоны смешения контролируется в основном интенсивностью биологической ассимиляции и регенерации в пределах устьевого взморья [169].

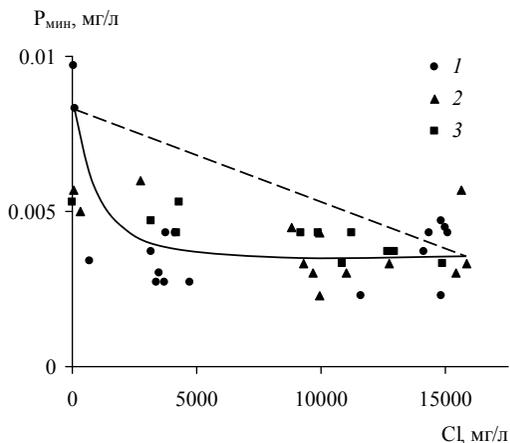


Рис. 4.3. Зависимость концентрации растворенного минерального фосфора от содержания хлоридов в устьях Нивы (1), Колвицы (2) и Княжой (3) в июне 2000 г. [165]

Исследования в устьевой области р. Черной, впадающей в Севастопольский залив, показали, что удаление растворенного фосфора происходит даже в зимний период при относительно невысокой интенсивности биологического потребления [172]. Резкое снижение концентраций растворенного минерального фосфора наблюдалось на начальных стадиях смешения с морской водой и достигало 4.5 мкг P/л (65%) при содержании хлоридов ~0.5 г/л (рис. 4.5).

Высокая интенсивность биологических процессов оказывает влияние на вертикальное распределение фосфора по всей водной толще. Процессы биоаккумуляции вызывают обеднение фосфором верхних горизонтов, а деструкция биогенного детрита приводит к его накоплению в нижних горизонтах. Это подтверждается, в частности, наличием линейной корреляции между растворенными фосфатами и нитратным

азотом в придонных слоях водной толщи эстуария р. Янцзы при значении коэффициента пропорциональности $k \approx 16$, близко соответствующем атомному отношению N : P в планктоне [379].

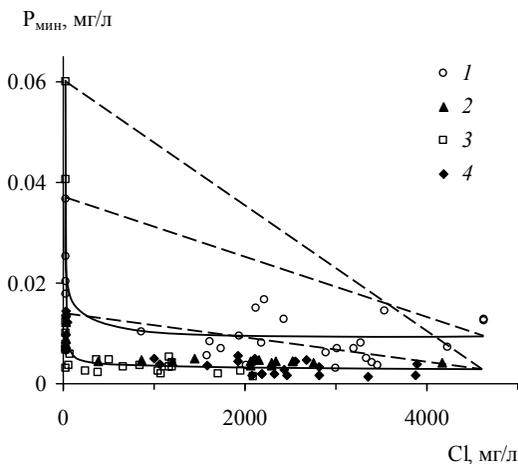


Рис. 4.4. Зависимость концентрации растворенного минерального фосфора от содержания хлоридов в устье Волги [174]

1–3 – соответственно август 2003, 2004 и 2005 гг., 4 – сентябрь 2006 г.

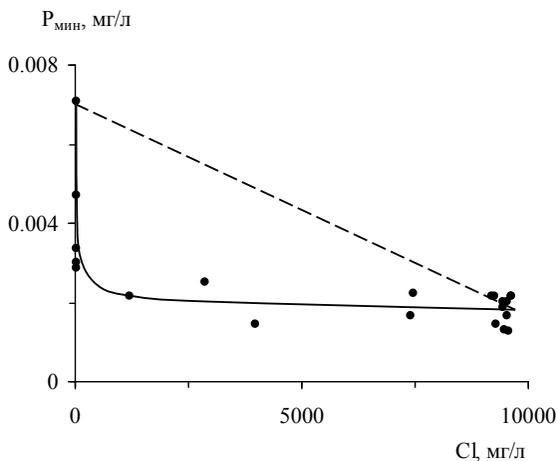


Рис. 4.5. Зависимость концентрации растворенного минерального фосфора от содержания хлоридов в зоне смешения вод р. Черной и Севастопольского залива в феврале 2004 г. [172]

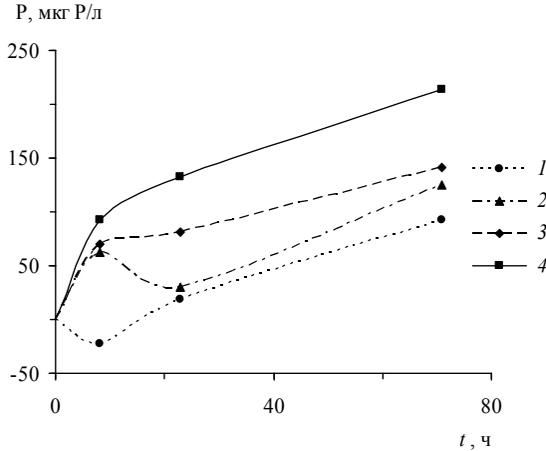


Рис. 4.6. Поступление фосфора из речных взвесей в раствор при взаимодействии с водами зоны смешения разной солености [307]
 1 – речная вода (~0‰), 2–4 – соответственно 16, 24 и 32‰, t – время экспозиции

Значительная часть фосфора речных взвесей представлена реакционно-способными минеральными и органическими соединениями, которые могут быть источниками растворенного фосфора в зоне смешения речных и морских вод. Из экспериментальных данных [307] следует, что количество фосфора, переходящего из речных взвесей в растворенное состояние, растет при увеличении солености (рис. 4.6).

Некоторые кривые смешения имеют прогиб в диапазоне солености от 0 до 9‰ [338]. Сходный характер распределения концентраций фосфора, железа и алюминия при отсутствии явных признаков биологического потребления фосфора свидетельствует в этих случаях о физико-химическом удалении фосфора из раствора в результате соосаждения с гидроксидами железа и алюминия.

Потери фосфора, обусловленные химическими процессами, сильно варьируют и в некоторых случаях могут достигать почти 100% выноса с речным стоком. Интенсивность химической иммобилизации фосфора зависит от факторов, контролирующих эти процессы: химического состава речных вод и взвесей, величины pH, концентраций железа, алюминия, растворенного органического вещества и др. [544].

Одним из химических процессов, способных приводить к перераспределению фосфора между раствором и взвешенными наносами, является трансформация фосфатов железа и алюминия, с которыми, по-видимому, связана основная часть почвенного фосфора – главного источника этого элемента в материковом стоке [144]. Железо и

алюминий образуют с фосфором многочисленные соединения, начиная с простых монофосфатов $FePO_4$ и $AlPO_4$ и заканчивая смешанными гидроксофосфатами состава $Me(I)_x Me(II)_y Fe(III)(PO_4)_q (OH)_z$ и $Me(I)_x Me(II)_y Al(PO_4)_q (OH)_z$, где $Me(I)$ – водород и щелочные металлы, $Me(II)$ – щелочноземельные металлы [101, 144, 234, 485, 486, 567]. Поскольку основная масса речных наносов образуется за счет смыва почвенного покрова, можно предположить, что эти соединения входят в состав материкового стока взвешенных веществ и достигают зоны смешения речных и морских вод. В донных отложениях устьевых областей рек фосфаты железа и алюминия входят в число основных компонентов (табл. 4.2).

Таблица 4.2. Формы фосфора в донных отложениях эстуария р. Белью, Англия [453]

Форма фосфора	Относительное содержание, %
Фосфаты железа и алюминия	54
Фосфаты кальция	27
Фосфор органических соединений	8
Остаточный (инертный) фосфор	11
Сумма	100

Можно ожидать, что в морской среде терригенные гидроксофосфаты железа и алюминия будут неустойчивы благодаря, во-первых, увеличению pH, сопровождающемуся вытеснением фосфатов гидроксил-ионами, а во-вторых, росту концентрации растворенного кальция, способствующему образованию типичных для океанских осадков апатитовых фаз. Данное предположение подтверждается результатами натурных наблюдений А.В. Дубинина [81], который показал, что в океанских пелагических осадках гидроксофосфаты железа–кальция в ходе диагенеза распадаются на более устойчивые оксигидроксиды железа и апатит.

В [168, 528] экспериментально изучено взаимодействие монофосфатов железа и алюминия с речной и морской водой, позволившее количественно оценить направление и масштабы химической трансформации этих соединений на геохимическом барьере река–море. Для каждой фазы было выполнено три серии опытов: с водами из р. Москвы, устья Дона и Средиземного моря, химический состав которых приведен в табл. 4.3. Все серии экспериментов состояли из двух частей. В первой части опытов варьировалось весовое отношение твердая фаза : раствор в интервале от 1 : 500 – 1 : 4000. Во второй части опытов при фиксированном отношении твердая фаза : раствор, равном 1 : 1000, изучалось влияние $CaCO_3$ (0.10–0.75 г/л).

Таблица 4.3. Концентрации компонентов основного солевого состава (мМ) в водах из р. Москвы, устья Дона и Средиземного моря, использовавшихся в экспериментах

Компонент	р. Москва	Устье Дона	Средиземное море
Na ⁺	0.59	4.61	479.0
K ⁺	0.07	0.13	10.4
Mg ²⁺	0.50	1.24	54.6
Ca ²⁺	0.82	1.22	10.5
Cl ⁻	0.64	3.81	558.6
SO ₄ ²⁻	0.18	1.92	28.9
HCO ₃ ⁻	2.21	1.99	2.4

В равновесии с фосфатами железа концентрация фосфора в водах из р. Москвы и устья Дона изменялась от 35 до 450 мкМ, а в воде из Средиземного моря – от 40 до 180 мкМ, увеличиваясь при снижении рН раствора в соответствии с линейными уравнениями связи (рис. 4.7). В присутствии фосфатов алюминия концентрация фосфора была несколько выше и находилась в диапазоне 60–710 мкМ для вод из р. Москвы и устья Дона и 60–230 мкМ для воды из Средиземного моря, также линейно увеличиваясь с ростом кислотности среды. Характерной особенностью полученных зависимостей является отклонение части точек для р. Москвы от общих линий тренда в сторону более высоких равновесных концентраций фосфора. Причина наблюдаемых различий связана, по-видимому, с очень низкими остаточными концентрациями растворенного кальция, что свидетельствовало о неполном переходе фосфатов железа и алюминия в устойчивые кальцийсодержащие фосфаты. В результате состав раствора в этих экспериментах контролировался растворимостью другой, менее устойчивой фазы. Добавление CaCO₃ оказывало буферное действие, но не влияло на параметры зависимостей между равновесной концентрацией фосфора и величиной рН.

Экспериментальные определения содержания растворенного фосфора в равновесии с фосфатами железа и алюминия более чем на порядок превышают средние концентрации фосфора в речных и морских водах, равные соответственно 0.9–1.3 и 2 мкМ [62, 204, 460]. Растворимость фосфатных пород (океанских и континентальных фосфоритов, фосфатизированных известняков, глин, базальтов, копролитов) в морской воде при температуре от 4 до 20°C также ниже полученных в экспериментах концентраций [207]. Это позволяет утверждать, что изучаемые фазы

являются неустойчивыми как в морской, так и в речной среде и должны трансформироваться в менее растворимые соединения.

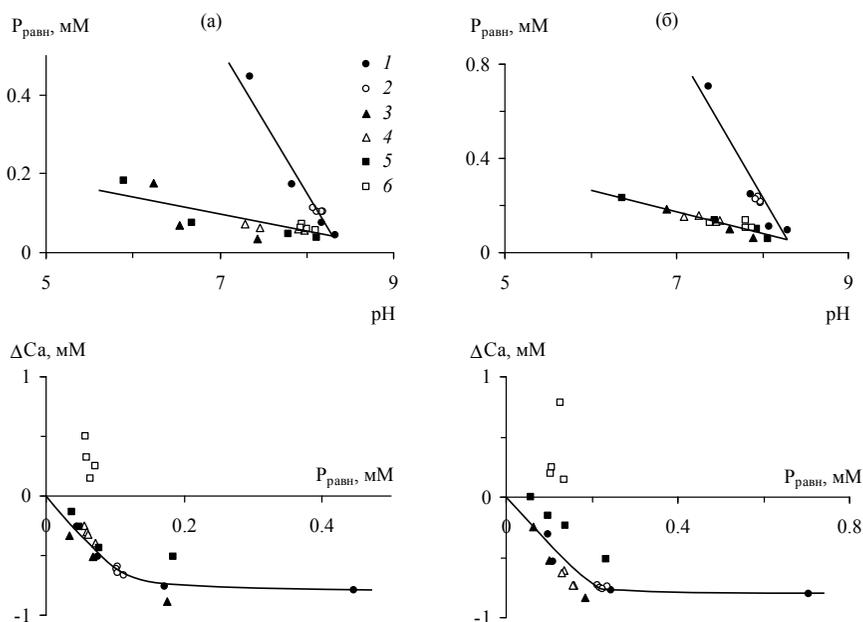


Рис. 4.7. Зависимость равновесной концентрации фосфора от кислотности раствора и связь между величинами ΔCa и $P_{равн}$ в опытах по изучению взаимодействия фосфатов железа (а) и алюминия (б) с водами разной солености [168]

1 – р. Москва без $CaCO_3$; 2 – то же, с $CaCO_3$; 3 – устье Дона без $CaCO_3$; 4 – то же, с $CaCO_3$; 5 – Средиземное море без $CaCO_3$; 6 – то же, с $CaCO_3$

При взаимодействии фосфатов железа и алюминия с речными водами и морской водой без $CaCO_3$ наблюдалось удаление растворенного кальция (рис. 4.7), пропорциональное концентрации выделившегося в раствор фосфора:

$$-\Delta Ca = 4.92 P_{равн}, \quad r = 0.76, \quad n = 18 \quad (4.4)$$

в присутствии фосфатов железа и

$$-\Delta Ca = 3.46 P_{равн}, \quad r = 0.76, \quad n = 18 \quad (4.5)$$

в присутствии фосфатов алюминия, где ΔCa и $P_{равн}$ – соответственно разность равновесной и исходной концентраций кальция и равновесная

концентрация фосфора, выраженные в атомных единицах. Единственным исключением были опыты с высокими равновесными концентрациями фосфора в воде из р. Москвы, где из раствора удалялся практически весь кальций.

Существование линейной связи между ΔCa и равновесной концентрацией фосфора позволяет предположить, что произведение активностей ионов Ca^{2+} и HPO_4^{2-} , в форме которых присутствует основная масса растворенных кальция и фосфора, близко к постоянной величине и не зависит от кислотности раствора. Расчеты показали, что во всех изученных растворах (водах из р. Москвы, устья Дона и Средиземного моря) действительно наблюдалось постоянство произведения активностей ионов Ca^{2+} и HPO_4^{2-} ($a_{Ca^{2+}} a_{HPO_4^{2-}}$), причем для фосфатов железа и алюминия средние значения логарифмов от этой величины были близки и составляли соответственно -8.16 ± 0.17 и -7.95 ± 0.18 .

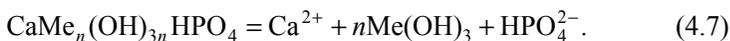
Полученные значения $\lg(a_{Ca^{2+}} a_{HPO_4^{2-}})$ более чем на порядок ниже произведения растворимости брушита ($CaHPO_4 \cdot 2H_2O$), для которого $\lg L^0 = -6.58 \pm 0.03$ [540]. Термодинамические данные для брушита достаточно надежны, поэтому можно предположить, что в ходе трансформации фосфатов железа и алюминия образуются другие минеральные фазы, в частности смешанные гидроксофосфаты железа–кальция и алюминия–кальция. Поскольку основными формами нахождения трехвалентного железа и алюминия при $pH = 6-8$ являются электронейтральные гидроксокомплексы, химическую формулу этих новообразованных минералов можно записать в виде $CaMe_n(OH)_{3n}HPO_4$, где $Me = Fe, Al$.

Экспериментальные исследования [378] показали, что при окислении растворенного двухвалентного железа в природных водах различной солености с концентрацией фосфатов 14–15 мкМ происходит образование оксигидроксидов железа (III), содержащих соответственно 6–23 и 16–45 мольных % кальция и фосфора. Это согласуется с результатами проведенных экспериментов, указывающими на трансформацию $FePO_4$ и $AlPO_4$ в кальцийсодержащие гидроксофосфаты железа и алюминия при взаимодействии с речными и морскими водами.

В слабокислой и слабощелочной среде железо и алюминий присутствуют в растворе преимущественно в форме электронейтральных гидроксокомплексов $Me(OH)_3^0$. В этом случае при растворении $CaMe_n(OH)_{3n}HPO_4$ произведение $a_{Ca^{2+}} a_{HPO_4^{2-}}$ в равновесии с твердой фазой будет постоянной величиной:



Постоянство произведения $a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{HPO}_4^{2-}}$ будет выполняться и при инконгруэнтном растворении смешанных гидроксофосфатов с образованием твердых фаз $\text{Me}(\text{OH})_3$:



Таким образом, гидроксофосфаты железа–кальция и алюминия–кальция обладают большей устойчивостью по сравнению с монофосфатами железа и алюминия, но и они являются метастабильными фазами и с течением времени преобразуются в ассоциацию апатита и оксигидроксидов железа и алюминия. Повышенные величины рН и высокие концентрации кальция, свойственные морской среде, должны способствовать протеканию данного процесса. То, что в морской среде происходит ослабление связи фосфора и железа, подтверждается результатами изучения донных отложений эстуария р. Памлико, в которых отмечено наличие линейной корреляции между содержанием кислоторастворимых форм фосфора и железа [564]. В отложениях, отобранных из пресноводной части эстуария, коэффициент корреляции имел наивысшее значение ($r = 0.988$), тогда как при солености вод, превышающей 1‰, коэффициент корреляции был ниже ($r = 0.863$). В связи с этим имеются основания ожидать, что поступление фосфатов железа и алюминия в солоноводную часть устьевых областей в составе взвешенных и влекомых наносов может приводить к частичному высвобождению растворенного фосфора и в некоторых случаях быть причиной его неконсервативного поведения. С этих позиций можно объяснить снижение содержания фосфора в донных отложениях устьев рек Памлико и Потомак с ростом солености [360, 564].

Удаление фосфора в зоне смешения речных и морских вод в результате процессов сорбции и соосаждения наблюдается в устьях многих рек: Раритана, Амазонки, Меконга, Клайда и Памлико [254, 351, 450, 452, 579]. Происходит это, как правило, в период низкой биологической активности и почти всегда в условиях пониженного содержания растворенного минерального фосфора в речных водах (12–62 мкг Р/л). Возможно, эти процессы играют более существенную роль, чем обычно предполагается, но точно определить их значимость трудно из-за наложения других процессов и отсутствия наблюдений с необходимой детальностью.

Поступление фосфора в раствор в результате десорбции с речных взвесей отмечено в устьях рек Олд-Милл-Крик, Ориноко, Амазонки, Заира, Меконга и Янцзы [254, 277, 337–339]. При этом относительное

увеличение содержания фосфатов в воде может достигать сотен процентов (до 300% в устье Меконга [254]), что свидетельствует о значительном изменении соотношения взвешенной и растворенной форм фосфора. Максимальные значения десорбции наблюдаются при солености 15–20‰. В дальнейшем, как правило, происходит консервативное смешение обогащенных растворенным минеральным фосфором вод средней части эстуария с морской водной массой [338]. Кривые смешения при этом имеют выпуклую форму. Хотя относительные величины десорбции минерального фосфора со взвесей велики, абсолютные значения изменения его концентраций в воде колеблются в небольшом диапазоне (5–28 мкг Р/л). Наименьшая интенсивность десорбции отмечена в устье Ориноко [339]. Причиной этого может быть то, что в период исследований десорбция, наблюдавшаяся при солености 0–6‰, нивелировалась биологическим потреблением в интервале солености 6–20‰.

Процессы сорбции и десорбции фосфора в устьях рек обычно пространственно разделены. Первые преобладают в пресноводной части зоны смешения, вторые – в более мористой. Распределение содержания фосфора и железа в донных отложениях устьевых областей подтверждает подобную схему распространения сорбционно-десорбционных процессов. Так, в устье р. Памлико концентрации фосфора и железа в донных отложениях речной части зоны смешения тесно взаимосвязаны ($r = 0.98$), тогда как по мере приближения к морской границе устьевой области эта связь становится менее выраженной ($r = 0.86–0.77$) и тем же концентрациям железа соответствуют меньшие концентрации фосфора, что свидетельствует о выделении последнего из донных отложений [579]. Подобное сочетание сорбции и десорбции в эстуариях называется фосфатным буферным механизмом [62, 301, 443, 506]. Многие авторы пытались установить концентрации растворенного минерального фосфора, при которых между водой и донными отложениями устанавливается равновесие. По данным ряда экспериментов, равновесные концентрации растворенных фосфатов находятся в диапазоне 22–46 мкг Р/л [301, 354, 506]. Убедительных данных натуральных наблюдений, доказывающих существование подобного предела концентраций, до сих пор не имеется, хотя в незагрязненных водах с низким содержанием растворенного минерального фосфора концентрации “десорбированного” фосфора действительно не превышают зафиксированных в опытах значений и составляют 5–22 мкг Р/л [277, 337, 339, 351].

Рассмотренные два крайних варианта поведения фосфора соответствуют доминированию либо биологических, либо физико-химических процессов. Интересны ситуации, когда биологические и химические процессы в соизмеримой степени регулируют содержание фосфора в

водах. Чаще всего это наблюдается в устьях рек со стратифицированными водными массами. При этом зоны влияния биологических и химических процессов могут быть рассредоточены в пространстве или по глубине, как в устьях Йодо и Янцзы [400, 426].

Иногда при близких значениях продукции и деструкции органического вещества влияние биологических процессов на поведение фосфора на графиках смещения явно не выражено (устья Амазонки и Индиги [54, 338]). В этих случаях наблюдается колебание концентраций фосфора в продольном сечении эстуария или его отдельного участка около определенного значения.

Консервативное поведение фосфора. Несмотря на активное участие фосфора в биологических и химических внутриводоемных процессах, установлены случаи его консервативного поведения. Как правило, консервативное поведение фосфора наблюдается в устьях сильнозагрязненных рек: Рейна и Мааса, Шельды, Эльбы, Везера, Эмса, Тибра, Роны, Клайда и Миссисипи [263, 278, 389, 425, 450, 496]. Концентрации растворенного минерального фосфора в них на порядок выше среднего содержания этого элемента для рек мира и достигают 520 мкг Р/л, как, например, в р. Везер [425]. Высокие концентрации фосфора наблюдаются и в прибрежных морских водах (до 280 мкг Р/л на взморье р. Тибр [496]). Консервативное поведение фосфора в устьях указанных рек может быть связано с тем, что абсолютные величины колебаний его концентраций в зоне смешения при столь высоком содержании в речных водах соизмеримы с количеством фосфора, которое участвует во внутриводоемных процессах. Кроме того, необходимо отметить, что многие наблюдения, в которых зафиксировано консервативное поведение фосфора (устья Рейна, Миссисипи, Эмса, Везера [389, 425]), проводились в осенне-зимний период, когда в реках умеренного пояса снижается интенсивность биологических процессов. В устье Роны съемки, проведенные в октябре, феврале и самом начале мая, показали консервативное поведение растворенного минерального фосфора, однако в конце мая распределение фосфатов стало неконсервативным [328]. В устьях Клайда и Тибра консервативное поведение фосфора характерно для всех сезонов года. Видимо, это объясняется высокой долей антропогенного фосфора в речном стоке и пониженной биологической продуктивностью.

Другой случай консервативного поведения фосфора отмечался в весенний период в эстуарии р. Индиги (Баренцево море), не подверженном антропогенному воздействию, где концентрации растворенного минерального фосфора составляли соответственно 2 и 18 мкг Р/л для речной и морской водных масс [54]. Подобные условия типичны для устьев многих небольших рек арктического бассейна, в которых кон-

центрация взвесей весной невелика из-за медленного оттаивания почв на водосборах, а низкая температура воды препятствует развитию фитопланктона, что ограничивает участие фосфора в физико-химических и биологических процессах.

Таким образом, консервативное поведение фосфора в зоне смешения речных и морских вод представляет собой нетипичное явление и встречается в особых условиях, когда биологические и химические процессы в устьях рек подавлены в результате неблагоприятного сочетания природных и антропогенных факторов.

4.3. БАЛАНС ФОСФОРА В ЗОНЕ СМЕШЕНИЯ РЕЧНЫХ И МОРСКИХ ВОД

Анализ кривых смешения свидетельствует о сложном характере динамики потоков фосфора в устьевых областях рек при сочетании консервативного и неконсервативного поведения. В силу этого расчеты величин удаления или поступления фосфора по кривым смешения, построенным для относительно непродолжительных интервалов времени, оказываются недостаточно репрезентативными при балансовых оценках.

Для получения более надежных оценок В.С. Савенко и Е.А. Захарова [206] обобщили результаты балансовых исследований, проводившихся в устьях рек и заливах на протяжении года и более длительных периодов (табл. 4.4). Из представленных данных следует, что в среднем за год происходит удаление значительной части фосфора. Максимальное удаление (80–94%) характерно для общего (суммарного) фосфора, включающего взвешенную фракцию, причем лишь треть этой величины связана с физической седиментацией, тогда как остальная часть выводится в результате биоседиментации [264, 463]. Биологические процессы играют основную роль и в выведении растворенного минерального фосфора (40–80%), благодаря его переводу в состав взвешенного органического вещества, осаждающегося в последствии на дно. Общий растворенный фосфор задерживается в устьях рек в значительно меньших количествах (7–38%). Таким образом, по данным [264, 278, 431, 463, 508, 582], величина задержки растворенных форм минерального и общего фосфора в зоне смешения речных и морских вод составляет в среднем ~60 и 20%.

Таблица 4.4. Балансовые оценки потерь фосфора в устьях рек и заливах

Объект	Форма фосфора	Период наблюдений, годы	Р, мкг Р/л		Баланс Р, %	Предполагаемая причина трансформации	Ссылка
			речная граница	морская граница			
Рижский залив То же Залив Виго	R _{мин}	1989	—	—	-57	Биологическое поглощение	[582]
	R _{общ}	«	—	—	-7	То же	«
	R _{мин}	1986	394	12	-40	Биологическое поглощение и седиментация	[508]
То же Залив Ньюэче-Кайма-Неро Р. Делавэр	R _{общ}	«	—	—	-38	То же	«
	R _{взв} + R _{раств}	1969–1981	93	170	-94	Биологическое поглощение и седиментация	[263]
	R _{мин}	04.1986–07.1988	—	—	-61	Биологическое поглощение	[431]
	«	Зима	—	—	-75	То же	«
	«	Весна	—	—	-135	«	«
«	Лето	—	—	-70	«	«	
«	Осень	—	—	+33	Минерализация органического вещества	«	
«	R _{общ}	04.1986–07.1988	—	—	-23	Биологическое поглощение	«
	«	Зима	—	—	-53	То же	«
	«	Весна	—	—	-56	«	«
	«	Лето	—	—	-37	«	«
	«	Осень	—	—	+52	Минерализация органического вещества	«
Р. Потомак Р. Микава	R _{мин}	1979–1981	—	—	—	Биологическое поглощение	[279]
	R _{взв} + R _{раств}	07.1983	930	—	—	Биологическое поглощение и седиментация	[463]
	R _{раств}						

4.4. МИГРАЦИЯ ФОСФОРА В ЗОНАХ СМЕШЕНИЯ ВОД КИСЛЫХ ВУЛКАНИЧЕСКИХ РЕК И МОРСКОЙ ВОДЫ

К.К. Зеленов [89] подробно описал идущий в прибрежных акваториях Камчатки процесс хемогенного осаждения гидроксидов железа и алюминия в зоне смешения кислых вулканических и морских вод. Натурные наблюдения [84] показали, что при этом происходит интенсивное удаление растворенного фосфора, приводящее к практически полному его исчезновению из водной среды (рис. 4.8). Эксперименты по дифференциальной нейтрализации кислых вулканических вод морской водой, в которых образующиеся твердые фазы удалялись, подтвердили, что иммобилизация растворенного фосфора происходит как на гидроксидах железа, так и на гидроксидах алюминия, хотя роль первых заметно больше (рис. 4.9).

В свете экспериментальных данных, приведенных в предыдущем разделе, можно предположить, что на первых стадиях смешения, когда рН имеет пониженные значения, образуются фосфаты железа и алюминия, которые в дальнейшем переходят в оксигидроксиды, высвобождая фосфор, идущий на образование апатитовых фаз. Эта гипотеза проверялась путем экспериментального моделирования поведения фосфора в зоне смешения кислых вулканических и морских вод [60].

В опытах использовались два модельных раствора, состав которых соответствовал составу вод рек Юрьева (о. Парамушир) и Грязной (о. Итуруп) – типичных представителей кислых источников, распространенных в районах современного вулканизма Курило-Камчатской островной дуги. С каждым модельным раствором были проведены три серии опытов по нейтрализации морской водой: в первой серии модельные растворы содержали только растворенное железо, во второй – только растворенный алюминий, в третьей – как железо, так и алюминий (табл. 4.5). На рис. 4.10 и 4.11 показаны зависимости величины рН и концентраций растворенных железа, алюминия и фосфора от степени разбавления вод кислых источников морской водой. При небольших разбавлениях, когда кислотность смесей снижалась несильно и образования гидроксидов не наблюдалось, распределение железа, алюминия и фосфора соответствовало консервативному типу, т.е. их концентрации уменьшались пропорционально степени разбавления. При достижении определенной величины рН происходило снижение концентраций растворенных форм изучавшихся химических элементов относительно линии консервативного поведения, свидетельствующее об их переходе во взвешенную фазу гидроксидов. Удаление железа отмечалось при рН = 2.75–3.0, алюминия – при рН = 3.75–4.25.

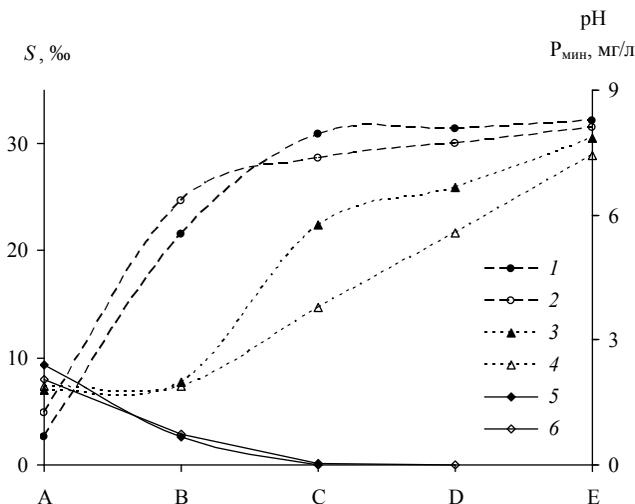


Рис. 4.8. Изменение солёности, величины pH и концентрации растворенного минерального фосфора в поверхностном слое зоны смешения кислых вод р. Юрьева с водами Охотского моря [84]: А – речная водная масса, В–D – водные массы зеленоватого, желтого и голубовато-белого цветов, Е – морская водная масса

1 – солёность (S), 7 августа 1985 г.; 2 – то же, 16 августа 1985 г.; 3 – pH, 7 августа 1985 г.; 4 – то же, 16 августа 1985 г.; 5 – $P_{\text{мин}}$, 7 августа 1985 г.; 6 – то же, 16 августа 1985 г.

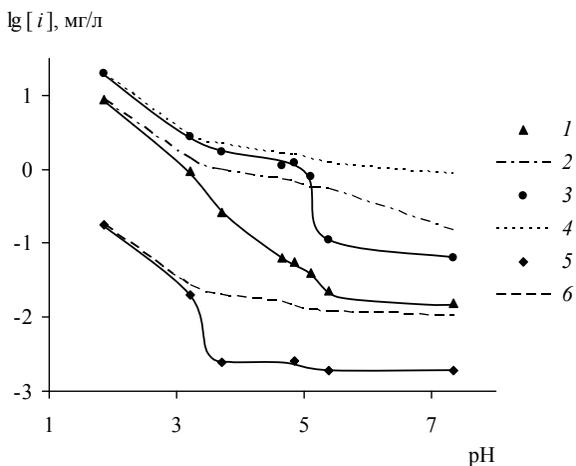


Рис. 4.9. Изменение концентраций железа (1), алюминия (3) и фосфора (5) при нейтрализации кислых вод р. Юрьева морской водой [84]. Пунктиром (2, 4 и 6) обозначены расчетные линии консервативного поведения соответствующих элементов

Таблица 4.5. Состав модельных растворов, имитирующих воды кислых вулканических источников, и морской воды, мМ

Компонент	Река Юрьева			Река Грязная			Морская вода
	Ю-1	Ю-2	Ю-3	Г-1	Г-2	Г-3	
H ⁺	37.4	37.4	37.4	3.9	3.9	3.9	
Na ⁺	0.9	0.9	0.9	2.4	2.4	2.4	468
K ⁺	2.0	2.0	2.0	0.2	0.2	0.2	10.2
Ca ²⁺	4.4	4.4	4.4	13.1	13.1	13.1	10.3
Mg ²⁺	3.6	3.6	3.6	3.8	3.8	3.8	53.3
Cl ⁻	44.1	75.7	90.6	22.6	28.8	48.8	546
SO ₄ ²⁻	13.6	13.6	13.6	19.6	19.6	19.6	28.2
HCO ₃ ⁻	0	0	0	0	0	0	2.4
ΣFe ³⁺	4.94	0	4.95	7.14	0	6.62	0
ΣAl ³⁺	0	15.5	15.5	0	9.20	9.25	0
P _{мин}	0.0106	0.0093	0.0109	0.0116	0.0104	0.0113	0.0034
pH	1.75	1.92	1.92	2.74	2.74	2.67	8.34

Образование гидроксида железа приводит к более интенсивному выведению фосфора. Эта закономерность отчетливо проявляется при сравнении отношений P/Fe и P/Al в осадках гидроксидов при разных значениях pH растворов (рис. 4.12). Интересно, что в интервале pH = 4–7 данные отношения невелики, хотя в этой области происходит осаждение основной массы гидроксидов железа и алюминия. При увеличении pH с 7 до 8 отношения P/Fe и P/Al в осажденных гидроксидах резко возрастают: до 0.15 в гидроксиде железа и до 0.02 в гидроксиде алюминия.

Такая картина обусловлена, очевидно, значительным избытком растворенных форм железа и алюминия относительно фосфора на начальных стадиях смешения. В области больших разбавлений, когда валовые концентрации фосфора становятся сравнимыми с валовым содержанием железа и алюминия, наблюдаются более высокие коэффициенты накопления. Как видно из рис. 4.12, даже при pH = 8 (разбавление 1 : 500) предельное насыщение фаз гидроксидов по фосфору не достигается. Это означает, что образующаяся в приустьевых зонах кислых источников взвесь гидроксидов железа и алюминия при дальнейшем проникновении в открытое море не утрачивает способности извлекать из морской воды растворенный фосфор.

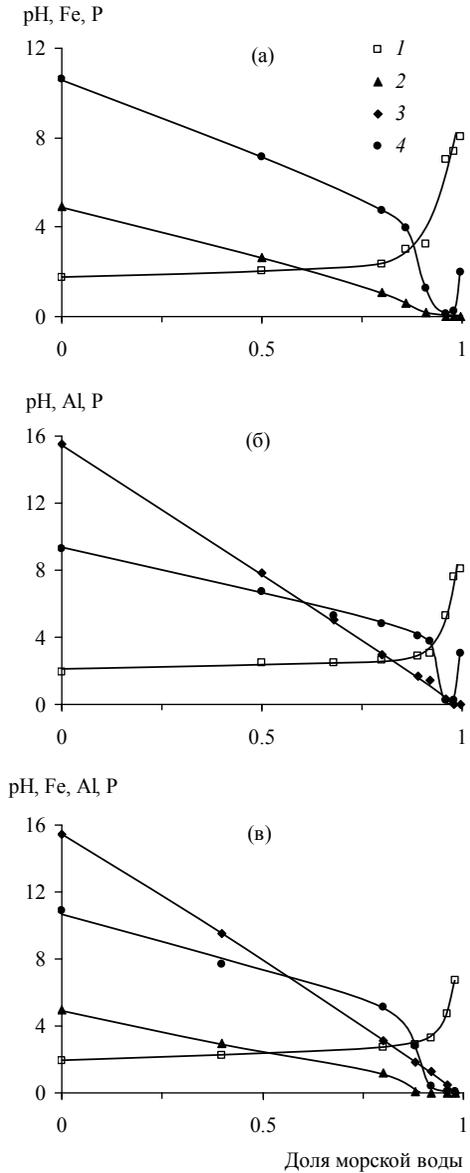


Рис. 4.10. Изменение величины pH и концентраций железа, алюминия и фосфора при смешении вод р. Юрьева, содержащих железо (а), алюминий (б), железо и алюминий (в), с морской водой [60]

1 – pH; 2 – Fe, mM; 3 – Al, mM; 4 – P, мкМ

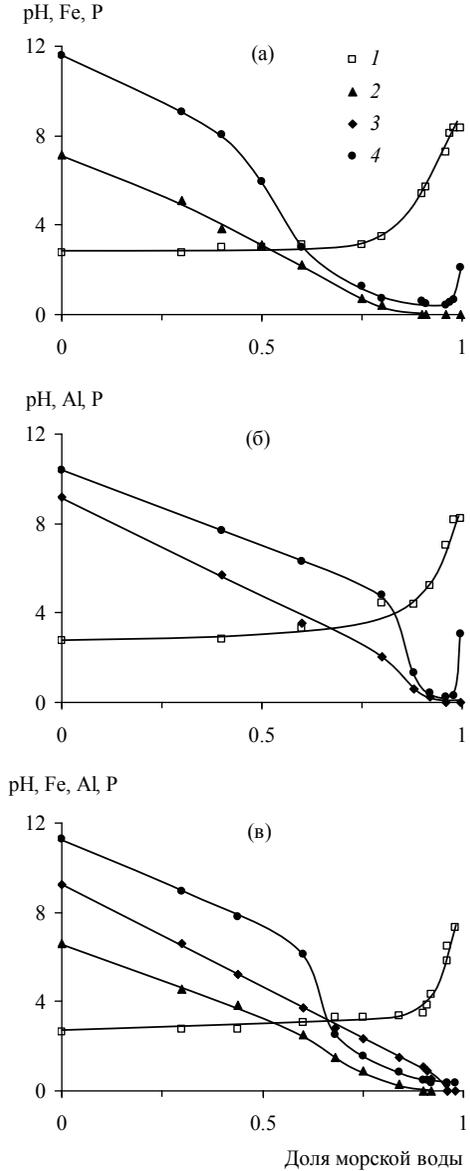


Рис. 4.11. Изменение величины pH и концентраций железа, алюминия и фосфора при смешении вод р. Грязной, содержащих железо (а), алюминий (б), железо и алюминий (в), с морской водой [60]

1 – pH; 2 – Fe, мМ; 3 – Al, мМ; 4 – P, мкМ

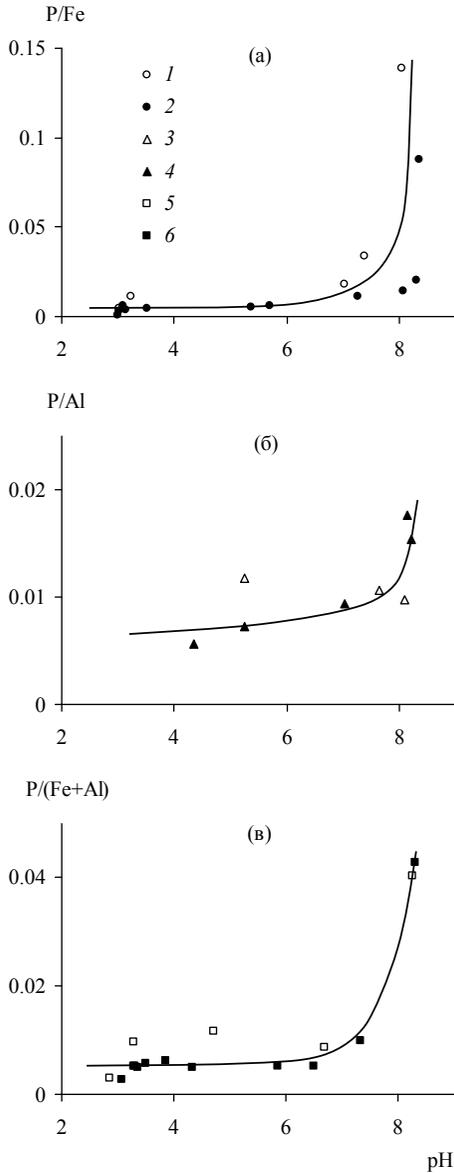


Рис. 4.12. Зависимость атомных отношений P/Fe (а), P/Al (б) и P/(Fe+Al) (в) в осадках гидроксидов от величины pH смеси кислых вулканических вод с морской водой [60]

Воды рек Юрьева и Грязной: 1, 2 – содержащие железо; 3, 4 – содержащие алюминий; 5, 6 – содержащие железо и алюминий

В хемогенных гидроксидах железа и алюминия фосфор, по-видимому, присутствует в сорбированном состоянии, не образуя собственных минералов. В ходе процессов, происходящих в водной толще и донных отложениях океана, находящийся в составе гидроксидов железа и алюминия фосфор может переходить в растворенное состояние, но отсутствие сорбционного насыщения указывает на то, что для этого необходимы существенные изменения физико-химического состояния среды, приводящие к значительному снижению кислотности, растворению гидроксидов и т.п.

Глава 5

ПОТОКИ ФОСФОРА В ОКЕАНЕ

Поступление растворенных и взвешенных веществ с материков в Мировой океан компенсируется удалением из него веществ в составе донных отложений и морских аэрозолей, благодаря чему на протяжении многих миллионов лет геологической истории океан находится в состоянии динамического равновесия. Следствием этого является постоянство солевого состава морской воды. Осадкообразование представляет собой основную расходную статью геохимического баланса фосфора в океане. В формировании седиментационных потоков фосфора, с одной стороны, участвуют поступающие с суши взвешенные и влекомые наносы, продукты абразии берегов и другие виды терригенного материала. С другой стороны, важную роль в геохимическом балансе фосфора играют его растворенные формы, которые, вовлекаясь в разнообразные биотические и абиотические процессы, входят в состав автохтонного органического и неорганического взвешенного вещества, также принимающего участие в образовании донных отложений.

В донных отложениях фосфор выводится из океана только частично, поскольку значительная его часть в ходе диагенеза переходит в растворенное состояние. Концентрация растворенного фосфора в поровых растворах, как правило, превышает его содержание в придонной воде, причем часто это превышение достигает десятков и сотен раз. Благодаря этому возникает диффузионный поток растворенного фосфора из осадков в водную толщу.

В последние годы получены веские доказательства того, что подводный вулканизм является одним из основных факторов формирования химического состава морской воды и донных отложений. Имеются также основания считать, что не меньшее значение имеют низкотемпературные процессы гальмиролиза – подводного выветривания коренных пород океанского дна.

Совокупное действие всех указанных процессов контролирует пространственно-временные особенности распределения и потоки фосфора в океане. Кроме того, фосфор относится к технофильным элементам, а поскольку в течение последнего столетия резко возросло антропогенное воздействие на окружающую среду, в том числе на океан, это обстоятельство также следует иметь в виду при рассмотрении океанской геохимии фосфора.

5.1. ФОСФОР В ВОДНОЙ ТОЛЩЕ МИРОВОГО ОКЕАНА

В водах морей и океанов фосфор присутствует как в растворенном состоянии, так и в составе взвешенных веществ, в том числе живых организмов. Исключая поверхностные воды эвфотического слоя, в океане количественно преобладает растворенный минеральный фосфор.

Основная масса растворенного минерального фосфора в водах Мирового океана представлена ортофосфатами, среди которых преобладают мономерные формы (>99%) [188]. По экспериментальным данным [266], подтвержденным впоследствии [331], основными формами нахождения растворенного фосфора в морской воде являются MgHPO_4^0 , HPO_4^{2-} , NaHPO_4^- , CaPO_4^- и CaHPO_4^0 , на долю которых приходится свыше 97% (табл. 5.1). В этих работах измерения проводились в бескарбонатной среде, что исключало возможность образования карбонатно-фосфатно-кальциевых комплексов, существование которых предполагалось И.Гринвалдом [373] и другими авторами [58, 178]. Если прочные карбонатно-фосфатно-кальциевые комплексы действительно существуют, они должны составлять свыше 95% растворенного минерального фосфора морской воды (табл. 5.1), однако имеются серьезные аргументы против этой гипотезы. Дело в том, что предположение о существовании прочных карбонатно-фосфатно-кальциевых комплексов было использовано И.Гринвалдом для объяснения аномально высокого содержания фосфатов в карбонатных растворах, находящихся в равновесии с апатитовыми фазами. Вместе с тем аналогичный эффект должен проявляться при растворении твердых растворов фторкарбонатапатита и гидроксилкарбонатапатита, являющихся стабильными фазами в присутствии растворенных карбонатов [171]. Последнее объяснение также опирается на экспериментальные данные по растворимости апатитовых фаз, но не содержит гипотетических предположений и представляется более вероятным.

Среднее содержание растворенного фосфора в морской воде сравнимо с его содержанием в поверхностных водах суши и составляет, по разным оценкам, 60–70 мкг Р/л [147, 294, 297, 440]. На долю взвешенных форм в среднем приходится менее 1% общего содержания фосфора в океане, однако благодаря концентрированию в живых организмах и органическом детрите взвешенный фосфор в периоды максимальной интенсивности продукционных процессов может быть преобладающим компонентом в поверхностных водах. Общее количество растворенного фосфора в Мировом океане составляет ~100 млрд. т.

Поверхностные воды океана в районах их опускания характеризуются низким содержанием фосфора. В противоположность этому высокие концентрации фосфатов (до 80–100 мкг Р/л) приурочены к районам

подъема глубинных вод (апвеллингам), расположенным вдоль побережий Перу, Калифорнии, северо-западного и юго-западного побережий Африки и вокруг Антарктиды [70, 437]. Максимальные концентрации фосфора (до 140 мкг Р/л), существенно превышающие его содержание в глубинных водах, зафиксированы в зоне Перуанского апвеллинга [210]. В.В. Сапожников [209] связал этот факт с действием “биофильтрационного” концентрирования: подъем богатых фосфором глубинных вод обеспечивает высокий уровень биологической продуктивности и обусловленный им интенсивный седиментационный поток органического детрита, частичное разложение которого приводит к поступлению в поднимающиеся воды дополнительных количеств растворенного фосфора и, следовательно, дополнительному увеличению продукции органического вещества. Многократное повторение данного цикла способно привести к концентрированию растворенного фосфора до уровня, превышающего исходное содержание в глубинных водах.

Таблица 5.1. Формы растворенного минерального фосфора в морской воде при 25°C, %

Компонент	[178]	[266]
$H_2PO_4^-$	0.05	0.9
$NaH_2PO_4^0$	–	0.1
$MgH_2PO_4^+$	–	0.1
$CaH_2PO_4^+$	–	0.01
HPO_4^{2-}	1.36	28.7
$NaHPO_4^-$	0.73	15.0
$MgHPO_4^0$	1.91	41.4
$CaHPO_4^0$	0.22	4.7
PO_4^{3-}	$(4.74 \cdot 10^{-4})$	0.01
$NaPO_4^{2-}$	–	0.01
$MgPO_4^-$	0.08	1.5
$CaPO_4^-$	0.42	7.6
$Ca_2HPO_4CO_3^0$	59.89	Не учитывался
$Ca_2PO_4CO_3^-$	35.34	«
Сумма	100.00	100.0

Для растворенного фосфора, так же как для растворенных форм других биогенных элементов, характерна сезонная изменчивость содержания в поверхностном эвфотическом слое, связанная с цикличностью продукционно-деструкционных процессов (рис. 5.1). Низкие концентрации, достигающие “аналитического нуля”, наблюдаются в вегетационный период, когда растворенный фосфор, с одной стороны, входит в состав новообразованной биомассы, а с другой – удаляется из эвфотического слоя вместе с погружающимся биогенным детритом. В периоды, неблагоприятные для роста организмов, содержание растворенного фосфора возрастает за счет вертикального водообмена с нижележащими слоями водной толщи.

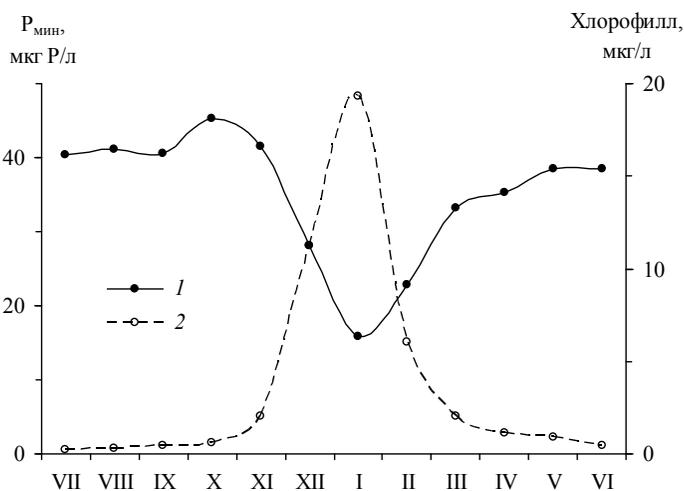


Рис. 5.1. Внутригодовая изменчивость содержания растворенного минерального фосфора (1) и хлорофилла (2) в поверхностных водах около Южных Оркнейских островов, Антарктика [313]

Аденозинтрифосфат (АТФ) является индикатором интенсивности метаболизма организмов. Имеются указания на высокое содержание АТФ в придонных водах, иногда превышающее таковое в эвфотическом слое, причем максимальные концентрации установлены вблизи разломов в рифтовых зонах океана [4].

Характерная черта вертикального распределения фосфора в Мировом океане – увеличение содержания с глубиной [29, 43, 93, 297, 511], причем данная тенденция менее выражена для общего фосфора при использовании аналитических методов, предусматривающих предва-

рительное сжигание органических форм [472]. В слое кислородного минимума, расположенном в разных районах на глубинах от 250 до 2000 м, но чаще всего в интервале 800–1000 м, наблюдаются максимальные концентрации растворенного фосфора, связанные с окислением погружающегося органического детрита. Ниже слоя кислородного минимума содержание растворенного фосфора немного снижается и на больших глубинах остается практически неизменным. Глубинные воды Тихого и Индийского океанов богаче фосфором по сравнению с Атлантическим океаном (рис. 5.2). Сходная картина вертикального распределения растворенного фосфора наблюдается в морях с нормальным кислородным режимом, хотя абсолютные концентрации фосфатов в некоторых случаях могут быть значительно ниже. Например, в Средиземном море, в которое через Гибралтарский пролив поступают обедненные фосфором поверхностные воды Атлантического океана, а выносятся богатые фосфором глубинные морские воды, содержание фосфатов в 6–7 раз ниже средней концентрации для океанов. В условиях аноксии и сероводородного заражения происходит накопление фосфора в водной среде: в Черном море, например, концентрация фосфатов с глубиной монотонно увеличивается до 200–250 мкг Р/л (рис. 5.2).

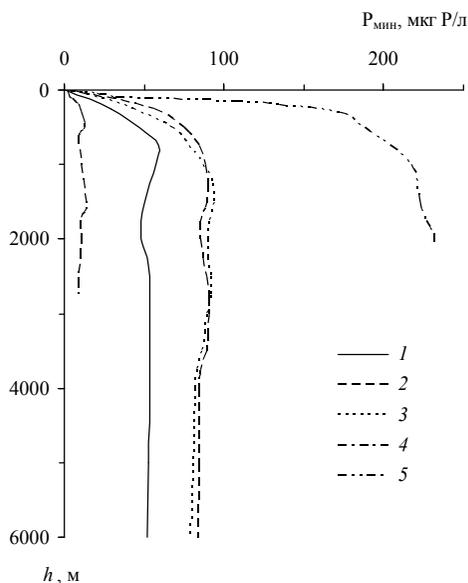


Рис. 5.2. Вертикальное распределение растворенного минерального фосфора в водной толще океанов и морей

1 — Атлантический океан, 2 — Индийский океан, 3 — Тихий океан [552]; 4 — Средиземное море [70], 5 — Черное море [217]

Таблица 5.2. Средние концентрации, запасы и годовой обмен фосфора между океанами [36]

Океан	Концентрация, мкг Р/л	Запас, млрд. т Р	Обмен, млрд. т Р/год		
			приход	расход	разность
Северный Ледовитый	30	0.5	0.013	0.011	+0.002
Атлантический	60	20.0	0.484	0.408	+0.076
Индийский	70	20.4	0.437	0.485	-0.048
Тихий	80	57.9	0.411	0.440	-0.029
Мировой	70	98.8			

Различие средних концентраций фосфора в водах океанов приводит к тому, что в результате водообмена между ними происходит перераспределение запасов фосфора. При этом Атлантический и Северный Ледовитый океаны получают больше фосфора, а Индийский и Тихий океаны – меньше, чем отдают (табл. 5.2).

Содержание растворенного органического фосфора в поверхностных водах Мирового океана максимально и изменяется от <1 до 40 мкг Р/л. Даже в высокопродуктивных районах океана его доля, как правило, составляет не более 10% суммы растворенного фосфора [152], исключая самые верхние горизонты, где в периоды вегетации практически весь растворенный минеральный фосфор расходуется на образование органического вещества фитопланктона (рис. 5.3). По данным [211], наиболее высокие концентрации органического фосфора и растворенного кислорода наблюдаются в эвфотическом слое в дневное время суток, когда продукция органического вещества достигает максимальных значений. С глубиной соотношение интенсивности продукционно-деструкционных процессов смещается в сторону последних, что сопровождается снижением содержания органического фосфора в результате окисления нестойкой фракции органического вещества фитопланктона. Эффективная глубина завершения окисления фосфорсодержащих органических соединений фитопланктона в тропической и субтропической частях Индийского океана находится, по расчетам М.П. Максимовой [118], ниже фотического слоя соответственно на 1–20 и 15–30 м.

Естественными производителями органического фосфора, а также конденсированных фосфатов являются живые организмы, в клетках которых эти соединения содержатся наряду с ортофосфатами. К.Миято и Ф.Хиттори [473] выделили из клеток фитопланктона Токийской бухты 8 фракций органического и минерального фосфора, среди которых преобладали ортофосфаты (33–45%) и нуклеиновые кислоты (29–46%) (табл. 5.3).

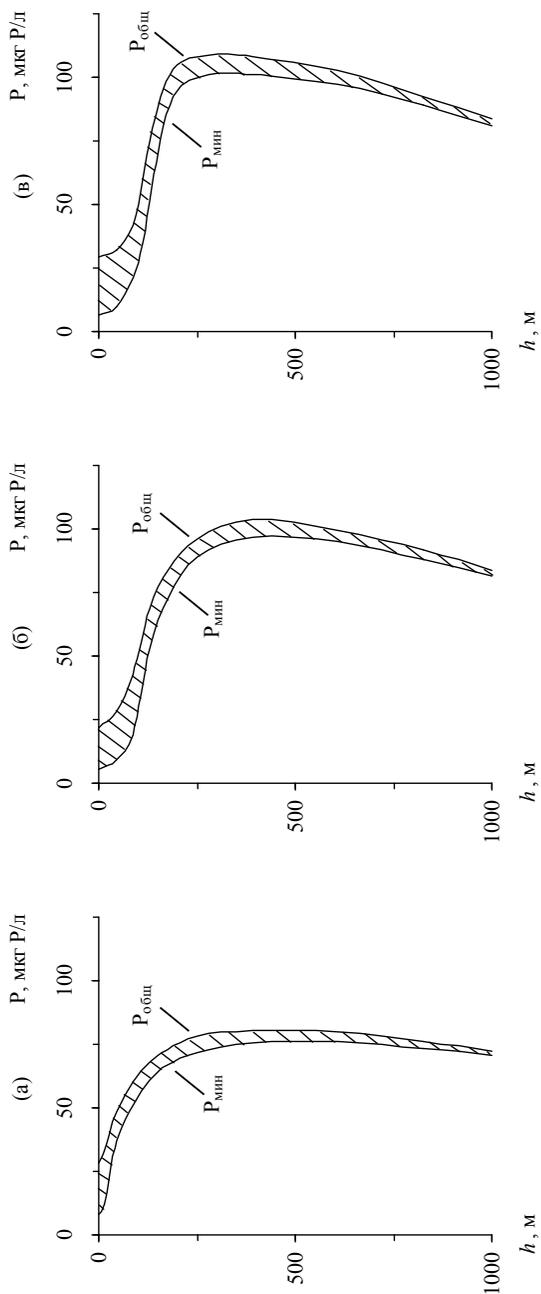


Рис. 5.3. Вертикальное распределение растворенного органического фосфора (загрехованные участки) в высокопродуктивных районах Атлантического (а), Индийского (б) и Тихого (в) океанов [93]

Таблица 5.3. Формы фосфора в клетках фитопланктона [473]

Фосфорсодержащая фракция	Содержание, % от общего фосфора	
	среднее	диапазон
Нуклеотиды	2.5	0.2–6.3
Сахара	3.5	0.6–6.8
Кислоторастворимые полифосфаты	2.1	0.7–4.2
Ортофосфаты	40.2	33.3–45.1
Липиды	7.7	5.6–11.6
Нуклеиновые кислоты	37.0	29.2–46.0
Кислотонерастворимые полифосфаты	2.4	0.0–7.5
Остаточный фосфор	4.6	2.0–8.6
Сумма	100.0	

Присутствующие в морской воде взвешенные вещества имеют частично аллохтонное, а частично автохтонное происхождение. В первом случае это терригенный и вулканогенный материал; во втором – биогенные и хемогенные взвеси, образующиеся из растворенных веществ морской воды. Содержание химических элементов в океанской взвеси определяется составом и относительным вкладом различных генетических фракций. При использовании алюминия в качестве индикатора терригенного материала можно рассчитать вклад терригенных источников для различных химических элементов [193]. Согласно этим расчетам, доля терригенного фосфора в океанской взвеси составляет 3%, что по порядку величины согласуется с прямыми оценками поступления терригенного материала и генерации автохтонной биогенной взвеси. Продукция органического вещества в океане составляет 130–230 млрд. т/год (60–100 млрд. т/год в пересчете на органический углерод [44, 152]). При величине поступления в океан терригенного материала в составе речных взвесей и аэрозолей ~16 млрд. т/год [74, 183] продукция автохтонной биогенной взвеси оказывается в 8–14 раз выше. С учетом задержки терригенного материала в устьевых областях рек это превышение должно быть увеличено до 80–140 раз, что соответствует доле терригенного материала в океанской взвеси 0.7–1.3%.

Содержание фосфора в морских организмах изменяется в пределах одного порядка величин; атомное отношение C/P различается заметно меньше – в 3 раза (табл. 5.4). Примерно такие же различия (3–6 раз) характерны для фактора концентрирования F :

$$F_p = \frac{x_p}{[P]}, \quad (5.1)$$

где x_p и $[P]$ соответствуют концентрациям фосфора в организмах, мкг P/г сухого вещества, и морской воде, мкг P/мл (табл. 5.5).

Таблица 5.4. Содержание фосфора, углерода и величины атомного отношения С/Р в гидробионтах Саргассова моря [274]

Организмы	Содержание, вес. % на сухое вещество		Атомное отношение С/Р
	Р	С	
Копеподы	0.79	41.6	136
Эуфаузиды и мизиды	1.48	40.7	71
Другие ракообразные	1.26	36.9	76
Хаетонаты	0.63	28.3	116
Рыбы	1.40	37.9	70
Полихеты	0.99	29.9	78
Сифонофоры	0.14	10.9	201
Гидромедузы	0.17	7.2	109
Птероподы	0.30	22.7	196

Таблица 5.5. Величины фактора концентрирования фосфора морскими организмами

Организмы	[448]	[362]	[293]
Фитопланктон	34000	5000	–
Зоопланктон	13000	10000	–
Тотальный планктон	–	–	15000
Бентосные водоросли	10000	–	–
Бурые водоросли	–	–	10000
Ракообразные*	24000	–	–
Моллюски*	6000	–	–
Рыбы*	33000	–	–

* Мягкие ткани.

Отдельные части некоторых морских организмов сильно обогащены фосфором. Например, в чешуе и костях рыб содержание фосфора достигает 6–16%; в трубках полихет, панцирях стоматопод и амфипод – 9–10% [13]. В целом для фито- и зоопланктона, составляющих основную часть биомассы океана, среднее содержание фосфора и величина атомного отношения С/Р оцениваются соответственно в 0.9–1.0% и 103±13 (табл. 5.6).

Средняя для тотального планктона величина атомного отношения С : N : Р составляет 106 : 16 : 1 [516]. В соответствии с этим реакция окисления органического вещества обычно записывается в виде



По оценке [334], атомное отношение С/Р в океанской взвеси несколько выше отношения Редфилда и в среднем равно 130±8.

Таблица 5.6. Содержание фосфора, углерода и величины атомного отношения C/P в океанском планктоне [182]

Тип планктона	Содержание, вес. % на сухое вещество		Атомное отношение C/P
	P	C	
Фитопланктон	1.0	35	90
Зоопланктон	1.0	40	103
Тотальный планктон	0.9	40	115

Из (5.2) следует, что при окислении органического вещества молекулярным кислородом происходит образование растворенных нитратов и фосфатов в атомном соотношении 16 : 1, и наоборот, при синтезе органического вещества нитраты и фосфаты изымаются из раствора в тех же пропорциях. В водной толще всех океанов между концентрациями растворенных нитратов и фосфатов существует линейная зависимость [43, 243, 552] с угловым коэффициентом $k = 15.5 \pm 3.5$, близким к теоретическому значению [312]. Вместе с тем величина отношения потребления O_2 и высвобождения фосфатов при окислении органического вещества, по данным [296], превышает отношение Редфилда (138) и составляет 175 ± 6 , мало изменяясь в разных районах океана. Объяснением данного расхождения могут быть как участие в окислении обедненного фосфором растворенного органического вещества, так и многостадийность деструкционных процессов, в ходе которых меняется стехиометрия реакций.

Состав взвешенных веществ морей и океанов близок к составу планктона [16, 182], нерастворимые продукты разложения которого образуют их основную массу. На долю взвешенных форм приходится не более 5% суммарного содержания фосфора, причем в результате ультрафильтрации из морской воды удаляется 3% “растворенного реактивного фосфора” и 70% органического фосфора [393]. Самые высокие концентрации взвешенного фосфора приурочены к районам апвеллингов с наибольшей биологической продуктивностью, где образование биогенного детрита происходит с максимальной интенсивностью. Среднее содержание фосфора в поверхностной океанской взвеси составляет 2500 мкг P/г, что в 3–4 раза ниже содержания фосфора в планктоне [182], но в 2.5 раза выше содержания в речных взвесах [200].

Преимущественно биогенный состав океанской взвеси проявляется в сезонной изменчивости отношения C/P, минимальные значения которого приходится на периоды цветения фитопланктона, когда фосфор наиболее интенсивно извлекается из раствора и входит в состав живого вещества (табл. 5.7).

Таблица 5.7. Сезонная изменчивость атомного отношения С/Р во взвеси Балтийского моря около юго-западного побережья Финляндии [382]

Объект	Глубина, м	Атомное отношение С/Р			
		ранняя весна	весеннее цветение	после цветения	лето
Водная взвесь	0–15	147	79	190	214
То же	15–40	288	118	296	458
Седиментационный поток*	20–30	76	113	162	117

* Материал из седиментационных ловушек.

Органическое вещество, являющееся одним из основных компонентов океанской взвеси, в водной толще и донных отложениях неустойчиво и относительно быстро разлагается при активном участии организмов-консументов и, особенно, редуцентов (микроорганизмов). Вследствие этого концентрация органического углерода с глубиной убывает. Входящий в состав органического вещества фосфор также частично теряется по мере погружения биогенного детрита (табл. 5.8).

Таблица 5.8. Содержание фосфора и величины атомного отношения С/Р в океанской взвеси на разных глубинах

Глубина, м	Саргассово море [536]		Северо-Западная Атлантика [113]		Северо-Восточная Атлантика [319]	
	Р, %	С/Р	Р, %	С/Р	Р, %	С/Р
0–20	0.23	316	0.35	121	1.6**	56**
100–500	0.23	260	–	–	0.6***	111***
500–1000	0.13	348	0.06	206		
1000–3000	0.15	326	0.03	297		
>3000	0.095	211	0.06*	52*		

* 10 м от дна; ** 0–150 м; *** 150–4000 м.

Обычно считается, что при разложении отмершего планктона высвобождение фосфора происходит быстрее по сравнению с углеродом [218, 533], поэтому отношение С/Р в биогенном детрите и океанской взвеси должно увеличиваться с глубиной. Однако данная тенденция выражена нечетко как для взвеси в целом, так и для ее отдельных гранулометрических фракций (табл. 5.9). Причиной этого, по-видимому, является присутствие на частицах биогенной взвеси микроорганизмов, которые используют органическое вещество в качестве пищи и допол-

нительно извлекают из водной среды фосфор, поскольку содержат его в больших количествах, чем планктон и исходный органический детрит. Таким образом, величина отношения С/Р в океанской взвеси является результирующей двух факторов: опережающего высвобождения фосфора в ходе деструкции органического вещества и концентрирования фосфатов из морской воды в биомассе микроорганизмов, прикрепленных к частицам взвеси. Результирующая этих противоположно направленных процессов изменяется как во времени, так и по глубине, что приводит к значительным колебаниям отношений С/Р. Лишь для больших массивов данных наблюдений удается получить статистически значимые различия в составе поверхностной и глубинной океанской взвеси [152]:

	С/Р (атомное)
Взвесь эвфотического слоя	63 (37–200)
Глубоководная взвесь (>500–1000 м)	162 (74–910)

Таблица 5.9. Величины атомного отношения С/Р в отдельных гранулометрических фракциях океанской взвеси на разных глубинах

Панамский бассейн [284]			Экваториальная Атлантика [285]			
глубина, м	>53 мкм	1–53 мкм	глубина, м	>53 мкм	1–53 мкм	<1 мкм
15	366	218	32	204	174	150
40	120	189	50	158	149	139
60	216	179	113	277	239	192
100	321	169	118	358	254	263
200	347	202	294	432	266	136
350	642	238	388	218	236	167
500	589	263				
725	833	238				
900	800	258				
1100	406	274				
1300	1520	259				
1500	707	249				

Для северо-западной части Тихого океана отношение С/Р по сглаженной кривой резко увеличивается в верхнем 500-метровом слое и значительно медленнее – в нижележащей водной толще [458]:

Глубина, м	100	500	1000	1500	2000	3000	4000	5000
С/Р (атомное)	114	141	154	162	168	177	184	190

Увеличение отношения С/Р во взвешенном веществе с глубиной подтверждается также расчетами [575], где для описания седиментацион-

ных потоков органического и неорганического углерода, азота, фосфора и кремния использовалась боксовая модель стационарного состояния Мирового океана. Авторы пришли к выводу, что наилучшее согласование с результатами натуральных наблюдений, проводившихся по программе GEOSECS, отмечается при величинах отношения C/P, равных соответственно 126, 125 и 144 на глубинах 100, 1000 и 3500 м.

5.2. СЕДИМЕНТАЦИОННЫЕ ПОТОКИ ФОСФОРА

В зависимости от размеров частицы взвеси погружаются с неодинаковой скоростью, и различный состав разных гранулометрических фракций также приводит к отсутствию идентичности в химическом составе выделяемых из водной толщи взвесей, с одной стороны, и седиментационных потоков – с другой.

Представление о реальном химическом составе и трансформации осадочного материала, поступающего на дно океанов и морей, дают наблюдения с использованием седиментационных ловушек. Данные, приведенные в табл. 5.10, свидетельствуют о наличии тенденции снижения интенсивности седиментационных потоков фосфора и углерода с глубиной (рис. 5.4) при отсутствии явных изменений величин отношения C/P (рис. 5.5).

Помимо органического вещества, в формировании седиментационных потоков фосфора принимают участие и другие основные компоненты биогенной взвеси: SiO_2 и CaCO_3 . Наибольший интерес представляет взаимодействие с морской водой седиментационных потоков карбонатного материала, которое может приводить к изменению концентрации фосфатов по всей глубине: ниже слоя лизоклина – в результате растворения карбонатов, а в вышележащих слоях – при смещении сорбционно-десорбционных равновесий вследствие неоднородности вертикального распределения растворенных фосфатов и физико-химических свойств водной среды.

В карбонате кальция фосфор присутствует как в виде структурной примеси в кристаллической решетке, так и в сорбированном состоянии на поверхности частиц твердой фазы. Образование карбоната кальция происходит в эвфотическом слое в условиях пересыщения морской воды, обусловленного превышением продукции органического вещества над его деструкцией и, следовательно, в среде с низким содержанием фосфатов. Поэтому в исходном карбонатном материале содержание как структурного, так и сорбированного фосфора относительно невелико, и его накопление осуществляется в результате сорбции из нижележащих слоев водной толщи с более высокими концентрациями фосфатов.

Таблица 5.10. Интенсивность седиментационных потоков фосфора и органического углерода в океанах и морях

Район наблюдений	Глубина, м	Седиментационный поток, мг/(м ² сут)		Содержание, вес. %		Атомное отношение С/Р	Ссылка
		Р	С _{орг.}	Р	С _{орг.}		
1	2	3	4	5	6	7	8
Северная Атлантика	976	0.081	2.44	0.415	12.4	78	[395]
	3964	0.022	0.88	0.110	4.8	104	
Залив Аархаз, Дания	8-12	4.3-5.4	-	0.16-0.25	-	-	[406]
	389	0.096	6.76	0.140	9.7	182	[395]
Тропическая Атлантика	988	0.037	3.95	0.077	8.0	274	
	3755	0.025	1.73	0.053	3.7	180	
Юго-Восточная Атлантика, устье Конго	5068	0.022	1.72	0.047	3.6	202	
	200	0.115	6.14	0.099	5.28	138	[114]
Там же, Бенгальский апвел- линг	1005	0.124	3.32	0.249	6.68	69	
	4055	0.011	1.51	0.036	4.89	354	
Северная Балтика	140	0.411	36.0	0.109	9.54	226	«
	220	0.708	138.9	0.164	32.16	506	[435]
То же	30	5.54	303	-	-	141	
	150	9.96	476	-	-	123	
«	5	-	-	-	-	114	[427]
	15	-	-	-	-	112	
«	20	-	-	-	-	93	
	30	-	-	-	-	92	
«	38	-	-	-	-	78	
	10-30	-	-	-	-	120	[382]

Таблица 5.10 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8
Юго-западная часть Средиземного моря	200	0.306	19.17	0.17	11.65	161	[461]
	2000	0.106	4.30	0.087	3.67	104	
Черное море	1030	—	—	0.13	23.6	468	[225]
Тихий океан, северная часть	75	0.434	68.4	—	—	410	[423]
	575	0.081	14.4	—	—	460	
	1050	0.034	12.0	—	—	960	
Там же, Гавайи	2778	0.009	1.09	0.053	6.4	303	[395]
	4280	0.009	0.88	0.051	5.3	243	
Там же, Панамский бассейн	667	0.102	12.58	0.220	11.0	318	«
	1268	0.102	8.95	0.166	8.6	226	
	2869	0.112	9.06	0.140	6.9	210	
	3769	0.112	11.38	0.162	5.2	263	
	3791	0.127	10.50	0.126	5.9	213	
Побережье Калифорнии, при апвеллинге	50	4.96	432.0	—	—	190	[423]
	250	4.03	252.0	—	—	160	
	700	1.64	115.2	—	—	180	
Там же, без апвеллинга	50	0.90	91.2	—	—	260	«
	250	0.40	51.6	—	—	330	
	700	0.34	49.2	—	—	370	
Бухта Осака, Япония	2	18.1	623.7	0.22	7.70	89	[474]
	5	4.92	236.6	0.15	7.03	130	
	10	7.11	290.5	0.11	4.57	134	
	15	5.04	294.3	0.06	3.27	231	
	30	12.98	2082.7	0.02	3.37	414	

Таблица 5.10 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8
Токийская бухта, Япония	10	12.9	630	0.39	20.0	132	[488]
	17	17.1	903	0.18	9.5	136	
То же	9	3.6	223	0.29	18.0	186	«
	22	24.2	949	0.13	5.1	101	
Залив Функа, Япония	1	32.4	-	1.05	-	-	[487]
	40	12.4	-	0.71	-	-	
	80	21.1	-	0.38	-	-	
Антарктический океан	1460	-	-	0.122	-	-	[563]
	3760	-	-	0.101	-	-	
Там же, пролив Бренсфилд	100	-	-	0.074	5.09	184	[288]
	260	-	-	0.051	3.40	172	
	680	-	-	0.069	2.80	105	
То же	170	-	-	0.067	2.56	116	«
	680	-	-	0.049	2.40	127	
	1480	-	-	0.102	1.70	43	
«	120	-	-	0.095	2.14	63	«

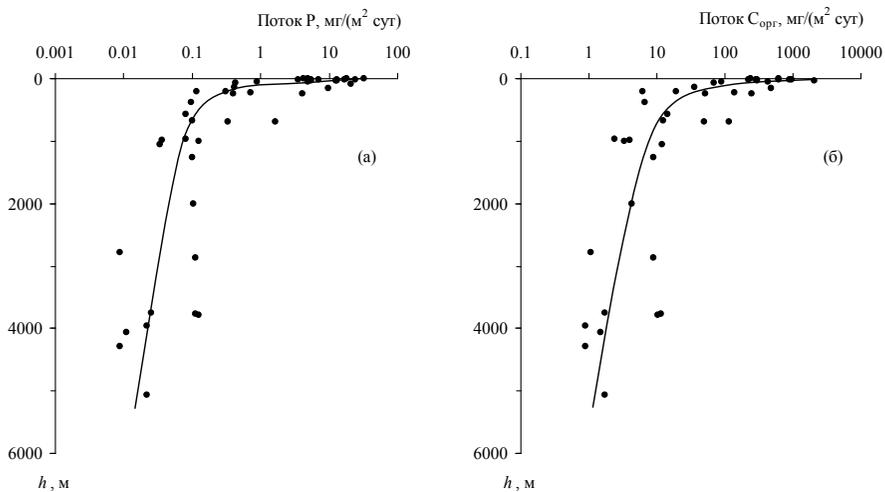


Рис. 5.4. Зависимость интенсивности седиментационных потоков фосфора (а) и органического углерода (б) в океанах и морях от глубины

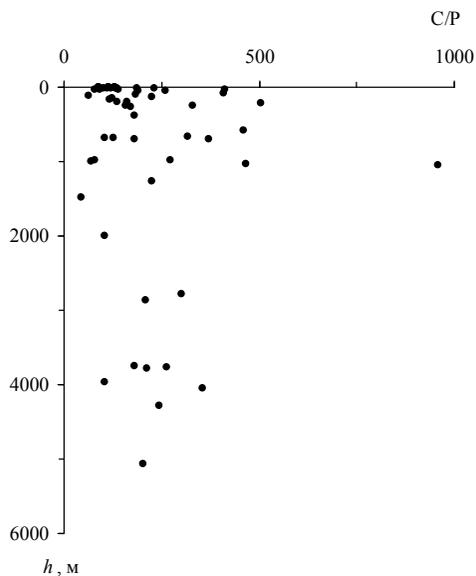


Рис. 5.5. Зависимость величины атомного отношения C/P в седиментационных потоках осадочного материала от глубины

Механизм сорбции фосфора на карбонате кальция изучен недостаточно полно. Некоторые авторы считают, что в процессе сорбции происходит образование поверхностных карбонатно-фосфатно-кальциевых комплексов [268]; по данным других работ сорбционное равновесие удовлетворительно описывается на основе модели суперпозиции сорбции двух основных форм растворенного фосфора – HPO_4^{2-} и PO_4^{3-} [399]. Высокие концентрации сульфатов, хлоридов, щелочных и щелочноземельных элементов в морской воде могут оказывать существенное влияние на сорбционные процессы. Поэтому использование данных, полученных для разбавленных растворов, применительно к морской воде нельзя считать вполне корректным приемом.

Эксперименты [164] по определению параметров сорбции фосфора на кальците и арагоните из морской воды позволили прийти к более определенным выводам без использования каких-либо дополнительных допущений. В проведенных экспериментах установлена устойчивая связь между величиной pH морской воды и массой навески CaCO_3 вне зависимости от концентрации растворенных фосфатов (рис. 5.6), которая описывается единым уравнением для кальцита и арагонита:

$$\text{pH} = 7.89 - 0.0193 m_{\text{CaCO}_3}, \quad r = -0.91, \quad (5.3)$$

где m_{CaCO_3} – масса навески CaCO_3 , г/л. С учетом (5.3) удельная сорбция фосфатов на карбонате кальция (Γ , моль P/г CaCO_3) является функцией двух переменных – равновесной концентрации фосфатов ($P_{\text{равн}}$, M) и величины pH (рис. 5.7):

$$\lg \Gamma = A + 0.5 \lg P_{\text{равн}} + \text{pH}, \quad r = 0.95, \quad (5.4)$$

где A – постоянная величина, равная -11.93 для кальцита и -11.72 для арагонита. Зависимость (5.4) соответствует уравнению изотермы сорбции Френдлиха

$$\Gamma = K P_{\text{равн}}^n, \quad (5.5)$$

в котором параметр $n = 0.5$, а величина K является функцией pH морской воды:

$$K = 10^{A + \text{pH}}, \quad (5.6)$$

где A – константа из уравнения (5.4).

Как уже отмечалось, характерной чертой вертикального распределения растворенного минерального фосфора в Мировом океане являются крайне низкие концентрации в поверхностных водах, нередко достигающие предела аналитического обнаружения. При увеличении глубины до 500–1500 м содержание фосфатов резко возрастает, а в нижележащих горизонтах незначительно уменьшается. Вертикальный профиль

pH имеет противоположный вид: максимальные значения pH наблюдаются в поверхностных водах, для которых характерна наибольшая интенсивность фотосинтеза, а при увеличении глубины происходит снижение величины pH, наиболее сильно проявляющееся на глубинах до 500–1500 м, после чего, так же как содержание фосфатов, этот показатель изменяется незначительно [92].

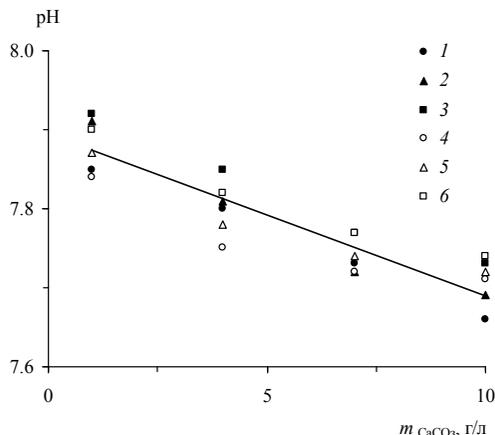


Рис. 5.6. Зависимость величины pH от массы навески CaCO_3 [164]

Здесь и на рис. 5.7: 1 – кальцит (удельная площадь поверхности $0.45 \text{ м}^2/\text{г}$), $P_{\text{исх}} = 2.0 \text{ мкМ}$; 2 – то же, $P_{\text{исх}} = 2.9 \text{ мкМ}$; 3 – то же, $P_{\text{исх}} = 5.0 \text{ мкМ}$; 4 – арагонит (удельная площадь поверхности $0.43 \text{ м}^2/\text{г}$), $P_{\text{исх}} = 2.0 \text{ мкМ}$; 5 – то же, $P_{\text{исх}} = 2.9 \text{ мкМ}$; 6 – то же, $P_{\text{исх}} = 5.0 \text{ мкМ}$

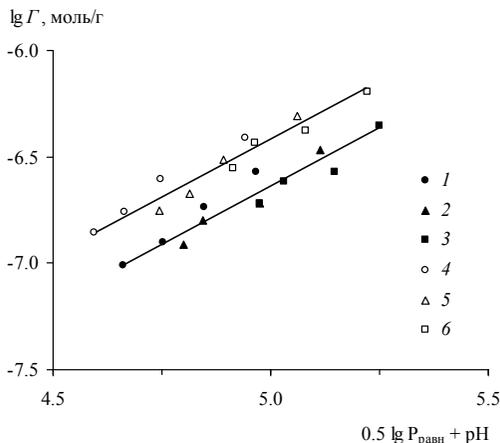


Рис. 5.7. Зависимость удельной сорбции фосфатов на карбонате кальция от равновесной концентрации фосфатов и величины pH [164]

Если исключить из рассмотрения верхний эвфотический слой океана со значительной изменчивостью физико-химических характеристик, то при переходе к глубинным водам концентрация фосфатов возрастает в 5–6 раз (с 0.5–0.6 до 2.5–3.2 мкМ), а величина рН снижается на 0.3–0.4 единицы (с 8.2–8.3 до 7.8–7.9) [93]. В соответствии с уравнением (5.4), 5–6-кратное увеличение концентрации фосфатов при условии постоянства величины рН должно приводить к возрастанию удельной сорбции фосфора в 2.2–2.5 раза. Однако снижение рН на 0.3–0.4 единицы, наблюдаемое при переходе от поверхностных вод к глубинным, должно вызывать уменьшение сорбции примерно на такую же величину (в 2–2.5 раза). Поэтому, несмотря на значительное увеличение концентрации растворенных фосфатов с глубиной, существенных изменений количества сорбированного на CaCO_3 фосфора в процессе седиментации, по-видимому, не происходит.

Таким образом, в результате разнонаправленного влияния на сорбционное равновесие увеличения концентрации растворенных фосфатов и снижения величины рН с глубиной количество сорбированного на CaCO_3 фосфора должно оставаться практически неизменным вплоть до слоя лизоклина, где при растворении карбоната кальция происходит высвобождение как структурного, так и сорбированного фосфора. Следовательно, наличие максимума концентраций растворенного минерального фосфора на глубинах 500–1500 м обусловлено исключительно процессом разложения органического вещества, тогда как карбонат кальция может быть источником растворенных фосфатов только ниже слоя лизоклина.

5.3. ФОСФОР В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ

Исходным веществом донных отложений Мирового океана является аллохтонная терригенная и автохтонная биогенная взвесь. Существенную роль играет также аллохтонный материал, поступающий в океан в результате подводной вулканической деятельности (продукты островного вулканизма авторы считают терригенным материалом). Участие биогенной взвеси в формировании донных отложений велико, но существенно ниже, чем можно было бы ожидать исходя из значительного преобладания биогенного материала в океанской взвеси. Причиной этого является неустойчивость основных биогенных компонентов: органического вещества, CaCO_3 и SiO_2 , первый из которых легко окисляется в ходе биохимических процессов, идущих с участием живых организмов, а другие способны растворяться либо во всей водной толще (SiO_2), либо на больших глубинах (CaCO_3).

Средние концентрации фосфора в различных литологических типах донных отложений морей и океанов находятся в довольно узком диапазоне значений (400–1000 мкг Р/г), но в районах с высокой биологической продуктивностью они повышаются до 2000–9000 мкг Р/г (табл. 5.11). Высокое содержание фосфора (в среднем 5200 мкг Р/г [273]) отмечалось также в пелагических красных глинах при наличии в них цеолитов, что, по-видимому, не связано с образованием последних и является следствием аномально низких скоростей осадконакопления, приводящих к увеличению количества костного детрита [45]. По расчетам [154], среднее содержание фосфора в осадочной оболочке океанической коры составляет 870 мкг Р/г, что в 1.3 раза выше его содержания в осадочной оболочке континентов, равного 680 мкг Р/г (табл. 5.12).

Таблица 5.11. Содержание фосфора в донных отложениях [186]

Донные отложения	Р, мкг Р/г
<i>Внутренние и открытые моря:</i>	
пески	500
крупные алевриты	600
мелкоалевритовые илы	750
алевритопелитовые илы	800
пелитовые илы	1000
<i>Открытый океан:</i>	
терригенные осадки	400
известковые осадки	500
кремнистые осадки	700
вулканогенные осадки	900
красные глины	900
<i>Районы современного фосфоритообразования:</i>	
Шельф Западной Африки	
терригенные осадки	1800
диатомовые илы	3200
известковые илы	7800
Шельф Юго-Западной Африки	
диатомовые илы	6900
известковые илы	4700
пески	2400
Шельф и склон Перу–Чили, 85–750 м	
алевритовые илы и пески	8600

В современных отложениях Мирового океана между содержанием органического фосфора и органического углерода наблюдается положительная линейная корреляция при среднем значении весового отно-

шения $C_{\text{орг}}/P_{\text{орг}} \approx 190 \pm 20$, соответствующем таковому во взвешенных и влекомых наносах речного стока (193 ± 12) [392, 514]. Сходная зависимость имеется между содержанием общего фосфора и органического углерода в основных типах океанских осадков (рис. 5.8).

Таблица 5.12. Содержание фосфора в осадочной оболочке океанической коры [154]

Объект	P, мкг P/г
Донные отложения Мирового океана:	
песчано-глинистые	910
глинистые	1100
карбонатно-глинистые	930
карбонатные	520
кремнистые	1270
эвапориты (соли, гипсы, ангидриты)	4
вулканомиктовые	840
вулканические	610
Океаническая осадочная оболочка в целом:	
включая эффузивы	860
без эффузивов	870
Континентальная осадочная оболочка в целом:	
включая эффузивы	710
без эффузивов	680

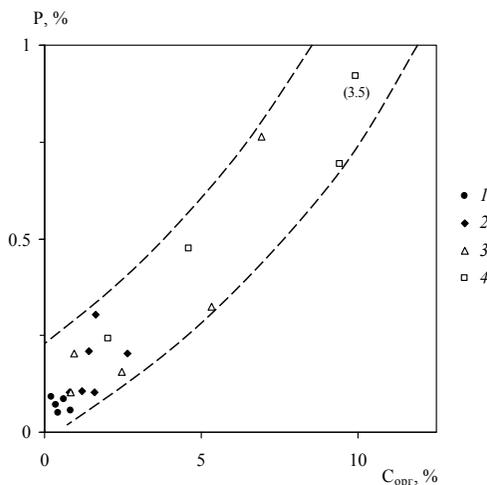


Рис. 5.8. Зависимость между содержанием общего фосфора и органического углерода в осадках Мирового океана [186]

1 – осадки океанов, 2 – осадки морей, 3 – осадки шельфа Юго-Западной Африки, 4 – осадки шельфа Западной Африки

С учетом разных абсолютных скоростей накопления различных типов донных отложений общее количество удаляемого из Мирового океана фосфора составляет 13.7 млн. т Р/год, причем ~70% этой величины приходится на осадки шельфа и материкового стока (табл. 5.13). Данная величина существенно превышает сделанные ранние оценки: 1.6 [353], 2.5–5.7 [524] и 6.5 [349] млн. т Р/год, но она представляется более реалистичной, поскольку при стоке взвешенных наносов 15 млрд. т/год и содержании в них фосфора от 870 мкг Р/г (среднее для континентальной коры) до 1000 мкг Р/г (среднее для речных взвесей по данным наблюдений) только с этим источником в океан поступает 13–15 млн. т Р/год.

Таблица 5.13. Скорости накопления фосфора в донных отложениях Мирового океана [196]

Тип осадков	Площадь распространения осадков, млн. км ²	Скорость накопления осадков, млрд. т/год	Содержание фосфора, мкг Р/г	Скорость накопления фосфора, млн. т Р/год
Осадки шельфа и материкового склона	90.5	11.58	700	9.51
Осадки ложа океана:				
терригенные	20.6	1.24	650	0.81
известковые	114.5	3.44	550	1.89
кремнистые	43.3	0.22	600	0.13
красные глины	82.8	0.33	1500	0.50
вулканогенные	9.5	0.05	1150	0.06
Коралловые рифы	0.6	0.93	870	0.81
Всего	361.8	19.79	–	13.71

5.4. ФОСФОР В ПРОЦЕССЕ ДИАГЕНЕЗА

Тесная связь геохимии фосфора с живыми организмами и процессами, ими совершаемыми, прослеживается как на стадии седиментогенеза, так и на стадии раннего диагенеза осадков. А.Ниссенбаум [483] рассмотрел поведение фосфора в процессе образования и трансформации гумусовых веществ в океане. Согласно представленной схеме (рис. 5.9), исходным материалом гумуса в водной толще и донных отложениях является морской планктон, содержащий в среднем 0.5% фосфора при величине атомного отношения C/P ≈ 70. Деградация вещества планктона, происходящая как в водной толще, так и донных отложениях, при-

водит к образованию, наряду с растворенными минеральными формами углерода, азота и фосфора, растворенного органического вещества, слабо обедненного фосфором и азотом (отношение $C/P \approx 80$). При конденсации компонентов растворенного органического вещества, приводящей к образованию фульвовых кислот, происходит дальнейшая потеря фосфора и азота, сопровождающаяся ростом отношения C/P , значения которого укладываются в диапазон 70–200. Развитие процесса конденсации, ведущее к образованию гуминовых кислот, вызывает опережающее высвобождение фосфора, в связи с чем в продуктах гумификации отношение C/P увеличивается в 2–3 раза при небольшом росте отношения C/N . Выделяющийся в поровые воды фосфор может участвовать в рециклинге, входя в состав бентосных организмов, образовывать аутигенные фосфатные минералы и оставаться в поровых растворах, захораниваясь в них. Продолжающееся образование гуминовых кислот в донных отложениях сопровождается увеличением отношений C/P и C/N соответственно до 900–1000 и 40–50 (рис. 5.10).

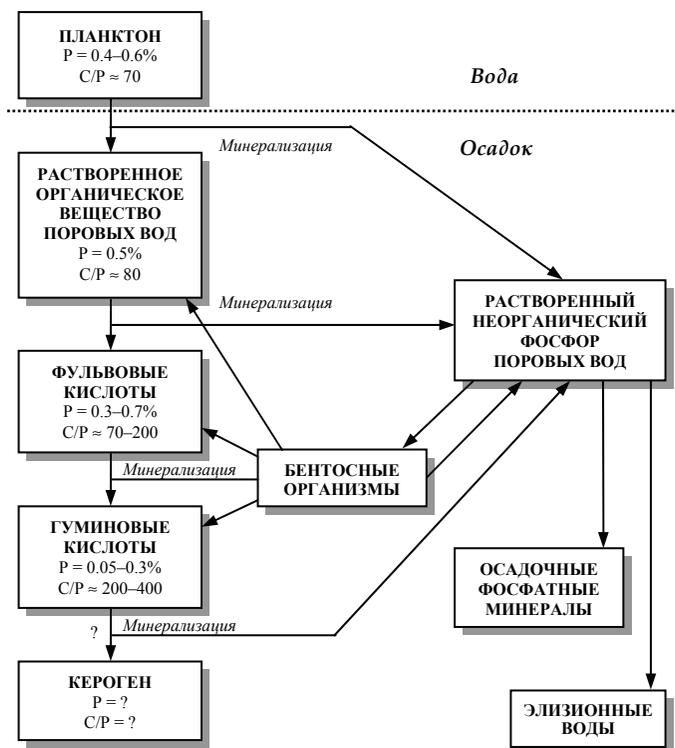


Рис. 5.9. Схема миграции фосфора в процессе образования и диагенетической трансформации гумусовых веществ в морских осадках [483]

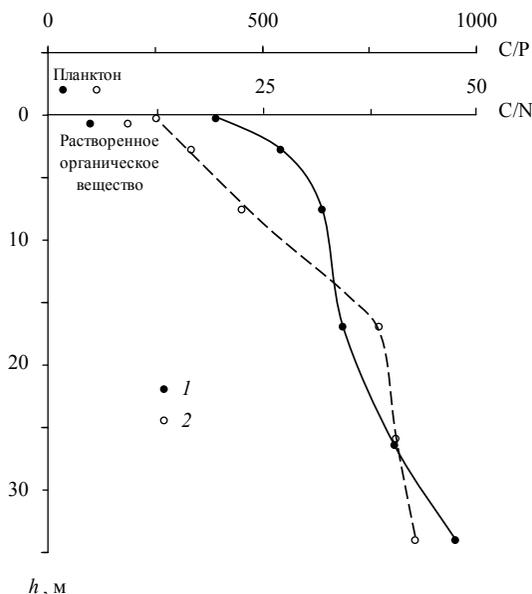


Рис. 5.10. Зависимость весовых соотношений C/P (1) и C/N (2) в гуминовых кислотах, выделенных из донных отложений залива Саанич (Канада), от глубины осадков [483]

Наиболее чувствительным индикатором диагенетической миграции химических элементов является состав поровых растворов. Концентрации фосфатов достигают минимальных значений в поровых водах пелагических осадков ложа океанов и резко возрастают в отложениях высокопродуктивных районов шельфа и континентального склона [186]. При сходных условиях осадконакопления поровые воды грубозернистых отложений содержат меньше фосфора по сравнению с тонкозернистыми, а для осадков одинакового гранулометрического состава наименьшие концентрации фосфора свойственны более глубоководным районам [28, 30, 31, 33–35, 72]. Обеднение фосфором поровых вод крупнозернистых осадков обусловлено более высокими коэффициентами диффузии и, следовательно, большей скоростью рассеивания концентрационных аномалий.

Наиболее общей характеристикой распределения фосфора в поровых растворах донных отложений океанов и морей является наличие зависимости между концентрацией растворенного фосфора и щелочностью поровых вод (рис. 5.11). В поровых растворах осадков высокопродуктивных районов океана с глубиной происходит параллельный рост

карбонатной щелочности (Alk, мг-экв/л) и концентрации минерального фосфора ($P_{\text{мин}}$, мг/л), которые связаны между собой степенной зависимостью

$$P_{\text{мин}} = a \text{Alk}^b, \quad (5.7)$$

где $a = 2.49$, $b = 0.72$ [178]. В осадках, для поровых растворов которых характерно снижение щелочности до меньших величин, чем в морской воде, зависимость (5.7) нарушается, и происходит более резкое снижение содержания фосфатов.

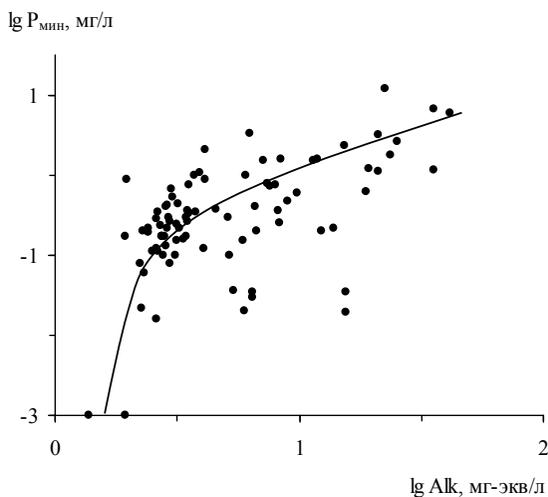


Рис. 5.11. Зависимость между содержанием растворенного минерального фосфора и щелочностью в поровых водах осадков Мирового океана [186]

По-видимому, есть несколько причин существования зависимости (5.7). Во-первых, увеличение щелочности возникает при диагенетическом преобразовании органического вещества, разложение которого приводит к высвобождению некоторого количества растворенного фосфора. Во-вторых, при переходе к восстановительным условиям, вызванным разложением органического вещества, фосфаты трехвалентного железа замещаются более растворимыми фосфатами двухвалентного железа или вовсе преобразуются в минералы, не содержащие фосфор (сульфиды и карбонаты двухвалентного железа). В-третьих, при высоких концентрациях растворенных карбонатов происходит изоморфное замещение структурных позиций фосфат-ионов в апатите карбонат-ионами и, следовательно, поступление вытесненного фосфора в раствор [207].

Поровые воды с аномально низкой щелочностью свойственны глубоководным красным глинам, обогащенным гидроксидами железа, высокая сорбционная способность которых по отношению к оксианионам хорошо известна. Это обстоятельство позволяет предположить, что нарушение связи между щелочностью и концентрацией растворенных фосфатов в таких осадках является следствием сорбционного поглощения фосфора из поровых растворов.

Количество фосфора, находящегося в осадках в растворенном состоянии, незначительно, однако в твердой фазе донных отложений в среднем 20–30% фосфора представлено реакционноспособными формами (табл. 5.14), диагенетическая трансформация которых, по-видимому, представляет собой важный элемент механизма фосфорного гомеостаза океана.

Таблица 5.14. Содержание реакционноспособного фосфора в донных отложениях Мирового океана [19]

Тип осадков	Содержание, %	
	$P_{\text{реакт}}$	$P_{\text{общ}}$
Осадки шельфа и склона	0.01–0.02	0.06–0.08
Терригенные гемипелагические	0.01–0.02	0.06–0.08
Известковые	0.02–0.03	0.05–0.06
Кремнистые	0.02–0.03	0.05–0.07
Красные глины	0.07–0.08	0.14–0.16
Вулканогенные	0.01–0.02	0.11–0.12
Металлоносные	0.1–0.2	0.10–0.02

По данным [349], в донных отложениях океана преобладает “аутигенный” фосфор, представленный фторкарбонатапатитом и биогенным гидроксилатапатитом, и с течением времени его количество увеличивается за счет снижения содержания органического, связанного с железом и адсорбированного фосфора (табл. 5.15). В [418] показано, что в донных отложениях материкового склона Калифорнии на образование аутигенного фторкарбонатапатита (франколита) расходуется ~30% исходного количества органического и связанного с железом фосфора. Между скоростями аутигенной аккумуляции фосфора и поглощения фторидов из поровых растворов, равными соответственно 0.006–0.089 и 0.004–0.039 мкмоль/(см² год), наблюдалась тесная корреляция ($r = 0.877$) при величине отношения указанных скоростей $J_P/J_F \approx 2.4$, соответствующей типичному для франколита значению атомного отношения P/F. Наибольшая устойчивость фторкарбонатапатита подтверждается также результатами экспериментального изучения взаимодействия гидроксила-

патита с морской водой [159]. Таким образом, переход различных реакционноспособных форм фосфора во фторкарбонатапатит можно считать типичным явлением для диагенеза морских осадков.

Таблица 5.15. Формы нахождения фосфора в осадках экваториальной части Тихого океана и временные тренды изменения их количеств [349]

Форма нахождения фосфора	% от общего количества фосфора	Направление временного тренда	Содержание, мкг Р/г	
			0–1 млн. лет	5–6 млн. лет
Аутигенный	61–86	Рост	186	298
Связанный с железом	7–17	Снижение	65	34
Органический	3–12	«	71	12
Адсорбированный	2–9	«	47	22
Детритный	0–1	Отсутствует	3	3

Предполагалось, что возрастание концентрации растворенного фосфора в поровых растворах с повышенной щелочностью обусловлено увеличением растворимости апатитовых фаз вследствие образования прочных карбонатно-фосфатно-кальциевых комплексов [178, 188]. В [171] предложено альтернативное объяснение, согласно которому рост содержания растворенного минерального фосфора при увеличении карбонатной щелочности происходит вследствие усиления карбонатизации рассеянных микровыделений апатитовых фаз.

Последняя гипотеза основывается на результатах экспериментальных исследований Р.А. Иенке [403] по изучению растворимости твердых растворов фторкарбонатапатита $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{5,83-0,57x}(\text{CO}_3)_x\text{F}_{2,52-0,3x}$ (см. главу 2), из которых следует зависимость между количеством молей CO_3^{2-} в элементарной ячейке фторкарбонатапатита (x) и составом равновесного раствора:

$$x = \frac{\lg I_{\text{FA}}^0 - 10 \lg \{\text{Ca}^{2+}\} - 5,83 \lg \{\text{PO}_4^{3-}\} - 2,52 \lg \{\text{F}^{-}\}}{\lg \{\text{CO}_3^{2-}\} - k - 0,57 \lg \{\text{PO}_4^{3-}\} - 0,3 \lg \{\text{F}^{-}\}}, \quad (5.8)$$

где фигурными скобками обозначены активности растворенных компонентов; $I_{\text{FA}}^0 = 10^{-122,4}$ – термодинамическое произведение растворимости фторапатита $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{5,83}\text{F}_{2,52}$ [403]; $k = 11,5$ – коэффициент пропорциональности в уравнении (2.2). При типичных для поровых растворов морских осадков концентрациях минерального фосфора от $1 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ М числитель в уравнении (5.8) изменяется от $-14,6$ до $-26,2$. В том же диапазоне $P_{\text{мин}}$ и Alk от 0,0024 до 0,030 г-экв/л ($\lg \{\text{CO}_3^{2-}\} = -5,7$ и $-4,6$) знаменатель в уравнении (5.8) также меньше нуля (его величина равна соответственно $\lg \{\text{CO}_3^{2-}\} - 3,3$ и $\lg \{\text{CO}_3^{2-}\} - 4,5$). Отсюда следу-

ет, что при обычном для поровых растворов $pH = 7.6$ абсолютная величина знаменателя с возрастанием щелочности уменьшается и частное становится больше, т.е. величина x растет. Соответствующие вычисления показывают (рис. 5.12), что при фиксированной концентрации растворенных фосфатов увеличение карбонатной щелочности сопровождается ростом содержания карбонат-ионов в кристаллической решетке апатита. Это означает, что повышение карбонатной щелочности поровых растворов приводит к карбонатации апатитов и высвобождению фосфора из кристаллической решетки. Поскольку карбонатация фосфатов кальция вызывает переход части апатитового фосфора в раствор, природным условиям будет соответствовать линия, изображенная на рис. 5.12 пунктиром (точное положение этой линии определяется начальным соотношением масс твердой фазы и раствора).

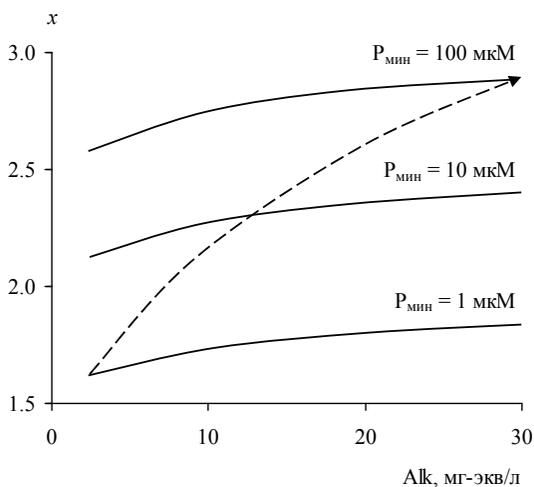


Рис. 5.12. Расчетные зависимости изменения количества молей CO_3^{2-} в элементарной ячейке апатита при увеличении карбонатной щелочности поровых растворов донных отложений с $pH = 7.6$ и различным содержанием растворенного минерального фосфора [171]

Пунктиром обозначено направление процесса карбонатации в природных условиях

В [419] приведены прямые доказательства увеличения степени карбонатации апатитов с течением времени (рис. 5.13). Это означает, что по мере продвижения вглубь осадка происходит не только повышение карбонатной щелочности поровых растворов, но и рост карбонатации апатитовых фаз. При этом должно идти накопление фосфора в поровых растворах в результате изоморфного замещения $CO_3^{2-} \rightarrow PO_4^{3-}$. В итоге

увеличение карбонатной щелочности в нижних слоях осадочной колонки должно сопровождаться растворением рассеянных фосфатов кальция и переотложением их в вышележащих слоях осадка.

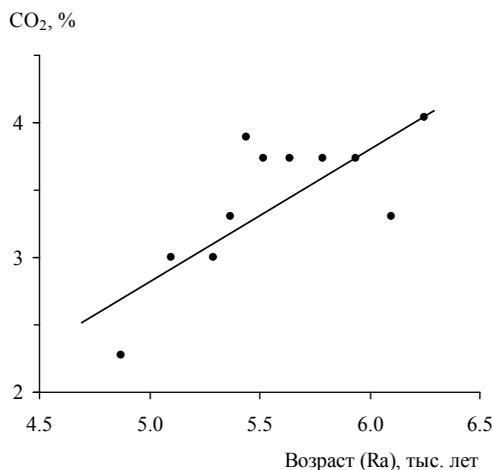


Рис. 5.13. Зависимость содержания CO_2 в кристаллической структуре апатитов с шельфа Перу от их возраста (по данным [419])

Действительно, величина карбонатной щелочности поровых растворов обычно возрастает по мере удаления от границы раздела вода–дно, причем наиболее сильно это проявляется в осадках с большим исходным содержанием органического углерода из районов с высокой биологической продуктивностью. В том же направлении увеличивается растворимость апатитовых фаз (по фосфору) и возникают условия для мобилизации фосфора и его накопления в поровых растворах. Отсюда следует, что вертикальные градиенты щелочности, формирующиеся в донных отложениях на стадии раннего диагенеза, создают аналогичные градиенты концентрации растворенного фосфора и вызывают перенос фосфора из более глубоких слоев осадочной колонки к границе раздела вода–дно. Вблизи этой границы – в зоне низких равновесных концентраций растворенных фосфатов – происходит переотложение фосфатов кальция. При благоприятных условиях многократно повторяющийся циклический процесс переотложения способен привести к формированию месторождений фосфоритов.

Таким образом, наиболее вероятный механизм концентрирования рассеянных в толще осадков фосфатов кальция до уровня рудных скопленений связан с увеличением щелочности поровых растворов от поверх-

ности вглубь донных отложений. Рост щелочности вызывает растворение рассеянных фосфатов кальция в результате изоморфного замещения ионов PO_4^{3-} на CO_3^{2-} в кристаллической решетке апатита, сопровождающегося поступлением высвобожденного фосфора в раствор. Это приводит к возникновению восходящих потоков растворенного фосфора из нижних слоев осадочной колонки и вторичному переотложению фосфатов кальция вблизи границы раздела вода–дно, где растворимость апатитов минимальна. Последовательность стадий формирования фосфоритовых конкреций в донных отложениях высокопродуктивных районов океана схематично представлена на рис. 5.14.

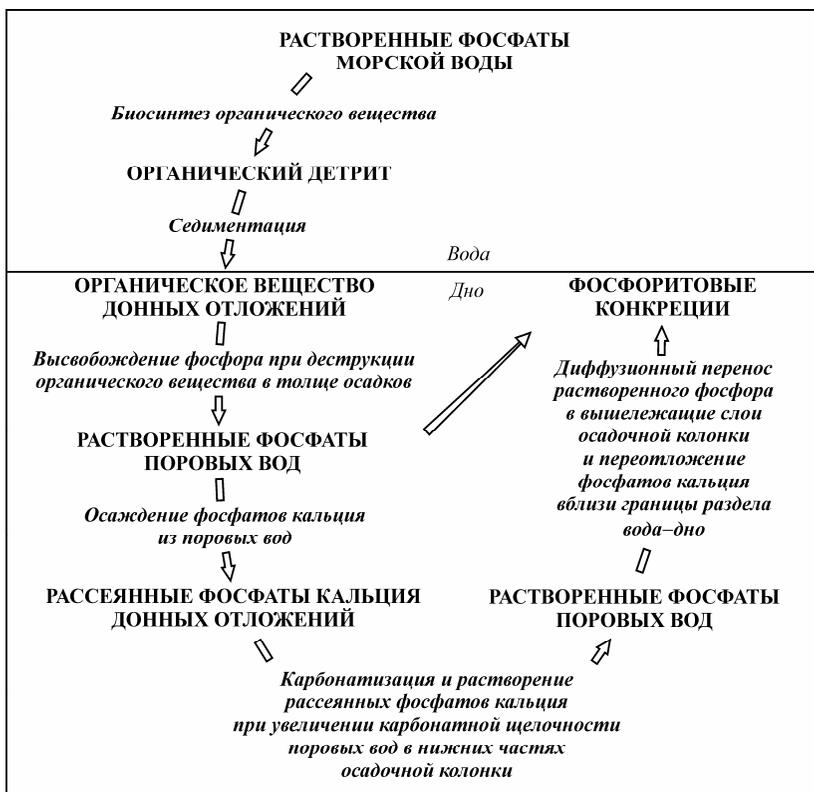


Рис. 5.14. Схема стадий формирования фосфоритовых конкреций в донных отложениях высокопродуктивных районов океана [171]

Важно отметить одно следствие, вытекающее из предложенного механизма диагенетического перераспределения фосфора. Поскольку переход фосфора из апатитов в растворенное состояние происходит в ре-

зультате изоморфного замещения PO_4^{3-} на CO_3^{2-} , то именно этот процесс, а не величина абсолютной растворимости фосфатов кальция определяет направление и интенсивность перераспределения фосфора в толще донных отложений. Например, если осадок имеет влажность 50% и содержит всего 0.01% апатитового фосфора, то замещение одной из шести структурных позиций PO_4^{3-} на CO_3^{2-} приведет к увеличению концентрации растворенных фосфатов в поровых водах на 16.7 мг P/л, что в 10–100 раз превышает концентрацию фосфатов в равновесии с современными океанскими и древними осадочными апатитами [17] и соответствует предельному пересыщению, необходимому для спонтанного осаждения тонкодисперсных ренгеноаморфных фосфатов кальция [176, 207]. Описанный процесс переотложения фосфатов кальция должен усиливаться при еще более высоких значениях карбонатной щелочности поровых растворов, когда становится возможным полное замещение апатита кальцитом.

Важная роль в образовании диагенетических апатитовых фаз, видимо, принадлежит микроорганизмам, которые могут как ускорять течение процесса за счет выделения специфических ферментов [116], так и непосредственно осаждают фосфаты кальция в результате физиологического метаболизма. В [51] экспериментально показано, что внутриклеточное соотношение фракций полифосфатов в клетках цианобактерий определяет путь минералообразования. Увеличение содержания кислоторастворимых полифосфатов ведет к образованию биомассы, при разложении которой создаются локальные условия, благоприятные для минерализации микроорганизмов. Накопление фракции кислотонерастворимых полифосфатов предшествует образованию минеральных чехлов, а повышение внутриклеточной концентрации ортофосфата сопровождается минерализацией трихомов цианобактерий. При этом при концентрации растворенного фосфора в водной среде порядка 0.1 мкМ (~3 мкг P/л) фосфаты кальция не образуются и для их осаждения необходимо либо повышение концентрации фосфора до 0.5 мМ и более (≥ 15 мг P/л), либо постоянное поступление фосфора с интенсивностью свыше 17 мкг $P_{\text{мин}}$ на 1 г абсолютно сухой бактериальной биомассы. Соответствующие условия, необходимые для микробиологического образования апатитовых фаз, создаются в донных отложениях различных районов океанов и морей, но особенно благоприятная обстановка имеется на поверхности и в приповерхностных слоях осадков, куда поступает богатый органическим веществом и реакционноспособным фосфором материал седиментационных потоков.

При высоких значениях карбонатной щелочности в поровых водах происходит осаждение карбоната кальция, с которым может соосаждаться часть растворенных фосфатов. Экспериментальное моделирова-

ние этого процесса [157] показало, что содержание фосфора в CaCO_3 зависит от исходных концентраций растворенных фосфатов и карбонатов (рис. 5.15). При типичных для раннего диагенеза осадков высокопродуктивных районов океана концентрациях фосфатов 3–9 мкМ (0.1–0.3 мг Р/л) и щелочности 6–12 мг-экв/л образующийся карбонат кальция должен содержать от 0.05 до 0.7% фосфора (табл. 5.16). По данным [107], в диагенетических карбонатах осадков Калифорнийского залива содержание фосфора составляет 0.10–0.16%, что соответствует приведенному выше диапазону величин.

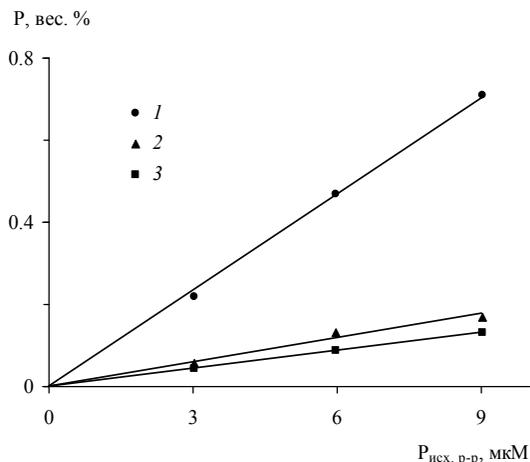


Рис. 5.15. Зависимость содержания фосфора в CaCO_3 от исходной концентрации растворенных фосфатов в морской воде [157]

Исходная карбонатная щелочность: 1 – 6 мг-экв/л, 2 – 9 мг-экв/л, 3 – 12 мг-экв/л

Таблица 5.16. Соосаждение фосфора с CaCO_3 из морской воды

Концентрации в растворе						pH конеч- ный	Содержание Р в CaCO_3 , вес. %
Р, мкМ			Алк, мг-экв/л				
исход.	конеч.	ΔP	исход.	конеч.	$\Delta \text{Алк}$		
3.02	1.57	1.45	6.00	5.60	0.40	8.02	0.22
3.02	0.89	2.13	9.00	6.70	2.30	7.53	0.057
3.02	0.76	2.26	12.00	8.85	3.15	7.55	0.044
5.96	4.44	1.52	6.00	5.80	0.20	8.29	0.47
5.96	1.80	4.16	9.00	7.00	2.00	7.76	0.13
5.96	1.52	4.44	12.00	8.90	3.10	7.48	0.089
9.01	7.30	1.71	6.00	5.85	0.15	8.20	0.71
9.01	3.95	5.06	9.00	7.10	1.90	8.06	0.17
9.01	3.21	5.80	12.00	9.20	2.80	7.71	0.13

Представляет интерес один частный, но очень важный для понимания диагенетической миграции фосфора вопрос, связанный с его накоплением в железомарганцевых конкрециях (ЖМК) пелагиали океана.

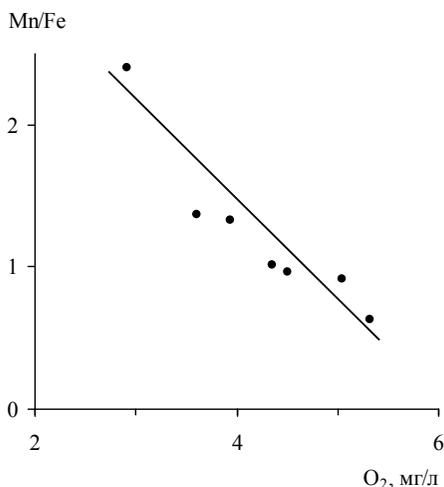


Рис. 5.16. Зависимость величины весового отношения Mn/Fe в ЖМК от средней концентрации растворенного кислорода по всей водной толще

Результаты изучения состава седиментационных потоков, полученные с помощью ловушек, поставили под сомнение существующие представления об отсутствии в глубоководных пелагических осадках типичных для шельфа и материкового склона восстановительных диагенетических процессов, поскольку даже на глубинах 4–6 км содержание органического вещества в поступающем на дно осадочном материале составляет 3–5% [179, 180]. Согласно биогенно-диагенетическому механизму формирования ЖМК [199], мобилизация рудного вещества происходит в результате восстановления окисленных форм марганца и железа в тонкой поверхностной пленке пелагических осадков, где содержание реакционноспособного органического вещества составляет несколько процентов. Железобактерии, концентрируя и окисляя восстановленные формы марганца и железа, генерируют тонкодисперсные фазы оксигидроксидов, которые в результате последующей агрегации формируют ЖМК. Одним из подтверждений данной гипотезы является то, что высокие величины отношения Mn/Fe в конкрециях ассоциируются с пониженными концентрациями растворенного кислорода, усредненными по всей глубине (рис. 5.16). Известно, что марганец переходит в подвижное двухвалентное состояние намного легче, чем же-

лезу. Поэтому если мобилизация марганца и железа происходит в тонком поверхностном слое пелагических осадков под действием осаждающегося органического вещества, повышенные значения отношения Mn/Fe в ЖМК должны возникать в районах с более высокой биологической продуктивностью. В этих районах больше интенсивность седиментационных потоков органического вещества и, следовательно, больше кислорода расходуется на его окисление.

Фосфор накапливается в ЖМК относительно содержания в осадках, откуда можно сделать вывод о его подвижности в условиях пелагического диагенеза, несмотря на присутствие избыточных количеств оксигидроксидов железа (III), являющихся эффективным сорбентом для фосфатов. Наряду с этим меньшая способность к мобилизации железа в субвосстановительных условиях позволяет предположить, что некоторая его часть в ЖМК не связана с восстановительным действием органического вещества, а представляет собой оксигидроксиды, поступившие в океан либо с речным стоком, либо в результате разложения органических соединений железа в водной толще. В этом случае фосфор ЖМК, входящий в состав оксигидроксидов железа, является унаследованным и не связан с процессами пелагического диагенеза.

Для решения вопроса о подвижности фосфора в пелагическом диагенезе были проведены эксперименты по определению параметров сорбционного равновесия фосфатов с оксигидроксидом железа и диоксидом марганца [163, 173]. Оксигидроксид железа (III) был приготовлен путем самопроизвольного окисления растворенного двухвалентного железа в морской воде, состав осадка гидроксида железа соответствовал формуле $FeOОН$, удельная площадь поверхности была равна $221.3 \text{ м}^2/\text{г}$. Диоксид марганца синтезировался в морской воде по реакции Mn^{2+} с MnO_4^- , его состав отвечал формуле $MnO_{1.95}$, величина удельной площади поверхности была равна $59.8 \text{ м}^2/\text{г}$. Эксперименты показали, что сорбция фосфатов на оксигидроксидах железа и диоксиде марганца описывается изотермой Ленгмюра

$$\Gamma = \frac{\Gamma_{\infty} K [P]}{1 + K [P]}, \quad (5.9)$$

где Γ и Γ_{∞} – соответственно удельная и максимальная удельная сорбция фосфатов, $\text{мг P}/\text{г Fe(Mn)}$; $[P]$ – равновесная концентрация фосфатов в растворе, мкМ ; K – константа сорбционного равновесия. Принимая во внимание постоянное содержание железа в $FeOОН$ и марганца в MnO_2 , уравнение (5.9) можно привести к виду, удобному для нахождения параметров K и Γ_{∞} по экспериментальным данным:

$$(Fe/P)_{FeOОН} = A + B/[P], \quad (5.10)$$

$$(\text{Mn/P})_{\text{MnO}_2} = A + B/[\text{P}], \quad (5.11)$$

где $(\text{Fe/P})_{\text{FeOOH}}$ и $(\text{Mn/P})_{\text{MnO}_2}$ – весовые отношения Fe/P и Mn/P в осадках гидроксида железа и диоксида марганца; $A = 1/\Gamma_\infty$ и $B = 1/(\Gamma_\infty K)$ – коэффициенты, зависящие от pH растворов, причем Γ_∞ выражена в единицах весовых отношений P/Fe или P/Mn, а [P] – как обычно, в мкМ.

Результаты экспериментов, представленные на рис. 5.17 и 5.18, свидетельствуют о значительно меньшей сорбции фосфатов на диоксиде марганца по сравнению с оксигидроксидом железа. При типичном значении pH глубинных вод около 7.5 весовое отношение Mn/P в диоксиде марганца, обусловленное сорбционными процессами, должно составлять ~1000. Средняя концентрация марганца в пелагических океанских конкрециях равна ~20%, что приводит к содержанию сорбированного фосфора 0.02%, тогда как наблюдения дают среднюю концентрацию фосфора в конкрециях 0.3% [14]. Отсюда следует, что марганцевая фаза пелагических железомарганцевых конкреций играет второстепенную роль в накоплении фосфора.

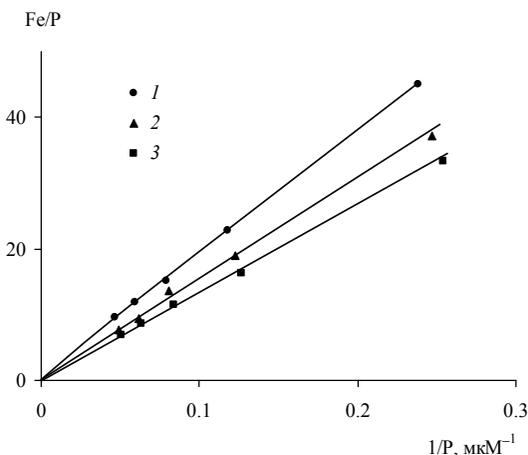


Рис. 5.17. Зависимость величины весового отношения Fe/P в осадке оксигидроксида железа от обратной концентрации фосфатов в морской воде [163]
Значения pH: 1 – 7.61 ± 0.02 , 2 – 7.82 ± 0.03 , 3 – 8.01 ± 0.04

Для оксигидроксида железа в диапазоне равновесных концентраций фосфатов 0–20 мкМ установлено линейное увеличение удельной сорбции с ростом содержания фосфора в морской воде. Отсутствие признаков насыщения сорбционной емкости гидроксида железа позволяет считать, что данный диапазон концентраций соответствует линейному

участку изотермы сорбции. При увеличении рН с 7.6 до 8.0 величина удельной сорбции возрастает примерно на 40%.

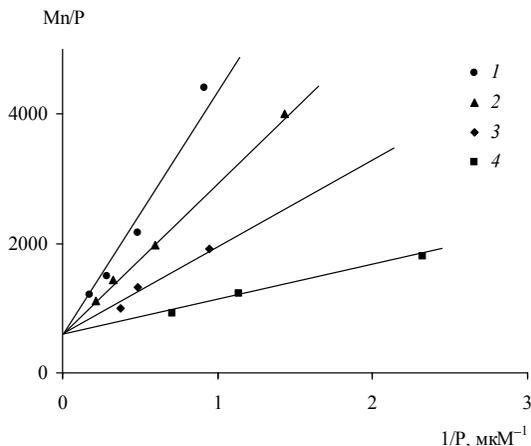


Рис. 5.18. Зависимость величины весового отношения Mn/P в осадке диоксида марганца от обратной концентрации фосфатов в морской воде [173]
 Значения рН: 1 – 8.15±0.03, 2 – 7.87±0.01, 3 – 7.50±0.02, 4 – 5.50±0.01

При концентрации растворенного минерального фосфора в глубинных водах океана 2–3 мкМ весовое отношение P/Fe в осадке гидроксида железа, находящемся в состоянии сорбционного равновесия с морской водой, должно составлять 0.011–0.016 при рН = 7.6 и 0.013–0.020 при рН = 7.8. В экспериментах по соосаждению фосфатов с гидроксидом железа [155] с увеличением отношения P/Fe в исходном растворе наблюдалось асимптотическое приближение отношения P/Fe в осадке к величине, равной 0.12 (по весу), что в 5–10 раз превышает соответствующее отношение в опытах по сорбции. Более высокая эффективность процесса соосаждения обусловлена тем, что сорбционное поглощение локализуется на поверхности твердой фазы, тогда как при соосаждении захватываемый из раствора компонент может входить в кристаллическую решетку фазы-носителя.

Содержание фосфора в железомарганцевых конкрециях океана колеблется в пределах 0.18–0.86%, составляя в среднем 0.42% [465]. Концентрации железа и марганца в ЖМК, по данным тех же авторов, изменяются соответственно в интервалах 9.2–15.9 и 13.4–22.1%; величина весового отношения P/Fe находится в диапазоне 0.013–0.059. Однако прямое сопоставление отношений P/Fe в ЖМК с экспериментальными данными по сорбции фосфатов на гидроксиде железа является не вполне корректным, поскольку часть фосфора и железа в ЖМК связана с

веществом вмещающих осадков. В связи с этим необходимо разделить вещество ЖМК на две генетические составляющие: рудную фазу, представленную оксигидроксидами железа и марганца, и вещество вмещающих осадков.

Если принять, что алюминий практически полностью связан с рудной фазой, ее долю в составе ЖМК (α) можно определить по соотношению концентраций алюминия в ЖМК и вмещающих осадках:

$$\alpha = C_{\text{Al}}^{\text{ЖМК}} / C_{\text{Al}}^{\text{осадки}}. \quad (5.12)$$

Средние концентрации алюминия в ЖМК и вмещающих осадках равны соответственно 2.70 и 5.35% [14]. Отсюда следует, что $\alpha = 0.5$, т.е. доля рудной фазы ЖМК составляет в среднем 50%. По известным концентрациям железа, марганца и фосфора в ЖМК ($C_i^{\text{ЖМК}}$) и вмещающих осадках ($C_i^{\text{осадки}}$) можно определить содержание этих элементов в рудной фазе ($C_i^{\text{РФ}}$):

$$C_i^{\text{РФ}} = \frac{C_i^{\text{ЖМК}} - \alpha C_i^{\text{осадки}}}{1 - \alpha}. \quad (5.13)$$

Концентрации железа, марганца и фосфора в ЖМК составляют в среднем 12.5, 18.6 и 0.25%; во вмещающих осадках – соответственно 3.8, 0.3 и 0.11% [14]. Отсюда получим концентрации указанных элементов в рудной фазе ЖМК, вычисленные по уравнению (5.13), – соответственно 21.2, 36.9 и 0.39%.

Результаты экспериментов по изучению сорбции фосфатов на гидроксиде железа и диоксиде марганца позволяют рассчитать концентрацию фосфора в рудной фазе ЖМК, исходя из предположения о сорбционном механизме накопления фосфора:

$$C_{\text{P}}^{\text{РФ}} = (\text{P/Fe})_{\text{FeOОН}} C_{\text{Fe}}^{\text{РФ}} + (\text{P/Mn})_{\text{MnO}_2} C_{\text{Mn}}^{\text{РФ}}, \quad (5.14)$$

где $(\text{P/Fe})_{\text{FeOОН}}$ и $(\text{P/Mn})_{\text{MnO}_2}$ – весовые отношения P/Fe и P/Mn в осадках гидроксида железа и диоксида марганца, находящихся в сорбционном равновесии с придонной морской водой; $C_{\text{P}}^{\text{РФ}}$, $C_{\text{Fe}}^{\text{РФ}}$ и $C_{\text{Mn}}^{\text{РФ}}$ – концентрации фосфора, железа и марганца в рудной фазе ЖМК, вес. %. В равновесии с морской водой, имеющей $\text{pH} = 7.6\text{--}7.8$ и содержащей 2–3 мкМ фосфора, весовое отношение P/Fe в осадке гидроксида железа находится в пределах 0.011–0.020, а аналогичное отношение P/Mn в осадке диоксида марганца составляет $(3.7\text{--}5.4) \cdot 10^{-4}$. Используя экспериментально найденные величины отношений P/Fe и P/Mn в FeOОН и MnO₂ и данные о содержании железа и марганца в рудной фазе ЖМК, получим, что при чисто сорбционном механизме накопления фосфора его концентрация в рудной фазе ЖМК должна составлять 0.25–

0.44%. Эта величина близко соответствует фактическому значению $C_P^{рФ} = 0.39\%$. Следовательно, рудная фаза ЖМК находится в равновесии с придонными водами, и механизм накопления фосфора – сорбционный.

При образовании оксигидроксидов железа (III) из растворенного железа (II) вблизи границы раздела вода–дно содержание фосфора в рудной фазе ЖМК в силу преобладания растворенных фосфатов ($P_{мин}/Fe \gg 1$) должно быть значительно больше наблюдаемых величин и соответствовать отношению P/Fe в экспериментах по соосаждению. Пониженное отношение P/Fe указывает на то, что оксигидроксиды железа железомарганцевых конкреций формировались в среде с более низкими концентрациями фосфора по сравнению с глубинными водами океана, и, следовательно, накопление фосфора происходило в результате сорбции после образования железистой фазы ЖМК. Таким образом, субвосстановительный диагенез пелагических осадков, идущий лишь в тонком, самом поверхностном слое, не приводит к мобилизации более или менее значительных масс железа, и присутствующие в больших количествах оксигидроксиды железа (III) препятствуют диагенетической миграции фосфора.

Осадки, в поровых водах которых содержание фосфатов ниже, чем в придонной морской воде (красные глубоководные глины), должны рассматриваться как области иммобилизации растворенного фосфора. Здесь диффузионные диагенетические потоки фосфора направлены из водной толщи в донные отложения. Однако несмотря на большую площадь распространения красных глубоководных глин (~83 млн. км²), из-за крайне низкой скорости их отложения (~0.4 г/(см² 1000 лет)) этот поток по абсолютной величине значительно уступает противоположно направленному потоку растворенных форм фосфора из других типов осадков, в поровых водах которых фосфор содержится в больших концентрациях, чем в морской воде. С увеличением скорости осадконакопления возрастает доля захораниваемого в донных отложениях органического вещества, что благоприятствует развитию диагенетических процессов и приводит к увеличению концентрации растворенного фосфора в поровых водах. Поэтому интенсивность выделения фосфора из донных отложений возрастает с увеличением скорости осадконакопления (рис. 5.19).

Имеющихся в настоящее время данных недостаточно даже для весьма приближенной количественной оценки интенсивности обмена фосфором между водной толщей и донными отложениями. Заимствованная из работы А.В. Вершинина и А.Г. Розанова [40] табл. 5.17 показывает, насколько сильно различаются полученные разными методами величины потоков фосфора. В то же время из этих данных следует, что в большинстве случаев происходит поступление растворенного фосфора из донных отложений в водную толщу морей и океанов.

Таблица 5.17. Погоди растворенного фосфора (мкмоль Р/(м² сут)) на границе раздела вода–дно

Район	Метод определения потока			Ссылка
	расчет диффузионного потока по составу поровых вод	боксовый эксперимент (закрытая система)	боксовый эксперимент (открытая система)	
Балтийское море				[40]
Черное море	-1	-(210÷780) -(14÷268), +4.4(?) -(40÷1030)	-(90÷1750), +287(?)	« [23] [214]
Шельф Черного и Азовского морей	-(3÷9)			
Японское море, восстановленные осадки				«
Там же, гемипелагические осадки	-0.25	-(160÷6750)		[390, 523]
Западная Швеция, Гуллимарфиорд		Декабрь, сентябрь -(26÷84) -(960÷1290) -(55÷660) -15 +(2880÷8160)		[261] [394] [269] [380] [539]
Там же, Биофиорд				
Восточная Швеция, Аско				
Кильская бухта				
Адриатическое море				
Тихий океан, район Калифорнийского течения				
Там же, борделенд	-300			[404] [280] [40]
То же			-0.52	«
Атлантический океан, устье р. Конго				
Атлантический океан, район апвеллинга				
			-(0.06÷0.28), +0.2 -(0.16÷1.66)	

Примечание: “+” и “-” означают соответственно поступление фосфора в осадки и выделение его из осадков.

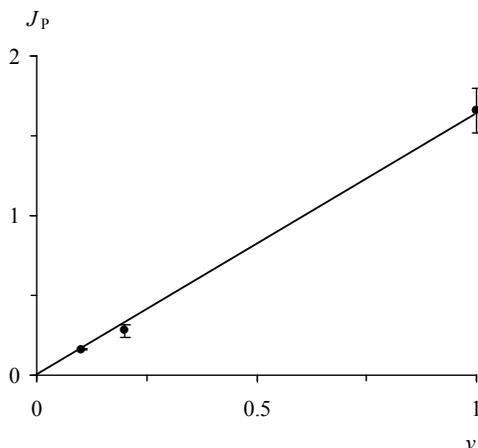


Рис. 5.19. Зависимость потоков растворенного минерального фосфора из донных отложений (J_p , мкмоль P/(м² сут)) от скорости осадконакопления (v , мм/год) [40]

Так же как в озерах, интенсивность потоков фосфора в океане на границе раздела вода–дно изменяется в разные сезоны года. В [316] рассчитаны средние по 6 районам наблюдений сезонные величины потоков фосфора из донных отложений в водную толщу и показано, что с наибольшей интенсивностью выделение растворенного фосфора происходит в летний период, когда граница восстановленной зоны приближается к поверхности осадков:

Время года	Зима	Весна	Лето	Осень
Доля от годового потока фосфора, %	7	26	50	17

5.5. ВУЛКАНОГЕННЫЕ ПОТОКИ ФОСФОРА

Представления о важной роли эндогенных процессов в океанской геохимии фосфора имеют столетнюю историю [15] и, в частности, рядом геологов [26, 77] активно поддерживается гипотеза о генетической связи месторождений осадочных фосфоритов с процессами вулканизма. Изучение современного океанского вулканизма показывает, что подводные гидротермы являются важным источником растворенных форм многих химических элементов [71, 109], однако в отношении фосфора определенные выводы сделать трудно. Например, в подводных гидротермах хребта Хуан-де-Фука наблюдались более низкие концентрации

фосфора (2.8–9.6 мкг Р/л) по сравнению с его содержанием в глубинной морской воде (95 мкг Р/л) [462]. В [577] приведены зависимости между содержанием магния и растворенного кремнезема в подводных гидротермальных плюмах, с одной стороны, и растворенного фосфора – с другой. Поскольку концентрация магния в подводных гидротермах приближается к нулю, а содержание кремнезема, наоборот, значительно больше, чем в морской воде, указанные зависимости можно использовать для определения исходных концентраций фосфора в гидротермальных растворах. В области нулевых концентраций магния содержание фосфора находилось в диапазоне 0.3–60 мкг Р/л; при максимальных концентрациях растворенного кремнезема оно также было ниже содержания в глубинной морской воде и составляло 20–30 мкг Р/л. Вместе с тем в гидротермальных источниках подводной горы Лоихи (Гавайи) концентрация растворенных фосфатов (107 мкг Р/л) на 18% превышала содержание в окружающей морской воде (91 мкг Р/л) при снижении концентрации магния на 4% [411]. По данным [323], в водах одной из бухт о. Милос, расположенного в Эгейском море, после землетрясения содержание фосфатов повысилось с 1.0 до 3.4 мкг Р/л, а в поровых растворах осадков в результате просачивания гидротермальных флюидов концентрация возросла в среднем с 20 до 1100 мкг Р/л. Последний случай, по-видимому, следует рассматривать не как свидетельство высоких концентраций фосфора в гидротермальных растворах, а, скорее, как пример “экстракции” вулканическими эманациями подвижного фосфора донных отложений. Поэтому основанный на большом фактическом материале вывод К.Г. Уита с соавторами [577] о пониженном по сравнению с глубинной морской водой содержании фосфора в разгружающихся на дне океана гидротермальных растворах представляется более реалистичным.

Несмотря на невысокие концентрации фосфора, подводные гидротермы и подводный вулканизм в целом оказывают огромное влияние на геохимию этого элемента в океане. Прежде всего это проявляется в связывании и удалении растворенных фосфатов из морской воды вулкано-генными оксигидроксидами железа (III).

Без учета потерь на границе река–море речной сток поставляет в океан 1.9 млн. т/год растворенного железа, тогда как с подводными гидротермами поступает 0.57 млн. т Fe/год, или 30% речного стока [109]. По другим расчетам, которые, вероятно, следует рассматривать как максимальную оценку, поступление гидротермального железа в океан составляет 5.5 млн. т/год [184]. В зоне смешения речных и морских вод растворенное железо на 95% теряется в результате флокуляции и седиментации коллоидов [62]. В связи с этим резко возрастает роль подводных гидротерм: с учетом потерь на границе река–море речной сток

обеспечивает поступление в открытый океан всего 0.095 млн. т/год растворенного железа, и тогда вклад подводных гидротерм превышает эту величину в 6–60 раз.

При смешении гидротермальных растворов с кислородсодержащими океанскими водами происходит окисление двухвалентного железа до трехвалентного, образующего труднорастворимый гидроксид $\text{Fe}(\text{OH})_3$, который, благодаря явлениям соосаждения и сорбции, способен извлекать различные химические элементы, присутствующие в морской воде в растворенном состоянии. В частности, с гидроксидом железа (III) может интенсивно соосаждаться фосфор, причем в литературе неоднократно отмечалась важная роль данного процесса в глобальном геохимическом балансе этого элемента. Р.А. Бернер [281] установил наличие тесной корреляционной связи между содержанием фосфора и железа в осадках Восточно-Тихоокеанского поднятия (ВТП) при величине атомного отношения P/Fe , равной ~ 0.22 . К сходным выводам приводит обработка данных А.В. Дубинина и И.И. Волкова [82] по химическому составу осадков субширотного профиля через ВТП (рис. 5.20).

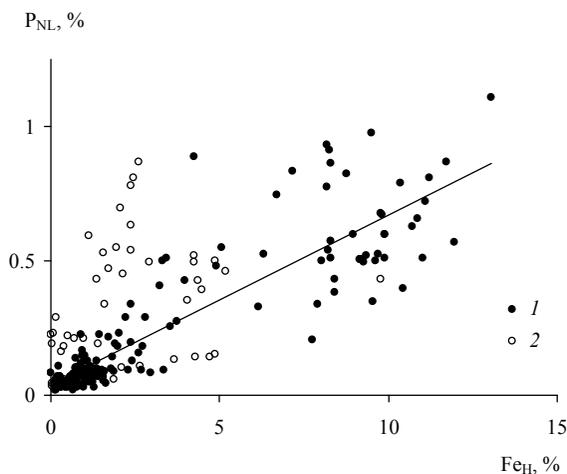


Рис. 5.20. Зависимость между концентрациями нелитогенного фосфора и гидротермального железа в донных осадках профиля через ВТП [170]

1 – пробы, отобранные в районе распространения металлоносных осадков; 2 – пробы, отобранные вне района распространения металлоносных осадков

Изучение состава взвесей в местах разгрузки подводных гидротерм (подводных гидротермальных плюмах) показало пропорциональное изменение содержания в них взвешенных форм фосфора и железа [345–

347, 577]. В разных районах Мирового океана параметры линейной зависимости между концентрациями взвешенного фосфора ($P_{\text{ВЗВ}}$) и железа ($Fe_{\text{ВЗВ}}$) различались, но коэффициенты корреляции везде имели высокие значения [577]:

$$\text{Хребет Хуан-де-Фука} \quad P_{\text{ВЗВ}} = 0.930 + 0.231 Fe_{\text{ВЗВ}}, \quad r = 0.997,$$

$$\text{Южная часть ВТП} \quad P_{\text{ВЗВ}} = 0.700 + 0.173 Fe_{\text{ВЗВ}}, \quad r = 0.997,$$

$$\text{Срединно-Атлантический хребет} \quad P_{\text{ВЗВ}} = -2.065 + 0.121 Fe_{\text{ВЗВ}}, \quad r = 0.982.$$

Наблюдаемая связь взвешенных форм фосфора и железа наиболее логично объясняется образованием оксигидроксидов железа и соосаждением с ними фосфора из морской воды. Вместе с тем высокие значения атомного отношения P/Fe во взвеси плюмов сами по себе не могут рассматриваться как однозначное доказательство указанного механизма накопления фосфора, поскольку в океанской взвеси из районов, где нет проявлений подводных гидротерм, отношение P/Fe составляет в среднем 0.17 [182].

При геохимическом анализе иммобилизации растворенного фосфора непосредственное использование результатов многочисленных экспериментов по изучению процессов соосаждения затруднено, поскольку в гидротермальных растворах железо изначально присутствует в двухвалентном состоянии, и соосаждение фосфатов происходит одновременно с окислением двухвалентного железа до трехвалентного, последующим гидролизом и образованием труднорастворимых оксигидроксидов железа (III). В этой связи А.В. Савенко [155] было проведено экспериментальное моделирование соосаждения растворенных фосфатов с гидроксидом железа (III), образующимся при смешении подводных гидротермальных растворов с морской водой.

В экспериментах использовалась искусственная морская вода с соленостью 35‰, концентрацией растворенных фосфатов 3 мкМ и pH = 7.7–8.3. Состав искусственных гидротермальных растворов (табл. 5.18) был близок к составу подводных гидротерм в районе ВТП. Соотношение объемов искусственных гидротермальных растворов и морской воды изменялось от 0.05 до 0.001. Продолжительность экспериментов составляла 3–4 дня, после чего образовавшийся хорошо агломерированный осадок оксигидроксидов железа (III) отфильтровывался через плотный бумажный фильтр, и в фильтрате определялись остаточные концентрации фосфатов и значения pH.

По результатам проведенных экспериментов (табл. 5.19) выявлены следующие закономерности. Во-первых, при снижении исходной концентрации растворенного железа, что соответствует увеличению степени разбавления гидротермального раствора морской водой, происходит нелинейное уменьшение количества выведенного фосфора (рис. 5.21). При этом в области небольших разбавлений наблюдается заметное

снижение удаления фосфора с ростом pH гидротермального раствора, что, вероятно, связано с более быстрым окислением растворенного двухвалентного железа в щелочной области [470], вследствие чего не достигается полнота соосаждения. Во-вторых, установлено значительное возрастание отношения P/Fe в твердой фазе при увеличении степени разбавления гидротермального раствора. Например, при разбавлении 1 : 20 атомное отношение P/Fe составляет 0.05, а при разбавлении 1 : 200 – 0.19–0.24. Интересно, что в области высоких разбавлений наблюдается увеличение отношения P/Fe в твердой фазе при снижении pH исходного гидротермального раствора (рис. 5.22). В-третьих, отношение P/Fe в осадке зависит от аналогичного отношения исходных концентраций фосфора и железа в растворе (рис. 5.23).

Примечательно, что при возрастании отношения P/Fe в исходном растворе, т.е. при увеличении степени разбавления гидротермального раствора морской водой, происходит асимптотическое приближение атомного отношения P/Fe в твердой фазе к величине 0.25, соответствующей максимальным значениям данного отношения во взвеси гидротермальных плюмов [346, 577]. Следует отметить, что аналогичные эксперименты по соосаждению других оксианионов (VO_4^{3-} , CrO_4^{2-} , AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-}) из морской воды с гидроксидом железа (III) [158, 160] также удовлетворительно согласуются с данными о составе подводных гидротермальных плюмов [166].

Таблица 5.18. Состав искусственных растворов – аналогов подводных гидротерм, мМ

Компонент	Искусственные гидротермальные растворы				Подводные гидротермы района ВТП, 21° с.ш.
	I	II	III	IV	
Na ⁺	470	470	470	470	431–509
K ⁺	24.6	24.6	24.6	24.6	23.3–25.8
Ca ²⁺	16.3	16.3	16.3	16.3	11.7–20.8
Cl ⁻	528	528	528	528	488–578
Br ⁻	1.0	1.0	1.0	1.0	–
F ⁻	0.2	0.2	0.2	0.2	–
Zn ²⁺	0.06	0.06	0	0	0.04–0.106
Cu ²⁺	0.0019	0	0	0	0.00002–0.044
Cd ²⁺	0.00009	0	0	0	0.00002–0.0002
Pb ²⁺	0.00025	0	0	0	0.0002–0.0004
Mn ²⁺	0.85	0	0.85	0	0.69–1.0
Fe ²⁺	1.0	1.0	1.0	1.0	0.75–2.43
pH	2.5–6.5	3.3	3.4	3.7	3.3–3.8*

* В изученных выходах подводных гидротерм Мирового океана диапазон pH составляет 2.30–7.66.

Таблица 5.19. Результаты экспериментов по моделированию соосаждения фосфора с гидроксидом железа (III) в подводных гидротермальных плюмах

Концентрации в растворе, мкМ			Атомное отношение P/Fe		Удаление фосфора, %
исходная		конечная	в исходном растворе	в осадке	
P	Fe	P			
1	2	3	4	5	6
Гидротермальный раствор I, pH = 3.41					
3.01	0	3.01	—	—	0
3.01	1	2.86	3.0	0.22	5.0
3.01	2	2.70	1.5	0.20	10.3
3.01	3	2.38	1.0	0.21	20.9
3.01	5	1.95	0.60	0.21	35.0
3.01	10	1.17	0.30	0.18	61.1
3.01	20	1.01	0.15	0.10	66.5
3.01	30	0.99	0.10	0.067	67.1
3.01	40	0.95	0.075	0.052	68.4
3.01	50	0.92	0.060	0.042	69.4
Гидротермальный раствор I, pH = 2.57					
3.09	0	3.09	—	—	0
3.09	5	1.90	0.62	0.24	38.5
3.09	10	1.10	0.31	0.20	64.4
3.09	20	0.92	0.15	0.11	70.2
3.09	40	0.88	0.075	0.055	71.5
Гидротермальный раствор I, pH = 6.48					
3.08	0	3.08	—	—	0
3.08	5	2.14	0.62	0.19	30.5
3.08	10	1.42	0.31	0.17	53.9
3.08	20	1.08	0.15	0.10	64.9
3.08	40	1.05	0.077	0.051	65.9
Гидротермальный раствор II, pH = 3.30					
3.01	0	3.01	—	—	0
3.01	1	2.78	3.01	0.23	7.6
3.01	2	2.57	1.50	0.22	14.7
3.01	3	2.29	1.00	0.24	23.9
3.01	5	1.91	0.60	0.22	33.3
3.01	10	1.21	0.30	0.18	60.0
3.01	20	1.05	0.15	0.098	65.3
3.01	30	0.98	0.10	0.067	67.7
3.01	40	0.96	0.075	0.051	68.3
3.01	50	0.91	0.060	0.042	70.0
Гидротермальный раствор III, pH = 3.43					
2.93	0	2.93	—	—	0
2.93	1	2.68	2.93	0.25	8.5
2.93	2	2.51	1.50	0.21	14.3

Таблица 5.19 (продолжение)

1	2	3	4	5	6
2.93	3	2.22	1.00	0.24	24.2
2.93	5	1.84	0.60	0.22	38.2
2.93	20	0.96	0.15	0.099	67.2
2.93	30	0.89	0.10	0.068	69.6
2.93	40	0.91	0.075	0.051	68.9
2.93	50	0.83	0.060	0.042	71.7
Гидротермальный раствор IV, pH = 3.65					
3.11	0	3.11	—	—	0
3.11	1	3.01	3.11	0.18	3.2
3.11	2	2.88	1.50	0.16	7.4
3.11	3	2.70	1.00	0.17	13.2
3.11	5	2.40	0.60	0.17	22.8
3.11	10	1.61	0.30	0.15	48.2
3.11	20	1.32	0.15	0.11	57.6
3.11	30	1.21	0.10	0.063	61.1
3.11	40	1.19	0.075	0.048	62.7
3.11	50	1.16	0.060	0.039	63.7

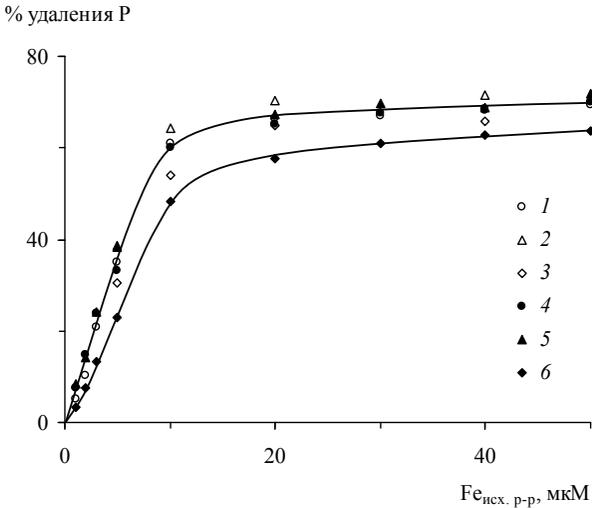


Рис. 5.21. Зависимость эффективности соосаждения фосфора с гидроксидом железа от исходной концентрации растворенного двухвалентного железа [155]

1 – гидротермальный раствор I, pH = 3.41; 2 – то же, pH = 2.57; 3 – то же, pH = 6.48;
 4 – гидротермальный раствор II, pH = 3.30; 5 – гидротермальный раствор III, pH = 3.43;
 6 – гидротермальный раствор IV, pH = 3.65

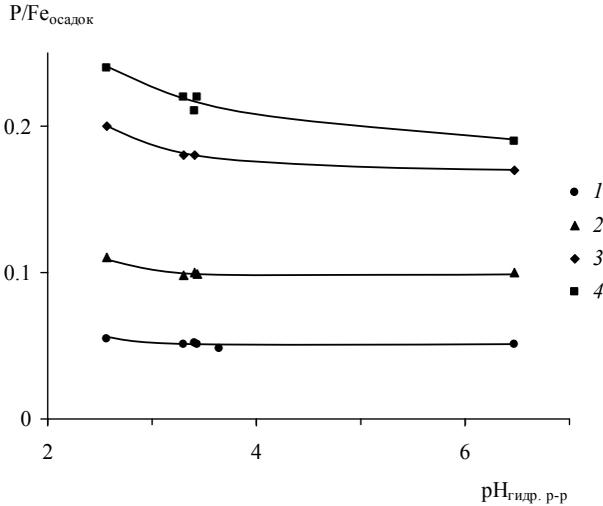


Рис. 5.22. Зависимость атомного отношения P/Fe в осадке гидроксида железа от исходной величины pH гидротермального раствора [155]

Разбавление гидротермального раствора морской водой: 1 – 1 : 25, 2 – 1 : 50, 3 – 1 : 100, 4 – 1 : 200

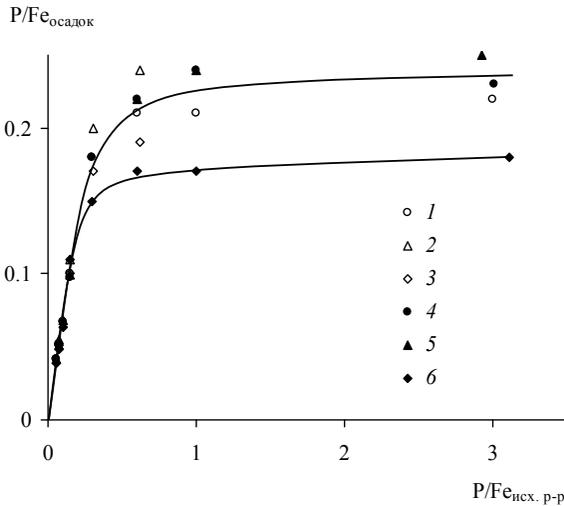


Рис. 5.23. Зависимость между величинами атомных отношений P/Fe в осадке гидроксида железа и исходном растворе [155]

1 – гидротермальный раствор I, pH = 3.41; 2 – то же, pH = 2.57; 3 – то же, pH = 6.48; 4 – гидротермальный раствор II, pH = 3.30; 5 – гидротермальный раствор III, pH = 3.43; 6 – гидротермальный раствор IV, pH = 3.65

По расчетам [281], выведение фосфора с вулканогенным железом в районе Восточно-Тихоокеанского поднятия оценивается в 0.16 млн. т P/год, что составляет ~10% годового поступления растворенного фосфора в океан с речным стоком. Близкая оценка получена в [353], где указывалось, что с гидроксидом железа гидротермального происхождения ежегодно выводится 0.12 млн. т фосфора. Сходство приведенных оценок объясняется, по-видимому, тем, что основные проявления подводного вулканизма сосредоточены в районе Восточно-Тихоокеанского поднятия.

Экспериментальные данные позволяют оценить величину извлечения фосфора из раствора с гидротермальным гидроксидом железа в целом для Мирового океана. При атомном отношении P/Fe в твердой фазе, равном 0.25, что соответствует весовому отношению 0.14, и ежегодном поступлении в океан 0.57 млн. т гидротермального железа, количество фосфора, выводимого с гидроксидом железа гидротермального происхождения, составит 0.08 млн. т P/год. При величине поступления гидротермального железа 5.5 млн. т/год количество удаляемого из раствора фосфора должно быть увеличено до 0.77 млн. т P/год. Первая величина немного ниже оценок [281, 353], находящихся в пределах 0.12–0.16 млн. т P/год; вторая – превышает их в 5–6 раз и приближается к величине 0.44 млн. т P/год, приводимой в [577]. При этом максимальная оценка соответствует 50 и 20% поступления растворенных форм минерального и общего фосфора с речным стоком, которое составляет 1.6 и 4.5 млн. т P/год (см. главу 3). Более определенные выводы в настоящее время сделать трудно, однако ясно, что подводная гидротермальная деятельность является одним из основных факторов, контролирующих распределение растворенного фосфора в Мировом океане.

Малоизученным остается также поведение фосфора в процессе низкотемпературного подводного выветривания пород дна океана – гальмиролиза. Г. А. Томпсон [558] на основе изучения вторичных изменений базальтов разного возраста пришел к выводу о слабом накоплении фосфора при гальмиролизе. По оценке [237], подводное выветривание толеитовых и субщелочных базальтов сопровождается привнесом 2.2 и 15.5 мг P/см³. Очевидно, что накопление фосфора происходит за счет его извлечения из морской воды и, скорее всего, обусловлено связыванием фосфатов вторичными оксигидроксидами железа (III), которые образуются при окислении двухвалентного железа базальтового стекла. В пользу последнего предположения свидетельствует наличие корреляционной связи между содержанием P₂O₅ и Fe₂O₃ в океанических базальтах и продуктах их изменения (табл. 5.20).

Таким образом, при гальмиролизе растворенный фосфор, несомненно, удаляется из морской воды, однако количественно охарактеризовать

этот процесс очень сложно из-за отсутствия необходимых сведений о скорости вторичных изменений и эффективной глубине их проникновения в базальтовое основание дна океана.

Таблица 5.20. Содержание P_2O_5 и Fe_2O_3 в базальтах Атлантического океана и продуктах их вторичного изменения [237]

Образец	Содержание, вес. %	
	P_2O_5	Fe_2O_3
Измененный толеитовый базальт (фрагмент шаровой лавы) с разложенной коркой стекла:		
раскристаллизованный базальт из центра образца	0.10	1.58
промежуточная зона гиалобазальта	0.11	1.07
разложенное стекло	0.20	7.27
Сильноизмененный субщелочной базальт с хорошо развитыми зонами замещения стеклянкой корки закаливания:		
раскристаллизованный базальт из центра фрагмента пиллоу-лавы	0.28	4.22
осветленный базальт	0.77	6.13
желтовато-белая зона	0.32	10.89
зона темно-коричневого палагонита	1.00	20.24
марганцовисто-железистая корка	1.71	34.06
Сильноизмененный базальт с полностью преобразованной коркой закаливания:		
из центра фрагмента	0.46	9.36
из периферийной глиноподобной желтой зоны	0.76	17.21

5.6. ГЕОХИМИЧЕСКИЙ БАЛАНС И ФАКТОРЫ, КОНТРОЛИРУЮЩИЕ ВРЕМЯ ПРЕБЫВАНИЯ ФОСФОРА В ОКЕАНЕ

Геохимический баланс фосфора в океане (табл. 5.21) показывает, что его поступление примерно в 2 раза превышает удаление.

Полученное расхождение не указывает на большую неточность расчетов или ошибочность допущения о стационарном состоянии океана, по крайней мере в течение последних нескольких десятков миллионов лет. Основная масса фосфора, удаляемого из океана, накапливается в донных отложениях, которые образуются со скоростью от нескольких миллиметров за 1000 лет в пелагических районах до нескольких санти-

метров за 1000 лет на шельфе и материковом склоне. При существующей методике отбора проб данные о составе поверхностных осадков относятся к слою мощностью 2–5 см, характеризую осадочный материал, практически полностью отложившийся в доиндустриальную эпоху. Напротив, сведения о поступлении фосфора в океан с материков, полученные преимущественно в течение последних 50–60 лет, соответствуют приходной части геохимического баланса фосфора, измененного под влиянием хозяйственной деятельности человека. Поэтому можно предположить, что наблюдаемое расхождение приходных и расходных статей баланса фосфора в океане соответствует вкладу антропогенных источников. Это подтверждается, в частности, близостью величины невязки баланса фосфора в океане (14.0 млн. т Р/год) и количества фосфора, поступающего в окружающую среду в результате хозяйственной деятельности (14–16 млн. т/год [255, 560]).

Таблица 5.21. Геохимический баланс фосфора в Мировом океане ([195, 196] с изменениями и дополнениями)

Статья баланса	Поток вещества, млрд. т/год	Содержание фосфора, мкг Р/г	Поток фосфора, млн. т Р/год
ПОСТУПЛЕНИЕ:			
речной сток растворенных веществ	42100	0.108	4.5
сток взвешенных наносов	15.5	1000	15.5
сток влекомых наносов	3.1	800	2.5
подземный сток растворенных веществ	2200	0.058	0.1
ледовый сток, абразия берегов и дна	2	870	1.7
выпадение терригенных аэрозолей	0.87	2000	1.7
подводные гидротермы	55	30	1.7
общее поступление			27.7
ВЫВЕДЕНИЕ:			
образование донных отложений	19.8	690	13.7
вынос в составе морских аэрозолей	1.9	11	0.02
общее выведение			13.7
НЕВЯЗКА БАЛАНСА			+14.0

Наиболее общей характеристикой динамического равновесия океана является время пребывания химических элементов

$$\tau_i = M_i/F_i, \quad (5.15)$$

где τ_i – время пребывания элемента i в океане, годы; M_i – масса элемента i в океане, т; F_i – интенсивность поступления (удаления) элемента i из океана, т/год. Поскольку, упоминая о составе морской воды, обычно подразумевают содержание растворенных веществ, все величины, входящие в уравнение (5.15), относятся к растворенным формам.

Фосфор входит в число достаточно распространенных элементов, способных образовывать собственные минералы в условиях зоны гипергенеза. В водной толще и донных отложениях океана наиболее устойчивым минералом фосфора является фторкарбонатапатит, тогда как другие фосфаты кальция, а также фосфаты магния, алюминия и железа менее устойчивы и с течением времени преобразуются во фторкарбонатапатит [207, 349, 418]. Предполагается, что концентрация фосфора в океане контролируется растворимостью именно этой фазы [70].

Из экспериментальных данных следует, что морская вода близка к насыщению в отношении хорошо раскристаллизованных апатитовых фаз, слагающих древние морские и континентальные фосфориты (рис. 5.24), но в то же время резко недосыщена (в 10–1000 раз в зависимости от величины рН) по отношению к свежесажленным фосфатам кальция (рис. 5.25).

При запасах растворенного фосфора в Мировом океане 100 млрд. т и поступлении его с материковым стоком в количестве 4.6 млн. т/год [195] время пребывания фосфора в океане составит ~20 тыс. лет. При отсутствии расходных статей баланса содержание растворенного фосфора за это время должно удваиваться, и концентрация 5–10 мг P/л, необходимая для образования свежесажленных рентгеноаморфных фосфатов кальция, может быть достигнута за 1.4–2.8 млн. лет. Геохимические исследования донных отложений океанов и морей свидетельствуют об отсутствии в глобальном масштабе таких высоких концентраций фосфора в течение последних 5–10 млн. лет, откуда можно сделать правдоподобный вывод о том, что время пребывания фосфора в океане не зависит от процессов фосфатного минералообразования, а контролируется другими факторами.

Допущение о стационарном (квазистационарном) состоянии океана позволяет рассматривать время пребывания как функцию параметров динамического равновесия между входящими и исходящими потоками химических элементов на внешних границах океана с атмосферой и литосферой.

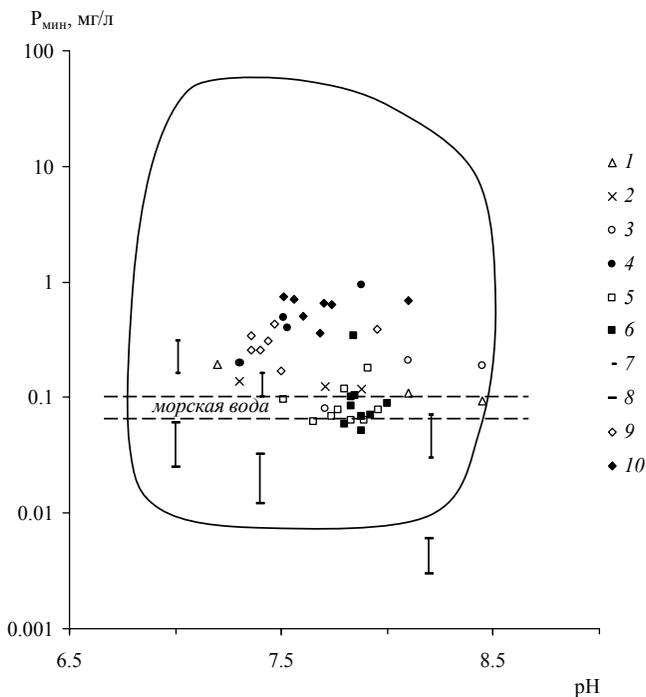


Рис. 5.24. Растворимость фосфоритов и фосфатизированных пород в морской воде

1, 2 – хибинский апатит и егорьевский фосфорит при 20°C [176]; 3, 4 – фосфатизированные известняки и фосфоритовые конкреции океана при 20 и 4°C [18]; 5, 6 – фосфатизированные известняки, глина, базальт и фосфоритовые конкреции океана при 17.5 и 5.5°C [17]; 7, 8 – морские и континентальные фосфориты [267]; 9, 10 – современные морские фосфоритовые конкреции и фосфатизированные копролиты при 20 и 4°C [18]

Пунктиром обозначен диапазон концентраций растворенных фосфатов в глубинной морской воде; сплошной линией – граница поля концентраций растворенных фосфатов в поровых водах морских и океанских осадков по данным [186].

В случае растворенных форм для большинства химических элементов в первом приближении можно ограничиться учетом поступления с материковым стоком и удаления с морскими аэрозолями (циклическими солями) и донными осадками. При этом в материковом стоке необходимо исключить антропогенную составляющую и циклические соли, которые, поступив в океан, из него удаляются и вновь включаются в сток. Если из материкового стока растворенных веществ вычесть антропогенную составляющую и циклические соли, остаток будет представлен растворимыми продуктами выветривания, которые для под-

держания постоянства солевого состава морской воды должны быть удалены из океана и переведены в донные отложения. Отсюда следует, что при корректном расчете времени пребывания растворенных форм химических элементов в океане необходимо использовать величины не общих потоков растворенных веществ в материковом стоке, а только той их части, которая обусловлена процессами выветривания ($F_{i(W)}$):

$$\tau_i = M_i / F_{i(W)}. \quad (5.16)$$

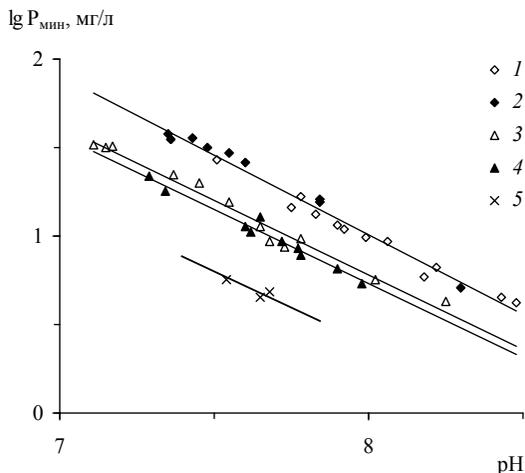


Рис. 5.25. Растворимость фосфатов кальция, осажденных из 35‰ морской воды с разным исходным содержанием растворенных фторидов [188]

1 – 70 сут после осаждения, 1.3 мг F/л; 2 – то же, 9.5 мг F/л; 3 – 15 мес. после осаждения, 1.3 мг F/л; 4 – то же, 9.5 мг F/л; 5 – то же, 25 мг F/л

Перевод растворенных форм химических элементов в донные отложения осуществляется двумя путями. Первый из них связан с захватом осадками морской воды и удержанием ее в форме поровых растворов; второй – с образованием из растворенных веществ живой биомассы, превращением ее в биогенный детрит и осаждением последнего на дно. Второй путь количественно преобладает. Состав биогенного детрита подобен составу океанского планктона [182], и в силу этого можно предполагать существование обратной зависимости между временем пребывания растворенных веществ в океане, с одной стороны, и величиной коэффициента накопления химических элементов в планктоне – с другой:

$$\tau_i \sim 1/K_{H(i)}, \quad (5.17)$$

где $K_{н(i)} = C_{i(PL)}/C_{i(SW)}$ – коэффициент накопления элемента i в планктоне; $C_{i(PL)}$ – концентрация элемента i в планктоне, мкг/кг сухого веса; $C_{i(SW)}$ – концентрация элемента i в морской воде, мкг/л.

Между τ_i и $K_{н(i)}$ действительно имеется обратная зависимость

$$\lg \tau_i = 8.13 - 0.946 \lg K_{н(i)} \quad (5.18)$$

с коэффициентом корреляции $r = 0.955$ (рис. 5.26). Данная зависимость может рассматриваться как подтверждение гипотезы о биогеохимическом контроле времени пребывания растворенных форм химических элементов, в том числе фосфора, в океане.

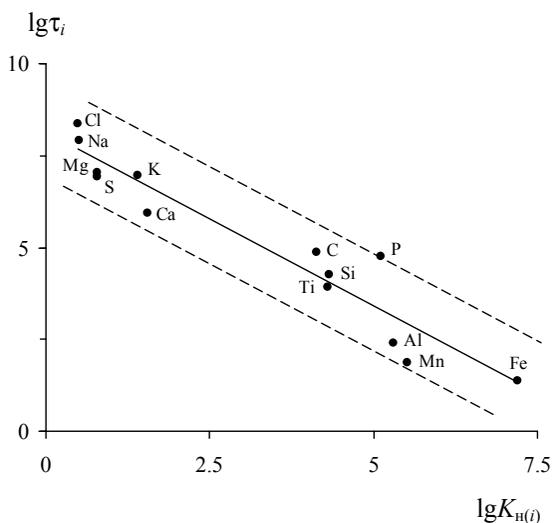


Рис. 5.26. Зависимость времени пребывания растворенных форм химических элементов в океане (τ_i , годы) от величины коэффициентов накопления в планктоне ($K_{н(i)}$, мл/г сухого веса) [201]

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Глобальный гидрологический цикл определяет основные пути миграции вещества в биосфере. В XX столетии антропогенные изменения окружающей среды приобрели повсеместный характер и привели к существенной трансформации миграционных потоков химических элементов. Одним из элементов с наибольшей степенью антропогенной трансформации естественных миграционных потоков является фосфор, который извлекается человеком из недр Земли в количествах, сравнимых с мобилизацией из природных источников, и используется в основной своей массе в виде удобрений, рассеиваясь в окружающей среде. По имеющимся оценкам, до 80% материкового стока растворенного фосфора поступает из антропогенных источников. Во взвешенных наносах количество антропогенного фосфора достигает 50%. Эти величины согласуются с результатами расчета геохимического баланса фосфора в океане, в котором приходные статьи оцениваются по данным для современного периода, а расходные – по данным для доиндустриальной эпохи: невязка баланса практически точно соответствует количеству фосфора, добываемого и используемого в хозяйственной деятельности. Таким образом, миграция фосфора в глобальном гидрологическом цикле определяется примерно равноценными по мощности природными и антропогенными факторами.

Антропогенные изменения миграционных потоков фосфора в глобальном гидрологическом цикле отразились на состоянии всей биосферы. Возможно, самый яркий пример того – процесс эвтрофикации поверхностных вод, который, однако, следует рассматривать не как специфическое, связанное с хозяйственной деятельностью явление, а как ускорение сукцессий водных экосистем, вызванное поступлением избыточных количеств биогенных элементов из антропогенных источников. Наряду с этим в аграрные экосистемы, занимающие значительную долю поверхности суши, с удобрениями вносятся огромные количества биологически активного фосфора, который лишь частично используется растениями, а в основном иммобилизуется и пополняет “неподвижные” формы фосфора в почвах. Можно утверждать, что не только для фосфора, но и для других химических элементов характерной чертой антропогенных изменений является уменьшение замкнутости круговоротов в экосистемах на всех уровнях их организации. Для фосфора – элемента с высокой степенью биофильности – эта тенденция проявляется наиболее сильно.

Вообще, главной причиной современного экологического кризиса, затронувшего все пространство жизни и деятельности человека, является

принципиальная незамкнутость производственно-потребительского цикла, в котором масса выводимых из обращения отходов (400 млрд. т/год) равна величине суммарной биологической продукции органического вещества на суше и в океане. Различие состоит в том, что 99.9% новообразованного органического вещества переводится организмами-консументами и редуцентами в исходные неорганические формы, тогда как отходы хозяйственной деятельности не разлагаются и накапливаются в биосфере. В этой связи особое значение приобретают так называемые “ноосферные” технологии, предназначенные для управления миграционными потоками химических элементов в биосфере с целью сохранения или даже улучшения ее естественного состояния.

Наиболее перспективная, по нашему мнению, коэволюционная стратегия устойчивого развития предполагает встраивание хозяйственной деятельности человека в естественную структурно-функциональную организацию биосферы [198]. Этот подход адекватен недарвиновской области биологической эволюции, суть которой Г.А. Заварзин [85, 86] сформулировал как необходимость соответствия нового уже существующему. В геохимическом аспекте соответствие хозяйственной деятельности существовавшей до человека структурно-функциональной организации биосферы означает неизменность или синхронное пропорциональное изменение потоков веществ, обеспечивающее постоянство состава и структуры биосферы в тех пределах, которые не выводят ее из положения динамической устойчивости. Разработка ноосферных технологий – дело ближайшего будущего, и с этих позиций надо рассматривать все предлагаемые технологические решения по изменению миграции фосфора в биосфере вообще и водных объектах в частности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Абесалашвили Л.Ш., Сунаташвили Г.Д., Карцивадзе А.И.* Макрохимический состав атмосферных осадков Алазанской долины // Тр. Тбилисс. ун-та. 1989. Т. 287. С. 80–84.
2. *Абрамовский Б.П., Ионов В.А., Назаров И.М. и др.* Газы и аэрозольные продукты выброса Северного прорыва Толбачинского извержения // Вулканология и сейсмология. 1979. № 3. С. 3–8.
3. *Авакян А.Б., Каминский В.С., Фальковская-Чернышева Л.Н.* Источники поступления биогенных веществ в крупные водоемы (на примере Ивановковского водохранилища) // Антропогенное эвтрофирование природных вод. Черноголовка, 1977. С. 63–64.
4. *Авилова С.Д.* Некоторая биохимическая характеристика придонных вод северо-западной части Индийского океана // Океанология. 1984. Т. 24. № 3. С. 460–463.
5. *Айдинян Р.Х.* Обмен веществ и образование минеральных коллоидов в первых стадиях почвообразования на массивно-кристаллических породах // Докл. АН СССР. 1949. Т. 67. № 4. С. 729–731.
6. *Айдинян Р.Х.* Зольный обмен между древесной растительностью и черноземными почвами Каменной степи // Почвоведение. 1953. № 9. С. 49–61.
7. *Альшиуллер З.С.* Выветривание месторождений фосфатов – аспекты геохимии и среды // Фосфор в окружающей среде. М.: Мир, 1977. С. 47–116.
8. *Алябина Г.А.* Формирование выноса фосфора из почвы в условиях антропогенного воздействия // Эволюция круговорота фосфора и эвтрофирование природных вод. Л.: Наука, 1988. С. 22–33.
9. *Андреева Р.М., Брусиловский С.А.* К вопросу о роли подземного стока в распределении биогенных элементов в придонных водах Южного Каспия // Комплексные исследования Каспийского моря. Вып. 6. М.: Изд-во МГУ, 1979. С. 84–92.
10. *Арчегова И.Б., Заболоцкая Т.Г., Кононенко А.В. и др.* Продуктивность и круговорот элементов в фитоценозах Севера. Л.: Наука, 1975. 130 с.
11. *Бабьинский З., Беркович К.М., Чалов Р.С.* О соотношении взвешенного и влекомого материала в стоке речных наносов // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 5. География. 2005. № 4. С. 9–15.
12. *Базилевич Н.И., Джафарова Т.С.* Роль растительности в первых стадиях почвообразования на Малом Кавказе // Почвоведение. 1972. № 8. С. 19–29.
13. *Батурин Г.Н.* Фосфориты на дне океана. М.: Наука, 1978. 231 с.
14. *Батурин Г.Н.* Геохимия железомарганцевых конкреций океана. М.: Наука, 1986. 326 с.
15. *Батурин Г.Н.* Фосфатонакопление в океане. М.: Наука, 2004. 464 с.
16. *Батурин Г.Н., Емельянов Е.М., Стрюк В.Л.* О геохимии планктона и взвеси Балтийского моря // Океанология. 1993. Т. 33. № 1. С. 126–132.

17. *Батурин Г.Н., Савенко А.В.* Проблема фосфатизации известняков в свете экспериментальных исследований // *Океанология*. 2002. Т. 42. № 2. С. 210–217.
18. *Батурин Г.Н., Савенко В.С.* О растворимости фосфатов кальция в морской воде // *Геохимия*. 1985. № 4. С. 548–553.
19. *Батурин Г.Н., Савенко В.С.* Фосфор в океанском седиментогенезе // *Океанология*. 1997. Т. 37. № 1. С. 115–122.
20. *Беа Ф., Ферштатер Г.Б., Корретже Л.Г., Бородина Н.С.* Типы распределения фосфора в гранитоидных сериях // *Геохимия*. № 11. С. 1437–1451.
21. *Белусова Н.И.* Роль миграции водно-растворимых веществ в формировании подзолистых Al–Fe–гумусовых почв (по данным лизиметрических исследований) // *Почвоведение*. 1974. № 12. С. 54–69.
22. *Бобрицкая М.А.* Поглощение литофильной растительностью минеральных элементов из массивно-кристаллических пород // *Тр. Почвенного ин-та*. 1950. Т. 34. С. 5–27.
23. *Богдановская В.В.* Количественная оценка химического обмена биогенных элементов через границу вода–осадок // *Автореф. дисс. ... канд. геол.-мин. наук. М.: Ин-т океанологии РАН, 1993. 25 с.*
24. *Большов А.А.* О роли эоловой составляющей и атмосферных осадков в балансе фосфора в Северном Каспии // *Водные ресурсы*. 1985. № 3. С. 135–138.
25. *Борисенков Е.П.* *Климат и деятельность человека*. М.: Наука, 1982. 133 с.
26. *Бродская Н.Г.* *Роль вулканизма в образовании фосфоритов*. М.: Наука, 1974. 200 с.
27. *Бронфман А.М.* Современное изменение ионно-солевого состава и биогенного стока рек в Азовское море // *Водные ресурсы*. 1978. № 3. С. 48–66.
28. *Бруевич С.В.* К химии осадков Охотского моря // *Тр. Ин-та океанологии АН СССР*. 1956. Т. 17. С. 41–132.
29. *Бруевич С.В.* *Проблемы химии моря*. М.: Наука, 1978. 335 с.
30. *Бруевич С.В., Виноградова Е.Г.* Химический состав грунтовых растворов Каспийского моря. Сообщение 1 // *Гидрохимич. материалы*. 1947. Т. 13. С. 129–147.
31. *Бруевич С.В., Виноградова Е.Г.* Химический состав грунтовых растворов Каспийского моря. Сообщение 2 // *Гидрохимич. материалы*. 1947. Т. 13. С. 148–186.
32. *Бруевич С.В., Гудков М.П.* Атмосферная пыль над Каспийским морем (к вопросу о морском осадкообразовании) // *Изв. АН СССР. Сер. географич.* 1954. № 4. С. 18–28.
33. *Бруевич С.В., Зайцева Е.Л.* К химии осадков Берингова моря // *Тр. Ин-та океанологии АН СССР*. 1958. Т. 26. С. 8–108.
34. *Бруевич С.В., Зайцева Е.Л.* К химии осадков северо-западной части Тихого океана // *Тр. Ин-та океанологии АН СССР*. 1960. Т. 42. С. 3–87.
35. *Бруевич С.В., Зайцева Е.Л.* Биогенные элементы в грунтовых растворах Тихого океана // *Тр. Ин-та океанологии АН СССР*. 1964. Т. 47. С. 56–90.

36. *Бруевич С.В., Иваненков В.Н.* Проблемы химического баланса Мирового океана // *Океанология*. 1971. Т. 11. № 5. С. 835–841.
37. *Буторин Н.В., Зиминова Н.А., Курдин В.П.* Донные отложения верхне-волжских водохранилищ. Л.: Наука, 1975. 155 с.
38. *Былинкина А.А.* Режим фосфора в Ивановском водохранилище в вегетационный период 1972 г. // *Тр. Ин-та биологии внутр. вод*. 1974. Вып. 29(32). С. 111–117.
39. *Былинкина А.А., Петухова Л.А.* Поступление соединений фосфора в Рыбинское водохранилище с местным стоком и сточными водами // *Абиотические факторы биологического круговорота в водоемах*. Л.: Наука, 1971. С. 35–42.
40. *Вершинин А.В., Розанов А.Г.* Химический обмен на границе вода–дно в океанах и морях. М.: ГЕОС, 2002. 162 с.
41. *Виноградов А.П.* Примечания редактора // *В.И. Вернадский. Избранные сочинения*. М.: Изд-во АН СССР, 1954. Т. 1. С. 361–367.
42. *Виноградов А.П.* Геохимия редких и рассеянных элементов в почвах. М.: Изд-во АН СССР, 1957. 238 с.
43. *Виноградов А.П.* Введение в геохимию океана. М.: Наука, 1967. 215 с.
44. *Виноградов М.Е., Шушкина Э.А., Копелевич О.В., Шеберстов С.В.* Фотосинтетическая продукция Мирового океана по спутниковым и экспедиционным данным // *Океанология*. 1996. Т. 36. № 6. С. 566–575.
45. *Волков И.И., Севастьянова Е.С., Ягодинская Г.А.* Фосфор в осадках северо-западной части Тихого океана // *Геохимия*. 1974. № 9. С. 1297–1309.
46. *Волостных Б.В.* Формы фосфора в поверхностном микрослое западной части Саргассова моря // *Океанология*. 1979. Т. 19. № 1. С. 73–76.
47. *Вотинцев К.К.* Материалы по динамике биогенных элементов в водах оз. Байкал // *Докл. АН СССР*. 1952. Т. 84. № 2. С. 353–355.
48. *Вотинцев К.К.* *Гидрохимия озера Байкал*. М.: Изд-во АН СССР, 1961. 311 с.
49. *Выхристюк Л.А.* О поступлении и распределении основных химических элементов в донных отложениях Байкала // *Литология и полез. ископаемые*. 1977. № 1. С. 54–65.
50. *Гавришова Н.А., Еники И.Г., Иванов А.И.* Бактерио- и фитопланктон как показатель эвтрофирования Дуная на советском участке // *Антропогенное эвтрофирование природных вод*. Черноголовка, 1977. С. 175–180.
51. *Герасименко Л.М., Заварзин Г.А., Розанов А.Ю., Ушатинская Г.Т.* Роль цианобактерий в образовании фосфатных минералов // *Журн. общей биологии*. 1999. Т. 60. № 4. С. 415–430.
52. *Гибиберия Л.А., Савенко В.С.* Биогенные элементы и органическое вещество в поверхностном микрослое континентальных водоемов // *Докл. АН СССР*. 1991. Т. 320. № 6. С. 1511–1514.
53. *Гибиберия Л.А., Савенко В.С., Фазлуллин С.М.* Биогенные элементы и органическое вещество в поверхностном микрослое вулканических озер // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 5. География*. 1992. № 5. С. 11–15.

54. Гидрометеорология и гидрохимия морей СССР. Т. II. Баренцево море. Вып. II. Гидрохимические условия и океанологические основы формирования биопродуктивности. Л.: Гидрометеоиздат, 1992. 265 с.
55. Гидрометеорология и гидрохимия морей СССР. Т. II. Белое море. Вып. II. Гидрохимические условия и океанологические основы формирования биопродуктивности. Л.: Гидрометеоиздат, 1991. 232 с.
56. *Гинзбург К.Е., Лебедева Л.С.* Методика определения минеральных форм фосфатов почвы // *Агрохимия*. 1971. № 1. С. 125–135.
57. *Глаголева М.А.* Формы миграции элементов в речных водах // *К познанию диагенеза осадков*. М.: Изд-во АН СССР, 1959. С. 5–28.
58. *Глушко В.П., Медведев В.А., Бергман Г.А. и др.* Термические константы веществ. Вып. 9. М.: ВИНТИ, 1979. 574 с.
59. *Голтерман Г.Л.* Вертикальные движения фосфата в пресных водах // *Фосфор в окружающей среде*. М.: Мир, 1977. С. 552–585.
60. *Голубев С.В., Ерофеева Е.А., Савенко А.В., Савенко В.С.* Поведение фосфора на кислотно-основном геохимическом барьере в зоне смешения кислых вулканических и морских вод // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 5. География*. 1998. № 2. С. 60–65.
61. *Горбунов Н.И., Шурина Г.Н.* Значение химического состава, дисперсности и структуры минералов для поглощения фосфатов // *Почвоведение*. 1970. № 12. С. 142–153.
62. *Гордеев В.В.* Речной сток в океан и черты его геохимии. М.: Наука, 1983. 160 с.
63. *Гордеев В.В., Джамалов Р.Г., Зекцер И.С. и др.* Оценка выноса биогенных элементов с речным и подземным стоком в окраинные моря Российской Арктики // *Водные ресурсы*. 1999. Т. 26. № 2. С. 206–211.
64. *Градусов Б.П.* Опыт оценки состава и свойств литогенной основы экосистем мира // *Почвоведение*. 1995. № 2. С. 217–225.
65. *Гранина Л.З.* Поступление осадочного материала в Байкал и процессы раннего диагенеза в донных осадках озера // *Дисс. ... докт. геол.-мин. наук*. М.: Ин-т океанологии РАН, 2007. 239 с.
66. *Григорьев А.А., Будыко М.И.* О периодическом законе географической зональности // *Докл. АН СССР*. 1956. Т. 110. № 1. С. 129–132.
67. *Григорьев Н.А.* Среднее содержание химических элементов в горных породах, слагающих верхнюю часть континентальной коры // *Геохимия*. 2003. № 7. С. 785–792.
68. *Григорьев Н.А.* Средний минеральный состав осадочного слоя континентальной коры // *Литосфера*. 2006. № 3. С. 3–14.
69. *Гришина Л.А., Кондратьева М.П., Копчик Н.Г. и др.* Поток соединений азота, серы, фосфора и ряда катионов в системе компонентов фоновых и загрязненных лесных биогеоценозов // *Мониторинг фонового загрязнения природных сред*. Вып. 4. Л.: Гидрометеоиздат, 1987. С. 271–292.
70. *Гулбрандсен Р.А., Робертсон Ч.Е.* Неорганический фосфор в морской воде // *Фосфор в окружающей среде*. М.: Мир, 1977. С. 141–164.
71. *Гурвич Л.Г.* Металлоносные осадки Мирового океана. М.: Научный мир, 1998. 339 с.

72. *Гурский Ю.Н.* Геохимия литогидросферы внутренних морей. Т. 1. М.: ГЕОС, 2003. 331 с.
73. *Даценко Ю.С.* Гидрохимический режим Учинского водохранилища // Водные ресурсы. 1984. № 2. С. 136–142.
74. *Дедков А.П., Мозжерин В.И., Сафина Г.Р., Гусаров А.В.* Глобальный сток наносов и его изменчивость // Университеты России – фундаментальные исследования. География. Материалы Всероссийской научн. конф. М.: Изд-во МГУ, 2000. С. 70.
75. *Денисова А.И.* Роль азота и фосфора в эвтрофикации Днепра в условиях зарегулированного стока // Антропогенное эвтрофирование природных вод. Черноголовка, 1977. С. 119–125.
76. *Денисова А.И.* Многолетние изменения в стоке биогенных и органических веществ при зарегулировании Днепра // Гидробиологич. журн. 1978. № 2. С. 70–78.
77. *Дзоценидзе Г.С.* Роль вулканизма в образовании осадочных пород и руд. М.: Недра, 1969. 343 с.
78. *Драчев С.М., Кудрявцева Н.А.* О химическом составе донных отложений Ивановского водохранилища // Тр. Ин-та биологии внутр. вод. 1974. Вып. 29(32). С. 102–110.
79. *Дружинин С.Н., Носова В.В., Савенко В.С.* Биогенные элементы в поверхностном микрослое вод Каспийского моря // Гидробиологич. журн. 1990. Т. 26. № 4. С. 96–99.
80. *Дружинин С.Н., Савенко В.С.* Новые данные о содержании биогенных элементов в поверхностном микрослое Каспийского моря // Гидробиологич. журн. 1993. Т. 29. № 4. С. 65–67.
81. *Дубинин А.В.* Геохимия гидроксофосфатов Fe–Са в пелагических осадках: генезис и эволюция состава в процессе диагенеза // Геохимия. 2001. № 6. С. 645–657.
82. *Дубинин А.В., Волков И.И.* Геохимия донных осадков Восточно-Тихоокеанского поднятия: общая характеристика металлоносности // Литология и полез. ископаемые. 1992. № 6. С. 3–24.
83. *Евдокимова Т.И.* Развитие почвообразовательного процесса на метаморфических породах Карелии // Почвоведение. 1957. № 9. С. 60–69.
84. *Ерофеева Е.А., Савенко В.С., Фазлуллин С.М.* Изменение концентраций фосфора и кремния в подкисленных водах устьевых участков рек районов современного вулканизма // Водные ресурсы. 1991. № 4. С. 103–113.
85. *Заварзин Г.А.* Недарвиновская область эволюции // Вестн. Акад. наук. 2000. Т. 70. № 5. С. 403–411.
86. *Заварзин Г.А.* Будущее отбирается прошлым // Вестн. Акад. наук. 2004. Т. 74. № 9. С. 813–822.
87. *Замана Л.В.* Гидрогеохимические условия образования и устойчивости фтор- и гидроксилapatитов в зоне гипергенеза // Докл. Акад. наук. 1993. Т. 331. № 6. С. 723–725.

88. *Захарова Е.А., Савенко В.С.* Биогенные элементы в эстуариях малых рек Кандалакшского залива Белого моря // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 5. География. 1993. № 6. С. 64–67.
89. *Зеленов К.К.* Вулканы как источники рудообразующих компонентов осадочных толщ. М.: Наука, 1972. 212 с.
90. *Зиминова Н.А.* Влияние Ивановского водохранилища на состав стока взвешенных веществ Волги // Водные ресурсы. 1977. № 3. С. 62–69.
91. *Зиминова Н.А., Законнов В.В.* Аккумуляция биогенных элементов в водохранилищах р. Волги // Тез. докл. XXIX Всесоюзн. гидрохимич. совещ. Т. 1. Ростов-на-Дону, 1987. С. 156–157.
92. *Иваненков В.Н.* Основные закономерности распределения компонентов карбонатной системы в океане // Океанология. Химия океана. Т. 1. Химия вод океана. М.: Наука, 1979. С. 108–132.
93. *Иваненков В.Н.* Основные закономерности распределения биогенных элементов в Мировом океане // Океанология. Химия океана. Т. 1. Химия вод океана. М.: Наука, 1979. С. 188–229.
94. *Иванов С.Н.* Физико-химический режим фосфатов торфов и дерново-подзолистых почв. Минск: Сельхозгиз, 1962. 289 с.
95. *Ивлев В.С.* Материалы по изучению баланса вещества в озерах. Баланс железа // Тр. Лимнологич. станции в Косине. 1937. Т. 20. С. 21–60.
96. *Ильин В.Б.* Первичный почвообразовательный процесс и микроэлементы // Почвоведение. 1974. № 6. С. 89–95.
97. *Ковда В.А.* Происхождение и режим засоленных почв. Т. 1. М.: Изд-во АН СССР, 1946. 573 с.
98. *Корнев В.П.* Накопление в листьях деревьев и кустарников фосфора и калия и вымывание их из опада за осенне-зимний период // Почвоведение. 1959. № 4. С. 87–94.
99. *Крайнов С.Р., Матвеева Л.И., Закутин В.П. и др.* Геохимия фосфора в подземных водах с околонейтральной реакцией // Геохимия. 1993. № 4. С. 549–565.
100. *Кудеярова А.Ю.* Биогеохимия орто- и полифосфатов в условиях применения удобрений. М.: Наука, 1993. 240 с.
101. *Кудеярова А.Ю., Трубин А.И.* Синтез алюмофосфорных минералов в зависимости от pH среды и содержания в ней фосфора и алюминия // Почвоведение. 1978. № 5. С. 137–141.
102. *Кузнецов В.К.* Динамика выноса биогенных элементов с различных по площади водосборов // Докл. АН СССР. 1986. Т. 286. № 5. С. 1241–1244.
103. *Кузнецов В.К., Разумихина В.Н.* Общие закономерности пространственно-временной изменчивости стока фосфора // Водные ресурсы. 1987. № 6. С. 131–140.
104. *Кузнецов С.И.* Микрофлора озер и ее геохимическая деятельность. Л.: Наука, 1970. 440 с.
105. *Куприянов В.В., Скакальский Б.Г.* Урбанизация и ее влияние на режим и качество поверхностных вод // Водные ресурсы. 1973. № 2. С. 172–182.

106. *Кылли Р.К.* Динамика фракционного и зольного состава лесных подстилок на буро-псевдоподзолистых, бурых лесных и рендзинных почвах // Почвоведение. 1977. № 2. С. 81–92.
107. *Лейн А.Ю., Логвиненко Н.В., Волков И.И. и др.* Минеральный и изотопный состав диагенетических карбонатных минералов конкреций из восстановленных осадков Калифорнийского залива // Докл. АН СССР. 1975. Т. 224. № 2. С. 426–429.
108. *Лисицын А.П.* Осадкообразование в океане. М.: Наука, 1974. 438 с.
109. *Лисицын А.П.* Биокосная система океанских гидротерм (поступление эндогенного вещества) // Биогеохимия океана. М.: Наука, 1983. С. 60–72.
110. *Лозовик П.А., Басов М.И., Литвиненко А.В.* Оценка поступления химических веществ в гидрографическую сеть с водосборной территории Карелии // Водные ресурсы. 2005. Т. 32. № 5. С. 584–588.
111. *Лойгу Э.О., Вельнер Х.А.* Качество воды и нагрузка малых рек // Экологические модели малых рек и водоемов. Л.: Гидрометеиздат, 1985. С. 53–57.
112. *Лопатин Г.В.* Наносы рек СССР. М.: Гидрометеиздат, 1950. 366 с.
113. *Лукашин В.Н.* Седиментация на континентальных склонах под влиянием контурных течений (Норвежское море, Северо-Западная Атлантика) // Автореф. дисс. ... докт. геол.-мин. наук. М.: Ин-т океанологии РАН, 2005. 53 с.
114. *Лукашин В.Н., Шевченко В.П., Романкевич Е.А. и др.* Потоки осадочного вещества в Юго-Восточной Атлантике // Докл. Акад. наук. 1993. Т. 330. № 5. С. 638–641.
115. *Маккелви В.Е.* Распространенность и распределение фосфора в литосфере // Фосфор в окружающей среде. М.: Мир, 1977. С. 24–47.
116. *Мак-Коннелл Д.* Биоминералогия фосфатов и физиологическая минерализация // Фосфор в окружающей среде. М.: Мир, 1977. С. 462–481.
117. *Максимова А.Е.* Характеристика водных вытяжек из растительного опада различных типов леса Московской области // Почвоведение. 1969. № 5. С. 41–49.
118. *Максимова М.П.* Органический фосфор в водах Индийского океана // Химико-океанологические исследования. М.: Наука, 1977. С. 97–113.
119. *Мартынова М.В.* Азот и фосфор в донных отложениях озер и водохранилищ. М.: Наука, 1984. 160 с.
120. *Мартынова М.В., Жукова Т.В., Остащенко М.М.* Донные отложения в экосистеме Нарочанских озер. 4. Взаимосвязь структурных и функциональных характеристик // Водные ресурсы. 1992. № 3. С. 73–91.
121. *Мартынова М.В., Козлова Е.И.* Фосфор в донных отложениях двух высокотрофных озер // Водные ресурсы. 1987. № 2. С. 103–112.
122. *Мархинин Е.К.* Роль вулканизма в формировании земной коры. М.: Наука, 1967. 255 с.
123. *Мейсон Б.* Основы геохимии. М.: Недра, 1971. 311 с.
124. *Менделеева Н.Б.* Влияние окислительно-восстановительных условий вблизи поверхности раздела на обмен веществ между донными от-

- ложениями и водой // Тез. докл. XXIX Всесоюзн. гидрохимич. совещ. Т. 1. Ростов-на-Дону, 1987. С. 228–229.
125. *Мережко А.И., Величко И.М., Пасичный А.П. и др.* Принципы классификации бассейнов малых рек Украины на функционально-экологической основе. Деп. ВИНТИ № 1126-В89б. Киев, 1989. 45 с.
 126. *Мизандронцев И.Б.* О сезонных изменениях химического состава грунтовых растворов Селенгинского района Байкала // Круговорот вещества и энергии в озерных водоемах. М.: Наука, 1967. С. 109–117.
 127. *Минеев В.Г.* Экологические проблемы агрохимии. М.: Изд-во МГУ, 1988. 258 с.
 128. *Мировой водный баланс и водные ресурсы Земли.* Л.: Гидрометеиздат, 1974. 525 с.
 129. *Мусатов А.П.* Антропогенное эвтрофирование водоемов // Водные ресурсы. 1976. № 3. С. 85–104.
 130. *Назаров Г.В.* Сток биогенных веществ с пашни // Водные ресурсы. 1991. № 6. С. 60–72.
 131. *Назаров Г.В., Кузнецов В.К.* Зональные особенности выноса биогенных элементов с естественных и сельскохозяйственных угодий // Тр. V Всесоюзн. гидрологич. съезда. Т. 5. Л.: Гидрометеиздат, 1991. С. 184–189.
 132. *Неринг Д., Вильде А., Роде К.-Х.* Исследование атмосферного привноса биогенных веществ в Балтийском море // Обмен химическими элементами на границе раздела морской среды. М.: Изд-во АН СССР, 1981. С. 6–15.
 133. *Неговелов С.В., Пестова Н.Г.* О фракционном методе определения минеральных фосфатов почвы по Гинзбург и Лебедевой // Почвоведение. 1978. № 3. С. 140–146.
 134. *Никитина Л.П.* Миграция металлов с активных вулканов в бассейны седиментации. М.: Наука, 1978. 80 с.
 135. *Никонов В.В.* Запасы и состав подстилок вторичных сосняков на северном пределе произрастания // Почвоведение. 1986. № 6. С. 79–88.
 136. *Никонов М.Н.* Происхождение золы в торфах // Докл. АН СССР. 1955. Т. 105. № 2. С. 309–314.
 137. *Нырклов А.А.* О роли гидрослюды в земной коре и некоторых вопросах их систематики и номенклатуры // Изв. АН СССР. Сер. геологич. 1962. № 12. С. 95–101.
 138. *Овичинников Л.Н.* Прикладная геохимия. М.: Недра, 1990. 248 с.
 139. *Орадовский С.Г.* Исследование химического состава морских антарктических льдов // Океанология. 1974. Т. 14. № 1. С. 64–70.
 140. *Пантолин А.Н., Повалишникова Е.С., Захарова Е.А., Хоуленд Р.* Гидрологические и гидрохимические особенности малых эстуариев Кандалакшского залива Белого моря // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 5. География. 1994. № 5. С. 86–96.
 141. *Перельман А.И., Касимов Н.С.* Геохимия ландшафта. М.: Астрей-2000, 1999. 768 с.
 142. *Петербургский А.В., Степанов И.Н., Лучицкая О.А.* Закономерность пространственного распределения содержания фосфора в ряду почв

- горизонтальной зональности Евразии // *Агрохимия*. 1985. № 8. С. 31–37.
143. *Петренчук О.П.* Экспериментальные исследования атмосферного аэрозоля. Л.: Гидрометеиздат, 1979. 264 с.
144. *Полынов Б.Б.* Кора выветривания. М.: Изд-во АН СССР, 1934. 242 с.
145. *Полынов Б.Б.* Валовый почвенный анализ и его толкование // *Избранные труды*. М.: Изд-во АН СССР, 1956. С. 386–394.
146. *Пономарева В.В., Сотникова Н.С.* Закономерности процессов миграции и аккумуляции элементов в подзолистых почвах (лизиметрические наблюдения) // *Биогеохимические процессы в подзолистых почвах*. Л.: Наука, 1972. С. 6–56.
147. *Попов Н.И., Федоров К.Н., Орлов В.М.* Морская вода. Справочное руководство. М.: Наука, 1979. 327 с.
148. *Ревазян Р.Г., Бабаян Э.Г., Халифян М.А.* Характеристика химического состава стоковых вод с деревьев в лесах Дилижанского заповедника // *Биол. журн.* 1983. Т. 36. № 3. С. 219–222.
149. *Ремезов Н.П.* О соотношении между биологической аккумуляцией и элювиальным процессом под пологом леса (по исследованиям в Воронежском государственном заповеднике) // *Почвоведение*. 1958. № 6. С. 3–12.
150. *Ремезов Н.П., Быкова Л.Н., Смирнова К.М.* Потребление и круговорот азота и зольных элементов в лесах Европейской части СССР. М.: Изд-во МГУ, 1959. 284 с.
151. *Рожкова Т.А.* К биогеохимической характеристике ландшафтов Карельского перешейка // *Почвоведение*. 1962. № 6. С. 22–33.
152. *Романкевич Е.А.* Геохимия органического вещества в океане. М.: Наука, 1977. 256 с.
153. *Романкевич Е.А.* Живое вещество Земли (биогеохимические аспекты проблемы) // *Геохимия*. 1988. С. 292–306.
154. *Ронов А.Б., Ярошевский А.А., Мигдисов А.А.* Химическое строение земной коры и геохимический баланс главных элементов. М.: Наука, 1990. 181 с.
155. *Савенко А.В.* Соосаждение фосфора с гидроксидом железа, образующимся при смешении подводных гидротермальных растворов с морской водой (по экспериментальным данным) // *Геохимия*. 1995. № 9. С. 1383–1389.
156. *Савенко А.В.* О взаимосвязанности внутриводоемных циклов фосфора и железа // *Водные ресурсы*. 1998. Т. 25. № 3. С. 330–334.
157. *Савенко А.В.* Экспериментальное моделирование соосаждения фосфора с карбонатом кальция при диагенезе морских осадков // *Геохимия*. 1998. № 7. С. 471–473.
158. *Савенко А.В.* Соосаждение фосфора, мышьяка и ванадия с гидроксидом железа в гидротермальных плюмах // *Докл. Акад. наук*. 1998. Т. 361. № 5. С. 679–681.
159. *Савенко А.В.* Взаимодействие гидроксилатапгита с морской водой // *Океанология*. 1998. Т. 38. № 5. С. 773–776.

160. *Савенко А.В.* Экспериментальное моделирование соосаждения оксианионов (PO_4^{3-} , VO_4^{3-} , CrO_4^{2-} , AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-}) с гидроксидом железа в подводных гидротермальных плюмах // *Геохимия*. 1999. № 3. С. 281–288.
161. *Савенко А.В.* Экспериментальное изучение соосаждения фосфатов с карбонатом кальция // *Водные ресурсы*. 2000. Т. 27. № 1. С. 87–90.
162. *Савенко А.В.* О связи вертикального распределения фосфора с состоянием карбонатной системы в Можайском водохранилище // *Водные ресурсы*. 2000. Т. 27. № 5. С. 609–617.
163. *Савенко А.В.* О механизме накопления фосфора в железомарганцевых конкрециях океана // *Геохимия*. 2001. № 5. С. 573–576.
164. *Савенко А.В.* Сорбция фосфатов на кальците и арагоните из морской воды // *Геохимия*. 2001. № 11. С. 1246–1248.
165. *Савенко А.В.* Гидрохимическая структура устьевых областей малых рек, впадающих в Кандалакшский залив Белого моря // *Океанология*. 2001. Т. 41. № 6. С. 835–843.
166. *Савенко А.В.* Эпитермальный геохимический барьер подводных гидротерм // *Геохимические барьеры в зоне гипергенеза*. М.: Изд-во МГУ, 2002. С. 175–184.
167. *Савенко А.В.* Геохимия стронция, фтора и бора в зоне смешения речных и морских вод. М.: ГЕОС, 2003. 170 с.
168. *Савенко А.В.* Экспериментальное изучение трансформации фосфатов железа и алюминия на геохимическом барьере река–море // *Геохимия*. 2005. № 4. С. 459–464.
169. *Савенко А.В.* Трансформация стока растворенных веществ в устьевых областях Северной Двины и Онеги // *Материалы Всероссийск. конф. с международным участием “Академическая наука и ее роль в развитии производительных сил в северных регионах России”*. 19–21 июня 2006 г. Архангельск. Россия. С. 1–5.
170. *Савенко А.В.* Оценка роли подводного вулканизма в геохимическом балансе марганца и фосфора в океане // *Материалы XVII Международн. науч. конф. (Школы) по морской геологии “Геология морей и океанов”*. 12–16 ноября 2007 г. Т. II. М.: ГЕОС, 2007. С. 71–73.
171. *Савенко А.В.* Физико-химический механизм образования современных диагенетических фосфоритов в океане // *Докл. Акад. наук*. 2008. Т. 418. № 4. С. 526–529.
172. *Савенко А.В., Бадюков Д.Д.* Трансформация стока биогенных элементов и кальция в зоне смешения вод р. Черной и Севастопольского залива // *Материалы XVII Международн. науч. конф. (Школы) по морской геологии “Геология морей и океанов”*. 12–16 ноября 2007 г. Т. III. М.: ГЕОС, 2007. С. 182–184.
173. *Савенко А.В., Батулин Г.Н.* Экспериментальное изучение сорбции фосфора на диоксиде марганца // *Геохимия*. 1996. № 5. С. 472–474.
174. *Савенко А.В., Бреховских В.Ф., Казмирук В.Д.* Межгодовая изменчивость распределения биогенных элементов в устье Волги в период летней межени // *Тр. Международн. науч. конф. “Инновационный по-*

- тенциал естественных наук”. 4–8 декабря 2006 г. Пермь. Россия. Т. 2. С. 129–134.
175. *Савенко А.В., Шевченко В.П.* Сезонная изменчивость распределения растворенных форм биогенных элементов и щелочности в устье Северной Двины // *Водные ресурсы*. 2005. Т. 32. № 4. С. 459–463.
 176. *Савенко В.С.* Экспериментальное изучение условий хемогенного осаждения фосфатов кальция из морской воды // *Докл. АН СССР*. 1978. Т. 243. № 5. С. 1302–1305.
 177. *Савенко В.С.* О содержании фосфора в поверхностной пленке Можайского водохранилища // *Гидробиологич. журн.* 1979. Т. 15. № 6. С. 106–108.
 178. *Савенко В.С.* О физико-химическом механизме образования морских фосфоритов // *Докл. АН СССР*. 1979. Т. 249. № 4. С. 972–976.
 179. *Савенко В.С.* Биогенная седиментация, диагенез и генезис пелагических железомарганцевых конкреций // *Докл. АН СССР*. 1984. Т. 276. № 2. С. 431–434.
 180. *Савенко В.С.* Геохимические аспекты биоседиментации // *Докл. АН СССР*. 1986. Т. 288. № 5. С. 1192–1196.
 181. *Савенко В.С.* К вопросу о роли биоседиментации в образовании донных отложений // *Водные ресурсы*. 1988. № 4. С. 120–129.
 182. *Савенко В.С.* Элементарный химический состав океанского планктона // *Геохимия*. 1988. № 8. С. 1084–1089.
 183. *Савенко В.С.* Роль эолового терригенного материала в осадкообразовании // *Литология и полез. ископаемые*. 1988. № 1. С. 29–40.
 184. *Савенко В.С.* Процессы формирования фосфоритовых и железомарганцевых конкреций (физико-химический анализ) // Автореф. дисс. ... докт. геол.-мин. наук. М.: Ин-т океанологии АН СССР, 1988. 44 с.
 185. *Савенко В.С.* Химия водного поверхностного микрослоя. Л.: Гидрометеоиздат, 1990. 184 с.
 186. *Савенко В.С.* Основные закономерности поведения фосфора в поровых водах морских и океанских осадков // *Литология и полез. ископаемые*. 1990. № 5. С. 33–49.
 187. *Савенко В.С.* Природные и антропогенные источники загрязнения атмосферы. М.: ВИНТИ, 1991. 212 с.
 188. *Савенко В.С.* Физико-химические аспекты формирования современных океанских фосфоритов // *Геохимия*. 1992. № 3. С. 377–388.
 189. *Савенко В.С.* Атмосферные аэрозоли как источник фосфора в водных экосистемах // *Водные ресурсы*. 1995. Т. 22. № 2. С. 187–196.
 190. *Савенко В.С.* Фосфор в атмосферных осадках // *Водные ресурсы*. 1996. Т. 23. № 2. С. 189–199.
 191. *Савенко В.С.* Атмосферная составляющая геохимического баланса фосфора в современном океане // *Докл. Акад. наук*. 1996. Т. 350. № 3. С. 390–392.
 192. *Савенко В.С.* Атмосферное поступление и сток фосфора с водосборов // *Докл. Акад. наук*. 1997. Т. 355. № 1. С. 111–113.

193. *Савенко В.С.* О соотношении биогенной и терригенной взвеси в океане // Докл. Акад. наук. 1999. Т. 364. № 2. С. 251–254.
194. *Савенко В.С.* Сток фосфора в составе взвешенных наносов // Водные ресурсы. 1999. Т. 26. № 1. С. 48–54.
195. *Савенко В.С.* Геохимический баланс фосфора в океане: вклад антропогенных источников // Докл. Акад. наук. 1999. Т. 367. № 2. С. 269–261.
196. *Савенко В.С.* Глобальный гидрологический цикл и геохимический баланс фосфора в океане // Океанология. 2001. Т. 41. № 3. С. 379–385.
197. *Савенко В.С.* Геохимия континентального звена глобального гидрологического цикла // Глобальные изменения природной среды–2001. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2001. С. 274–287.
198. *Савенко В.С.* Что такое жизнь? Геохимический подход к проблеме. М.: ГЕОС, 2004. 203 с.
199. *Савенко В.С.* Физико-химический анализ процессов формирования железомарганцевых конкреций в океане. М.: ГЕОС, 2004. 156 с.
200. *Савенко В.С.* Химический состав взвешенных наносов рек мира. М.: ГЕОС, 2006. 175 с.
201. *Савенко В.С.* Концентрационная функция планктона и время пребывания растворенных форм химических элементов в океане // Геохимия. 2008. № 2. С. 218–220.
202. *Савенко В.С., Ерофеева Е.А.* О механизме сорбции фосфатов на гидроксиде железа // Водные ресурсы. 1999. Т. 26. № 3. С. 353–355.
203. *Савенко В.С., Захарова Е.А.* Фосфор в речном стоке // Докл. Акад. наук. 1995. Т. 345. № 5. С. 682–685.
204. *Савенко В.С., Захарова Е.А.* Основные закономерности поведения фосфора в речном стоке // Водные ресурсы. 1997. Т. 24. № 2. С. 159–168.
205. *Савенко В.С., Захарова Е.А.* Фосфор в водах первичной гидрографической сети // Водные ресурсы. 1997. Т. 24. № 3. С. 292–299.
206. *Савенко В.С., Захарова Е.А.* Фосфор в зоне смешения морских и речных вод // Водные ресурсы. 1998. Т. 25. № 3. С. 321–329.
207. *Савенко В.С., Савенко А.В.* Физико-химический анализ процессов современного океанского фосфоритообразования. М.: ГЕОС, 2005. 142 с.
208. *Самойлова Е.М.* Некоторые особенности биологического круговорота химических элементов в дубраве в связи с ее парцелярным строением // Биологическая продуктивность и круговорот химических элементов в растительных сообществах. Л.: Наука, 1971. С. 245–249.
209. *Сапожников В.В.* Концентрирование фосфатов за счет работы “био-фильтра” в зоне высокопродуктивных районов океана // Химико-океанологические исследования. М.: Наука, 1977. С. 57–59.
210. *Сапожников В.В., Винтовкин В.Р.* Вертикальное распределение минеральных и органических соединений азота в зоне Перуанского апвеллинга // Химико-океанологические исследования. М.: Наука, 1977. С. 60–66.
211. *Сапожников В.В., Зубаревич В.Л.* Тонкая структура вертикального распределения органического и минерального фосфора // Океанология. 1984. Т. 24. № 5. С. 772–776.

212. *Сапожников В.В., Савенко В.С., Цыцарин Г.В., Долгова Е.М.* К изучению атмосферной миграции биогенных элементов (фосфор) // Гидрохимические исследования поверхностных и подземных вод района Можайского водохранилища. М.: Изд-во МГУ, 1977. С. 46–52.
213. *Сапожников В.В., Савенко В.С., Шинкар Г.Г.* Оценка продукционно-деструкционных процессов при помощи автоматизированной регистрации растворенного кислорода, рН, температуры и подводной освещенности // Процессы формирования качества воды в питьевых водохранилищах. М.: Изд-во МГУ, 1979. С. 25–40.
214. *Севастьянова Е.С.* Рассеянный фосфор в современном морском и океанском осадочном цикле. Автореф. дисс. ... канд. геол.-мин. наук. М.: Ин-т океанологии АН СССР, 1983. 23 с.
215. *Семенович Н.И.* Донные отложения Ладожского озера. М.-Л.: Наука, 1966. 122 с.
216. *Сердобольский И.П.* Химия почвы. М.: Изд-во АН СССР, 1953. 176 с.
217. *Скопинцев Б.А.* Формирование современного химического состава Черного моря. Л.: Гидрометеиздат, 1975. 336 с.
218. *Скопинцев Б.А., Карпов А.В.* Органический фосфор в водах Атлантического океана, Средиземного и Черного морей // Химические процессы в морях и океанах. М.: Наука, 1966. С. 94–101.
219. *Слобода А.В.* О биологическом круговороте химических элементов в ельнике-зеленомошнике средней тайги // Почвоведение. 1975. № 10. С. 34–44.
220. *Соколов А.В.* Изучение агрохимических свойств почв СССР // Почвоведение. 1956. № 2. С. 1–15.
221. *Соколов И.А., Караева З.С.* Миграция гумуса и некоторых элементов в профиле лесных вулканических почв Камчатки // Почвоведение. 1965. № 5. С. 12–21.
222. *Соловьева Н.Ф.* Химический состав иловых растворов Онежского озера // Предварительные результаты работ комплексной экспедиции по исследованию Онежского озера. Вып. 4. Петрозаводск: Карелия, 1969. С. 72–74.
223. *Сотникова Н.С.* Сезонная динамика состава лизиметрических и ручьевых вод в подзолистых почвах под хвойными лесами // Почвоведение. 1970. № 10. С. 31–43.
224. *Супаташвили Г.Д.* Гидрохимическая характеристика атмосферных осадков на территории Грузинской ССР // Тр. Тбилисск. ун-та. 1968. Т. 126. Вып. 4. С. 171–181.
225. *Тамбиев С.Б., Люцарев С.В., Авдонин А.С., Коржикова Л.И.* Состав свободно осаждающегося материала, собранного седиментационной ловушкой в глубинных водах Черного моря // Докл. АН СССР. 1988. Т. 298. № 3. С. 724–728.
226. *Таранд А.Х., Ээнсаар А.Э., Аннука Э.Э.* О результатах исследования снежного покрова Таллина // Тр. Ин-та прикладной геофизики. 1988. Вып. 69. С. 52–70.

227. *Тарасов М.Н., Бесчетнова Э.И.* Гидрохимия нижней Волги при регулировании стока (1935–1980 гг.) // Гидрохимич. материалы. 1987. Т. 101. 120 с.
228. *Тарасов М.Н., Смирнов М.П., Крючков И.А., Лаки Г.И.* Речной сток биогенных веществ с территории СССР и его изменение во времени (1936–1980 гг.) // Гидрохимич. материалы. 1988. Т. 103. С. 49–66.
229. *Таусон Л.В.* Геохимия редких элементов в гранитоидах. М.: Изд-во АН СССР, 1961. 230 с.
230. *Томас Ю.А.* Фосфор и эвтрофикация // Фосфор в окружающей среде. М.: Мир, 1977. С. 638–665.
231. *Трифоновна Н.А., Былинкина А.А.* О влиянии донных отложений на содержание биогенных элементов в воде // Тр. Ин-та биологии внутр. вод. 1977. Вып. 36(39). С. 74–91.
232. *Уайт Д.Е., Уоринг Г.А.* Вулканические эманации // Геохимия современных поствулканических процессов. М.: Мир, 1965. С. 9–48.
233. *Фатчихина О.Е.* Динамика содержания фосфора и железа в Черном озере // Гидрохимич. материалы. 1948. Т. 15. С. 180–204.
234. *Филипов А.* Термодинамичен анализ на системата $(\text{K}, \text{NH}_4)_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ с оглед генезиса на таранакита // Годишн. на Софийск. ун-т. Геол.-географ. ф-т. 1977–1978. Т. 70. Кн. 1. Геология. С. 299–307.
235. *Фишер Д.Дж.* Геохимия минералов, содержащих фосфор // Фосфор в окружающей среде. М.: Мир, 1977. С. 165–178.
236. *Фишер Д.Дж.* Определение минералов фосфора // Фосфор в окружающей среде. М.: Мир, 1977. С. 179–194.
237. *Харин Г.С.* Магматизм и формирование литосферы Атлантического океана. М.: Наука, 1993. 256 с.
238. *Хатчинсон Д.* Лимнология. М: Прогресс, 1969. 591 с.
239. *Хендерсон-Селлерс Б., Норкленд Х.Р.* Умирающие озера. Причины и контроль антропогенного эвтрофирования. Л.: Гидрометеиздат, 1990. 279 с.
240. *Хесс П.Р.* Фосфор в озерных осадках // Фосфор в окружающей среде. М.: Мир, 1977. С. 625–637.
241. *Хлебович В.В.* Критическая соленость биологических процессов. Л.: Наука, 1974. 235 с.
242. *Ходсон П.* Значение фосфора для бактерий и вирусов // Фосфор в окружающей среде. М.: Мир, 1977. С. 490–516.
243. *Хорн Р.* Морская химия. М.: Мир, 1972. 399 с.
244. *Хупер Ф.* Происхождение и судьба органических соединений фосфора в водных системах // Фосфор в окружающей среде. М.: Мир, 1977. С. 204–231.
245. *Чернышев Е.П., Барымова Н.А.* Роль антропогенных факторов в формировании стока растворенных веществ // Изв. АН СССР. Сер. географич. 1982. № 5. С. 52–61.

246. *Черняев А.М., Черняева Л.Е.* Гидрогеохимическая классификация малых, редких и рассеянных элементов по особенностям гипергенной миграции // Докл. АН СССР. 1970. Т. 195. № 2. С. 460–463.
247. *Черняев А.М., Черняева Л.Е., Бабченко В.Н.* Гидрохимия малых, редких и рассеянных элементов (Южный Урал, Зауралье и Северный Казахстан). Л.: Гидрометеиздат, 1970. 164 с.
248. *Чуриков Ф.В.* Особенности в поглощении ионов фосфорной кислоты различными почвами // Почвоведение. 1951. № 3. С. 174–182.
249. *Шапаускене Д.А., Линкайтите Э.Ю., Шонаускас К.К.* О концентрациях фосфатов в атмосферном воздухе и осадках // Физические аспекты загрязнения атмосферы. Вильнюс: Изд-во АН ЛитССР, 1974. С. 47.
250. *Шварцев С.Л.* Гидрогеохимия зоны гипергенеза. М.: Недра, 1998. 366 с.
251. *Шкула Н.К., Ломакин М.М.* Потери питательных веществ из серых оподзоленных почв с поверхностным стоком // Почвоведение. 1978. № 4. С. 113–121.
252. *Шилова Е.Н., Стрелкова А.А.* Состав и свойства лизиметрических вод лесных подзолистых почв Южной Карелии // Почвоведение. 1974. № 1. С. 18–28.
253. *Шилькорт Г.С.* Роль культурных почв в поступлении в озера биогенных веществ // Круговорот вещества и энергии в озерных водоемах. М.: Наука, 1975. С. 180–184.
254. *Шулькин В.М., Христофорова Н.К., Чернова Е.Н.* Изменчивость химических параметров в эстуарии р. Меконг. Деп. ВИНТИ № 730-В89. 1989. 24 с.
255. Эволюция круговорота фосфора и эвтрофирование природных вод. Л.: Наука, 1988. 204 с.
256. *Эдельштейн К.К., Даценко Ю.С.* Водоемы суши и их роль в трансформации стока фосфора // Водные ресурсы. 1998. Т. 25. № 5. С. 581–588.
257. *Эдельштейн К.К., Ершова М.Г., Заславская М.Б.* Биохомогенный кальцит – важный компонент круговорота веществ в эвтрофном Можайском водохранилище // Водные ресурсы. 2005. Т. 32. № 4. С. 477–488.
258. *Юдович Я.Э., Кетрис М.П.* Основы литохимии. СПб.: Наука, 2000. 479 с.
259. *Adams F., Van Espen P., Maenhaut W.* Aerosol composition at Chacaltaya, Bolivia, as determined by size fractionated sampling // Atmosph. Environ. 1983. V. 17. № 8. P. 1521–1536.
260. *Ahl T.* Background yield of phosphorus from drainage area and atmosphere: An empirical approach // Hydrobiologia. 1988. V. 170. P. 35–44.
261. *Almgren T., Damelson L.G., Dyrssen L.D. et al.* Release of inorganic matter from sediments in a stagnate basin // Thalassia Jugoslavica. 1975. V. 11. № 1. P. 19–29.
262. *Arcova F.C.S., de Cicco V.* Fluxo de nutrientes atraves da precipitacao, precipitacao interna e escoamen to da Serra do Mar – Nucleo Cunha-Sp. // Boletim Tecnico do Instituto Florestal. 1987. V. 41. № 1. P. 37–58.
263. *Arenas V.F., de la Lanza G.E.* Annual phosphorus budget of a coastal lagoon in the Northwest of Mexico // Environ. Biogeochem. Ecol. Bull. 1983. V. 35. № 2. P. 341–440.

264. *Arfi R.* Hydrology et charge nutritive a l'embouchure du Rhone (Saison fioide) // Bull. Ecol. 1987. № 2. P. 123–130.
265. *Artaxo P., Maenhaut W., Storm H., Van Grieken R.* Aerosol characteristics and sources for the Amazon basin during the wet season // J. Geophys. Res. 1990. V. 95D. № 10. P. 169–171.
266. *Atlas E.L., Calberson C., Pytcowicz R.M.* Phosphate association with Na^+ , Ca^{2+} , and Mg^{2+} in seawater // Marine Chem. 1976. V. 4. № 3. P. 243–254.
267. *Atlas E.L., Pytcowicz R.M.* Solubility behavior of apatites in seawater // Limnol. and Oceanogr. 1977. V. 22. № 2. P. 290–300.
268. *Avnimelech Y.* Calcium-carbonate-phosphate surface complex in calcareous systems // Nature. 1980. V. 288. № 5788. P. 255–257.
269. *Balzer W.* On the distribution of iron and manganese at sediment–water interface: Thermodynamic versus kinetic control // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1982. V. 46. № 7. P. 1153–1161.
270. *Barica J., Armstrong F.A.J.* Contribution by snow to the nutrient budget of some small northwest Ontario lakes // Limnol. and Oceanogr. 1971. V. 16. № 6. P. 891–899.
271. *Barker D.R., Zeitlin H.* Metal-ion concentrations in sea-surface microlayer and size-separated atmospheric aerosol samples in Hawaii // J. Geophys. Res. 1972. V. 77. № 27. P. 5076–5086.
272. *Barrie L., Hoff R.* Five years of air chemistry observation in the Canadian Arctic // Atmosph. Environ. 1985. V. 19. № 12. P. 1995–2010.
273. *Baturin G.N.* Disseminated phosphorus in oceanic sediments – a review // Marine Geol. 1988. V. 84. № 1/2. P. 95–104.
274. *Beers J.R.* Studies on the chemical composition of the major zooplankton groups in Sargasso Sea of Bermuda // Limnol. and Oceanogr. 1966. V. 11. № 4. P. 520–528.
275. *Behrendt H., Fisheries I.* Estimation of the nutrient inputs into medium and large river basins. A case study for German rivers // LOICZ Newsletter. 1999. № 12. P. 1–3.
276. *Belviso S., Nguen B.S., Allard P.* Estimated of carbonyl sulfide (COS) volcanic source strength deduced from COS/CO₂ ratios in volcanic gases // Geophys. Res. Lett. 1986. V. 13. № 2. P. 133–136.
277. *Bennekom A.J. van, Berger G.W., Helder W., Vries R.T.P.* Nutrient distribution in the Zaire estuary and river plume // Netherl. J. Sea Res. 1979. V. 12. № 3/4. P. 296–323.
278. *Bennekom A.J. van, Wetsteijn F.J.* The winter distribution of nutrients in the Southern Bight of the North Sea (1961–1978) and the estuaries of the Scheldt and Rhine/Meuse // Netherl. J. Sea Res. 1990. V. 25. № 1/2. P. 75–87.
279. *Bennett J.P.* Nutrient and sediment budget for the tidal Potomac River and estuary // IAHS Publ. 1983. № 141. P. 217–227.
280. *Berelson W.M., Buchholtz M.R., Hammond D.E. et al.* Radon fluxes measured with the MANOP Bottom Lanker // Deep-Sea Res. 1987. V. 34. № 7. P. 1209–1228.
281. *Berner R.A.* Phosphate removal from sea water by absorption on volcanogenic ferric oxides // Earth and Planet. Sci. Lett. 1973. V. 18. № 1. P. 77–86.

282. *Berner R.A., Ruttenberg K.C., Ingall E.D., Rao J.-L.* The nature of phosphorus burial in modern marine sediments // Interaction of C, N, P and S Biogeochemical Cycles and Global Change. Berlin: Springer-Verlag, 1993. P. 365–378.
283. *Betson R.P.* Bulk precipitation and streamflow quality relationships in an urban area // Water Resour. Res. 1978. V. 14. № 6. P. 1165–1169.
284. *Bishop J.K., Collier R.W., Kettens D.R., Edmond J.M.* The chemistry, biology and vertical flux of particulate matter from the upper 1500 m of the Panama Basin // Deep-Sea Res. 1980. V. 27A. № 7. P. 615–640.
285. *Bishop J.K., Edmond J.M., Kettens D.R. et al.* The chemistry, biology and vertical flux of particulate matter from the upper 400 m of equatorial Atlantic Ocean // Deep-Sea Res. 1977. V. 24. № 6. P. 511–548.
286. *Bloesch J., Sturm M.* Settling flux and sinking velocities of particulate phosphorus (PP) and particulate organic matter carbon (POC) in lake Zug, Switzerland // Sediments and Water Interactions. NY: Springer-Verlag, 1986. P. 481–490.
287. *Boers P.C.M., Van Hese O.* Phosphorus release from the peaty sediments of the Loosdrecht Lake (the Netherlands) // Water Res. 1988. V. 22. № 3. P. 355–363.
288. *Bodungen B., Fisher G., Nothic E.-M., Wefer G.* Sedimentation of krill faeces during spring development of phytoplankton in Bransfield Strait, Antarctica // Mitt. Geol.-Palaont. Inst. Univ. Hamburg. 1987. Hf. 62. S. 243–257.
289. *Borbely-Kiss I., Bozo L., Koltay E. et al.* Elemental composition of aerosol particles under background conditions in Hungary // Atmosph. Environ. 1991. V. 25A. № 3/4. P. 661–668.
290. *Bosman H.H., Kempster P.L.* Precipitation chemistry of Roodeplaat Dam catchment // Water South Africa. 1985. V. 11. № 3. P. 157–164.
291. *Bostrom B., Andersen J.M., Fleicher S., Jansson M.* Exchange of phosphorus across the sediment–water interface // Hydrobiologia. 1988. V. 170. P. 229–244.
292. *Bostrom B., Jansson M., Forsberg C.* Phosphorus release from lake sediments // Arch. Hydrobiol. Beih. Ergebn. Limnol. 1982. V. 18. P. 5–59.
293. *Bowen H.J.M.* Trace elements in biochemistry. L.: Acad. Press, 1966. 241 p.
294. *Bowen H.J.M.* Environmental chemistry of the elements. L.: Acad. Press, 1979. 333 p.
295. *Boynton W.R., Kemp W.M., Keefe P.W.* A comparative analysis of nutrients and other factors influencing estuarine phytoplankton production // Estuarine Comparison. L.: Acad. Press, 1982. P. 23–45.
296. *Broecker W.S., Takahashi T.* Sources and flow patterns of deep-ocean waters as deduced from concentration // J. Geophys. Res. 1985. V. C90. № 4. P. 6925–6939.
297. *Bruland K.W.* Trace elements in seawater // Chemical Oceanography. V. 8. L.: Acad. Press, 1983. P. 157–220.
298. *Brunskill G.J., Povoledo D., Graham B.W., Stainton M.P.* Chemistry of surface sediments of sixteen lakes in Experimental Lakes Area, Northwestern Ontario // J. Fish. Res. Board Canada. 1971. V. 28. P. 277–294.

299. *Brzezinska-Paudyn A., Van Loon J.C., Balicki M.R.* Multielement analysis and mercury speciation in atmospheric samples from the Toronto area // *Water, Air, and Soil Pollut.* 1986. V. 27. № 1. P. 45–56.
300. *Bryers G.G.* Water quality data for Waikato River at Mercer/New Zealand for 1979–1983 // *Mitt. Geol.-Palaont. Inst. Univ. Hamburg.* 1983. Hf. 55. S. 471–475.
301. *Butler E.E., Tibbits S.* Chemical survey of the Tamar estuary. 1. Properties of the water // *J. Marine Biol. Assoc. U.K.* 1972. V. 52. P. 681–699.
302. *Cahill T.H., Nebel P.K., Verhoff F.N.* Phosphorus dynamics in a natural river system // *Aiche Symposium Series. Water–1974: II. Municipal Water Treatment.* 1975. V. 71. № 145. P. 44–56.
303. *Cailloux A.* Sur une poussiere transportee par le vent dans le Golfe Persique // *C.R. Acad. Sci.* 1963. V. 256. № 11. P. 2439–2440.
304. *Campbell I.C.* Inputs and outputs of water and phosphorus from four Victorian Catchments // *Austral. J. Marine and Freshwater Res.* 1978. V. 29. № 5. P. 577–584.
305. *Caraco N.F.* Influence of human populations on P transport to aquatic systems: A regional scale study using large rivers // *Phosphorus in the Global Environment.* Chichester: J. Willey, 1995. P. 235–244.
306. *Cauwet G., Sidorov I.* The biogeochemistry of Lena River: Organic carbon and nutrients distribution // *Marine Chem.* 1996. V. 53. № 3/4. P. 211–227.
307. *Chambers R.M., Fourourean J.W., Hollibaugh J.T., Vink S.M.* Importance of terrestrially-derived particulate phosphorus to phosphorus dynamics in West coast estuary // *Estuaries.* 1995. V. 18. № 3. P. 518–526.
308. *Chang S.C., Jackson M.L.* Fractionation of soil phosphorus // *Soil Sci.* 1957. V. 84. P. 133–144.
309. *Chapra S.C.* Comment on “An empirical method of estimating the retention of phosphorus in lakes” by W.B. Kirchner and P.J. Dillon // *Water Resour. Res.* 1975. V. 11. № 6. P. 1033–1034.
310. *Chase E.M., Sayles F.L.* Phosphorus in suspended sediments of the Amazon River // *Estuar. Coast. Marine Sci.* 1980. V. 11. № 2. P. 383–391.
311. *Chen L., Arimoto R., Duce R.A.* The sources and form of phosphorus in marine aerosol particles and rain from northern New Zealand // *Atmosph. Environ.* 1985. V. 19. № 5. P. 779–787.
312. *Chow T.J., Mantyla A.W.* Inorganic nutrient anions in deep ocean waters // *Nature.* 1965. V. 206. № 4982. P. 383–385.
313. *Clarke A., Holmes L.J., White M.G.* The annual cycle of temperature, chlorophyll and major nutrients at Signy Island, South Orkney Islands, 1969–82 // *British Antarctic Surv. Bull.* 1988. V. 80. P. 65–86.
314. *Clark J.F., Simpson H.J., Bopp R.F., Deck B.* Geochemistry and loading history of phosphate and silicate in the Hudson estuary // *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 1992. V. 34. № 2. P. 213–233.
315. *Cole J.J., Caraco N.F., Likens G.E.* A significance source of phosphorus to an oligotrophic lake // *Limnol. and Oceanogr.* 1990. V. 35. № 6. P. 1230–1237.
316. *Colman A.S., Holland H.D.* The global diagenetic flux of phosphorus from marine sediments to the oceans: Redox sensitivity and the control of atmos-

- pheric oxygen levels // Marine authigenesis: From global to microbial. SEPM Special Publ. № 66. Soc. Sediment. Geol. 2000. P. 53–75.
317. *Conley D.J., Stalnacke P., Pitkanen H., Wilander A.* The transport and retention of dissolved silicate by rivers in Sweden and Finland // *Limnol. and Oceanogr.* 2000. V. 45. № 8. P. 1850–1853.
 318. *Cooper A.B., Thomsen C.E.* Nitrogen and phosphorus in stream waters from adjacent pasture, pine and nativ forest catchments // *N.Z. J. Marine and Freshwater Res.* 1988. V. 22. № 2. P. 279–291.
 319. *Copin-Montegut C., Copin-Montegut G.* Chemical analyses of suspended particulate matter collected in the northeast Atlantic // *Deep-Sea Res.* 1972. V. 19. P. 445–452.
 320. *Cornille P., Maenhaut W., Pacyna J.M.* Sources and characteristics of the atmospheric aerosol near Damascus, Syria // *Atmosph. Environ.* 1990. V. 24A. № 5. P. 1083–1093.
 321. *Correll D.L., Goff N.M., Peterjohn W.T.* Ion balances between precipitation inputs and Rhode River watershed discharges // *Geological Aspects of Acid Deposition.* Ch. 5. 1988. P. 77–111.
 322. *Croterud O.* Lake acidification – a complex phenomenon elucidated by studies of fifteen lakes in Finnemarka, Southern Norway // *North. J. Agr. Sci.* 1987. V. 1. Suppl. 178 p.
 323. *Dando P.R., Hughes J.A., Leahy Y. et al.* Earthquakes increase hydrothermal venting and nutrients inputs into the Aegean // *Continent. Shelf Res.* 1995. V. 15. № 6. P. 655–662.
 324. *Darchambeau F., Thys I., Leporcq B. et al.* Influence of zooplankton stoichiometry on nutrient sedimentation in a lake system // *Limnol. and Oceanogr.* 2005. V. 50. № 3. P. 905–913.
 325. *Davis J.S., Keller H.M.* Dissolved loads in streams and rivers – discharge and seasonally related variations // *IAHS Publ.* 1983. № 141. P. 79–89.
 326. *Delumuea R.G., Petel R.L.* Wet and dry deposit of phosphorus into lake Huron // *Water, Air, and Soil Pollut.* 1978. V. 10. № 2. P. 187–198.
 327. *Demuyneck M., Ranh K.A., Janssenes M.* Chemical analysis of airborne particulate matter during a period of unusually high pollution // *Atmosph. Environ.* 1976. V. 10. № 1. P. 21–26.
 328. *Denant V., Saliot A.* Seasonal variations of nutrients (NO₃, NO₂, NH₄, PO₄ and Si(OH)₄) and suspended matter in the Rhone delta, France // *Oceanol. Acta.* 1990. V. 13. № 1. P. 47–52.
 329. *De Sousa S.N.* Studies on the behavior of nutrients in the Mandovi estuary during premonsoon // *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 1983. V. 16. № 4. P. 299–308.
 330. *Diez J.S., Alvera B., Poigdefabregas J.* Streamflow-water chemistry relationships in the Alpine environment: A case study in a Pyrenean watershed // *Mitt. Hydrogr. Dienst. Osterr.* 1991. Hf. 65/66. S. 119–123.
 331. *Dickson A.G., Riley J.P.* The estimation of acid dissociation constants in seawater media from potentiometric titrations with strong base // *Marine Chem.* 1979. V. 7. № 2. P. 101–109.
 332. *Dillon P.J., Kirchner W.B.* The effects of geology and land use on the export of phosphorus from watersheds // *Water Res.* 1975. V. 9. № 2. P. 135–148.

333. *Dillon P.J., Kirchner W.B.* Reply // *Water Resour. Res.* 1975. V. 11. № 6. P. 1035–1036.
334. *Dorsey T.F., Kaplan I.R.* Discussion of the Redfield ratio and bacterial fluxes to explain particulate organic carbon transport to the deep sea // *Основные направления геохимии.* М.: Наука, 1995. С. 275–288.
335. *Druzkowski M., Szczepanowicz B.* Migracja pierwiastków w wodach powierzchniowych i opadach atmosferycznych na obszarze małej zlewni Pogorza Karpackiego // *Folia Geogr. Ser. Geogr.-Phys.* 1988. V. 20. P. 101–120.
336. *Duce R.A., Liss P.S., Merrill J.T. et al.* The atmospheric input of trace species to the world ocean // *Global. Biogeochem. Cycles.* 1991. V. 5. № 3. P. 192–259.
337. *Eastman K.W., Church T.M.* Behavior of iron, manganese, phosphate and humic acid during mixing in a Delaware Salt Mach Creek // *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 1984. V. 18. № 4. P. 447–458.
338. *Edmond J.M., Boyle E.A., Grant B., Stallard R.F.* The chemical mass balance in the Amazon plume I: The nutrients // *Deep-Sea Res.* 1981. V. A28. № 11. P. 1339–1374.
339. *Edmond J.M., Spivack A., Grant B.C. et al.* Chemical dynamic of the Changjiang estuary // *Continent. Shelf Res.* 1985. V. 4. № 1/2. P. 17–36.
340. *Eggleton R.A., Foudoulis C., Varkevisser D.* Weathering of basalt: Changes in rock chemistry and mineralogy // *Clays and Clay Minerals.* 1987. V. 35. № 3. P. 161–169.
341. *Eisenreich S.J., Emmling P.J., Beeton A.M.* Atmospheric loading of phosphorus and other chemicals to lake Michigan // *J. Great Lake Res.* 1977. V. 3. № 3/4. P. 291–304.
342. *Emerson S.* Early diagenesis in anaerobic lake sediments: Chemical equilibrium in interstitial waters // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1976. V. 40. № 8. P. 925–934.
343. *Enell M., Lofgren S.* Phosphorus in interstitial water: Methods and dynamics // *Hydrobiologia.* 1988. V. 170. P. 103–132.
344. *Farley D.A., Werritty A.* Hydrochemical budgets for the Loch Dee experimental catchments, Southwest Scotland (1981–1985) // *J. Hydrol.* 1989. V. 109. № 3/4. P. 351–368.
345. *Feely R.A., Baker E.T., Marumo K. et al.* Hydrothermal plume particles and dissolved phosphate over the superfast-spreading southern East Pacific Rise // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1996. V. 60. № 13. P. 2297–2323.
346. *Feely R.A., Massoth G.J., Baker E.T. et al.* The effect of hydrothermal processes on midwater phosphorus distribution in the North East Pacific // *Earth and Planet. Sci. Lett.* 1990. V. 96. № 3/4. P. 305–318.
347. *Feely R.A., Massoth G.J., Trefry J.T. et al.* Composition and sedimentation of hydrothermal plume particles from North Cleft segment, Juan de Fuca Ridge // *J. Geophys. Res.* 1994. V. 99. № B3. P. 4985–5006.
348. *Feist T., Kevern N.R.* Nutrient study of a new reservoir Sessions Lake, Michigan // *Mich. Acad.* 1989. V. 21. № 4. P. 339–358.

349. *Filippelli G.M., Delaney M.L.* Phosphorus geochemistry of equatorial Pacific sediments // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1996. V. 60. № 9. P. 1479–1495.
350. *Fox L.E., Sager S.L., Wofsy S.C.* Factors controlling the concentrations of soluble phosphorus in the Mississippi estuary // *Limnol. and Oceanogr.* 1985. V. 30. № 4. P. 826–832.
351. *Fox L.E., Sager S.L., Wofsy S.C.* The chemical control of soluble phosphorus in the Amazon estuary // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1986. V. 50. № 5. P. 783–794.
352. *Fraser A.S.* Tributary and point source total phosphorus loading to lake Erie // *J. Great Lake Res.* 1987. V. 13. № 4. P. 659–666.
353. *Froelich P.N., Bender M.L., Heath G.R. et al.* The marine phosphorus cycle // *Amer. J. Sci.* 1982. V. 282. № 4. P. 474–511.
354. *Froelich P.N., Kaul L.W., Byrd J.T. et al.* Arsenic, barium, germanium, tin, dimethylsulfide and nutrient biogeochemistry in Charlot Harbour, Florida, a P-enriched estuary // *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 1985. V. 20. № 3. P. 239–264.
355. *Frossard E., Brossard M., Hedley M.J., Metherell A.* Reactions controlling the cycling of P in soils // *Phosphorus in the Global Environment.* Chichester: J.Willey, 1995. P. 107–137.
356. *Furumai H., Kondo T., Ohgaki S.* Phosphorus exchange kinetics and exchangeable phosphorus forms in sediments // *Water Res.* 1989. V. 23. № 6. P. 685–691.
357. *Gaillard J.-F., Sarazin G., Pauwels H. et al.* Interstitial water and sediment chemistries of lake Alguebelette (Savoy, France) // *Chem. Geol.* 1987. V. 63. № 1/2. P. 73–84.
358. *Gardner L.R.* The role of rock weathering in the phosphorus budget of terrestrial watershed // *Biogeochemistry.* 1990. V. 11. № 2. P. 97–110.
359. *Glancy P.A.* Stream flow, sediment transport, and nutrient transport at incline village, lake Tahoe, Nevada, 1970–1973 // *U.S. Geol. Surv. Water Supply Pap.* 1988. № 2313. P. 1–34.
360. *Glenn J.L.* Bottom sediments and nutrients in the tidal Potomac system, Maryland and Virginia // *Surv. Water Supply Pap.* 1988. № 2234F. 74 p.
361. *Golachowska J.B.* Phosphorus forms and their seasonal changes in water and sediments of lake Plubsee // *Arch. Hydrobiol.* 1979. V. 86. № 2. P. 217–241.
362. *Goldberg E.D., Broecker W.S., Gross M.G., Turekian K.K.* Marine chemistry // *Radioactivity in the Marine Environment.* Washington: Nat. Acad. Sci., 1971. P. 137–146.
363. *Golterman H.L.* Natural phosphate sources in relation to phosphate budgets: A contribution to the understanding of eutrophication // *Water Res.* 1973. V. 7. № 1/2. P. 3–17.
364. *Golterman H.L., Meyer M.L.* The geochemistry of two hard water rivers, the Rhine and Rhone. Part 4. The determination of the solubility product of hydroxyl-apatite // *Hydrobiologia.* 1985. V. 126. P. 25–29.
365. *Gorham E.* Factors influencing supply of major ions to inland // *Geol. Soc. Amer. Bull.* 1961. V. 72. P. 795–840.

366. *Gosso E., Tartari G., Valsecchi S. et al.* Hydrochemistry of remote high altitude lakes in the Himalayan region // Verh. Internat. Verein. Limnol. 1993. V. 25. P. 800–803.
367. *Goszczyńska W.* The effect of aerially transported dusts on lake eutrophication // Bull. L'academy Polonese Sci. Ser. Biol. 1981. V. 29. № 5/6. P. 231–238.
368. *Graham W.F., Duce R.A.* Atmospheric pathway of the phosphorus cycle // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1979. V. 43. № 4. P. 1195–1208.
369. *Graham W.F., Duce R.A.* Atmospheric inputs of phosphorus to remote tropical islands // Pacific Sci. 1981. V. 35. № 3. P. 241–255.
370. *Graham W.F., Duce R.A.* The atmospheric transport of phosphorus to the western North Atlantic // Atmosph. Environ. 1982. V. 16. № 5. P. 1089–1097.
371. *Graham W.F., Piotrowicz S.R., Duce R.A.* The sea as a source of atmospheric phosphorus // Marine Chem. 1979. V. 7. № 4. P. 325–342.
372. *Grant M.C., Lewis W.M.* Chemical loading rates from precipitation in the Colorado Rockies // Tellus. 1982. V. 34. № 1. P. 74–88.
373. *Greenwald I.* The effect of phosphate on solubility of calcium and magnesium phosphate // J. Biol. Chem. 1945. V. 161. № 2. P. 697–704.
374. *Grobbelaar J.U., House W.A.* Phosphorus as a limiting resource in inland waters: Interaction with nitrogen // Phosphorus in the Global Environment. Chichester: J.Wiley, 1995. P. 255–273.
375. *Grobler D.C., Silberbauer M.J.* The combined effect of geology, phosphate sources and runoff on phosphate export from drainage basis // Water Res. 1985. V. 19. № 8. P. 975–981.
376. *Guigliano M., Cossu R.* Atmospheric nutrient loading to the Venetian lagoon // Sci. Total Environ. 1983. V. 29. P. 49–63.
377. *Guldbransen R.A., Gremer M.* Physical and chemical factors in the formation of marine apatite // Econom. Geol. 1969. V. 64. № 4. P. 365–382.
378. *Gunnars A., Blomqvist S., Johansson P., Andersson C.* Formation of Fe(III) oxyhydroxide colloids in freshwater and brackish seawater, with incorporation of phosphate and calcium // Geochim. et Cosmochim. Acta. 2002. V. 66. № 5. P. 745–758.
379. *Guohui Y., Jiayi Z., Xiangui L.* The biogeochemical behavior pollutants and nutrients in the Changjiang estuary and its adjacent sea areas // Biogeochemical Study of the Changjiang Estuary. China Ocean Press, 1990. P. 1–15.
380. *Hammond D.E., Giordani P., Montanari G. et al.* Benthic flux measurements in NW Adriatic coastal waters // Met. Soc. Geol. Italy. 1984. № 27. P. 461–467.
381. *Hanley P.K., Murphy M.D.* Soil and fertilizer phosphorus in the Irish ecosystem // Water Res. 1973. V. 7. № 1/2. P. 197–210.
382. *Heiskanen A.-S., Leppanen J.M.* Estimation of export production in the coastal Baltic Sea: Effect of resuspension and microbial decomposition on sedimentation measurements // Hydrobiologia. 1995. V. 316. P. 211–224.
383. *Hendry C.D., Brezonik P.L.* Chemistry of precipitation at Gainesville, Florida // Environ. Sci. and Technol. 1980. V. 14. № 7. P. 843–849.

384. *Herut B., Collier R., Krom M.L.* The role of dust in supplying nitrogen and phosphorus to the Southern Mediterranean // *Limnol. and Oceanogr.* 2002. V. 47. № 3. P. 870–878.
385. *Herve S., Kauppi L.* Effects of filtration on the determination of phosphate phosphorus in runoff waters // *Aqua Fennica.* 1986. V. 16. № 2. P. 151–155.
386. *Hieltjes A.H.M., Lijklema L.* Fractionation of inorganic phosphates in calcareous sediments // *J. Environ. Qual.* 1980. V. 9. P. 405–407.
387. *Hillbricht-Ilkowska A., Reszkowski L., Sharpley A.N.* Phosphorus transfers and landscape structure: Riparian sites and diversified land use patterns // *Phosphorus in the Global Environment.* Chichester: J.Wiley, 1995. P. 201–228.
388. *Hirata T., Muraoka K.* The relation between water migration and chemical processes in a forest ecosystem // *Tracers in Hydrology.* IAHS Publ. 1993. № 215. P. 31–40.
389. *Ho C.L., Barrett B.B.* Distribution of nutrients in Louisiana's coastal water influenced by the Mississippi River // *Estuar. Coast. Marine Sci.* 1977. V. 5. № 1. P. 173–195.
390. *Holby O.* Biochemical processes in fish farm and Weddell Sea sediments. Goteborg: Ph. D. Thesis Univ., 1991. 40 p.
391. *Holdren G.C., Armstrong D.E.* Interstitial ion concentrations as an indicator of phosphorus release and mineral formation in lake sediments // *Sediments and Water Interactions.* NY: Springer-Verlag, 1986. P. 133–147.
392. *Holland H.D.* The oxygen content of our atmosphere // *Earth and Mineral. Sci.* 1985. V. 55. № 12. P. 14–17.
393. *Hollibaugh J., Buddemeier R.W., Smith S.V.* Contributions of colloidal and high molecular weight dissolved material to alkalinity and nutrient concentrations in shallow marine and estuarine systems // *Marine Chem.* 1991. V. 34. № 1. P. 1–27.
394. *Holm N.G.* Phosphorus exchange through the sediment–water interface. Mechanism studies of dynamic processes in the Baltic Sea. Stockholm: Ph. D. Thesis Univ., 1978. 149 p.
395. *Honjo S., Manganini S.J., Cole J.J.* Sedimentation of biogenic matter in the deep ocean // *Deep-Sea Res.* 1982. V. 29A. № 5. P. 609–625.
396. *Horvath L., Meszaros A., Meszaros E., Varhelyi G.* On the atmospheric deposition of nitrogen and phosphorus into lake Balaton // *Idojaras.* 1981. V. 85. № 4. P. 194–200.
397. *Hosomi M., Okada M., Sudo R.* Release of phosphorus from lake sediments // *Environ. Internat.* 1982. V. 7. P. 93–98.
398. *House W.A.* Geochemical cycling of phosphorus in river // *Appl. Geochem.* 2003. V. 18. P. 739–748.
399. *House W.A., Donaldson L.* Adsorption and coprecipitation of phosphate on calcite // *J. Colloid Interface Sci.* 1986. V. 112. № 2. P. 309–323.
400. *Huang S., Yang J., Weidong J. et al.* Silicon, nitrogen and phosphorus in the Changjiang River mouth water // *Continent. Shelf Res.* 1985. V. 4. № 1/2. P. 17–36.
401. *Istvanovics V., Herodek S.* Phosphorus fractions and their mobility in sediments from Neusiedlersee // *Ber. Biol. Stat. Neusiedlersee Biol. Forschungsinst. Burgenland.* 1985. № 55. S. 19–26.

402. *Jager P., Rohrs J.* Phosphorfallung uber Calciumcarbonat im eutrophen Wallersee (Salzburger Alpenvorland, Osterreich) // Internat. Rev. Gesamt. Hydrobiol. 1990. Hf. 75. № 2. S. 153–173.
403. *Jahnke R.A.* The synthesis and solubility of carbonate fluorapatite // Amer. J. Sci. 1984. V. 284. № 1. P. 58–78.
404. *Jahnke R.A.* Early diagenesis and recycling of biogenic debris at the sea floor, Santa Monica Basin, California // J. Marine Res. 1990. V. 48. № 2. P. 413–436.
405. *James W.F., Kennedy R.H., Gaugush R.F.* Effects of large scale metalimnetic migration event on phosphorus dynamics in a north-temperate reservoir // Canad. J. Fish. Aquat. Sci. 1990. V. 47. № 1. P. 156–162.
406. *Jensen H.S., Mortensen P.B., Andersen F.O. et al.* Phosphorus cycling in a coastal marine sediment, Aarhus Bay, Denmark // Limnol. and Oceanogr. 1993. V. 40. № 5. P. 908–917.
407. *Johnson M.G., Nicholls K.H.* Temporal and spatial variability in sediment and phosphorus loads to lake Simcoe, Ontario // J. Great Lake Res. 1989. V. 15. № 2. P. 265–282.
408. *Jones E.* Contribution of rainwater to the nutrient economy of soil in northern Nigeria // Nature. 1960. V. 188. № 4748. P. 432.
409. *Joos F., Baltensperger U.* A field study on chemistry, S(IV) oxidation rates and vertical transport during fog conditions // Atmosph. Environ. 1991. V. 25A. № 2. P. 217–230.
410. *Justic D., Rabalais N.N., Turner R.E.* Stoichiometric nutrient balance and origin of coastal eutrophication // Marine Pollut. Bull. 1995. V. 30. № 1. P. 41–46.
411. *Karl D.M., McMurtry G.M., Malahoff A., Garcia M.O.* Loihi Seamount, Hawaii: A mid-plate volcano with a distinctive hydrothermal system // Nature. 1988. V. 335. № 6190. P. 532–535.
412. *Karlsson X., Hasanen E., Nordlund O.P.* Major inorganic ions in North Pole snow samples // Chemosphere. 1985. V. 14. № 8. P. 1127–1131.
413. *Kelderman P.* Sediment–water exchange in lake Grevelingen under different environmental conditions // Netherl. J. Sea Res. 1984. V. 18. № 3/4. P. 286–311.
414. *Kelderman P., Van de Repe A.M.* Temperature dependence of sediment–water exchange in lake Grevelingen, SW Netherlands // Hydrobiologia. 1982. V. 92. P. 484–490.
415. *Kelly J.M.* Annual elemental input/output estimates for two forested watersheds in eastern Tennessee // J. Environ. Qual. 1988. V. 17. № 3. P. 463–468.
416. *Kemp-Nielsen L.* Mud–water exchange of phosphate and other ions in undisturbed sediment cores and factors affecting the exchange rates // Arch. Hydrobiol. 1974. V. 73. № 2. P. 218–237.
417. *Kennedy R.H., James W., Montgomery B.H., Nix J.* The influence of sediments on the nutrient status of DeGray Lake, Arkansas // Sediments and Water Interactions. NY: Springer-Verlag, 1986. P. 481–490.
418. *Kim D., Schuffert J.D., Kastner M.* Francolite authigenesis in California continental slope sediments and its implications for the marine P cycle // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1999. V. 63. № 19/20. P. 3477–3485.

419. *Kim K.H., Burnett W.C.* Uranium-series growth history of a quaternary phosphatic crust from the Peruvian continental margin // *Chem. Geol. (Isot. Geosci. Sect.)*. 1986. V. 58. № 3. P. 227–244.
420. *Kinkead J.D., Chatterjee R.M.* A limnological survey of nearshore waters of lake Superior // *Proc. 17th Conf. Great Lakes Res.* 1974. P. 549–573.
421. *Klapwijk S.P., Bruning C.* Available phosphorus in the sediments of eight lakes in the Netherlands // *Sediments and Water Interactions*. NY: Springer-Verlag, 1986. P. 391–398.
422. *Kleiner J.* Coprecipitation of phosphate with calcite in lake water: A laboratory experiment modeling phosphorus removal with calcite in lake Constance // *Water Res.* 1988. V. 22. № 10. P. 1259–1265.
423. *Knauer G.A., Martin J.H., Bruland K.W.* Fluxes of particulate carbon, nitrogen and phosphorus in the upper water column of the northeast Pacific // *Deep-Sea Res.* 1979. V. 26A. № 1. P. 97–108.
424. *Kohonen T.* Influence of sampling frequency on the estimates of runoff water quality // *Publ. Water Res. Inst.* 1982. V. 27. P. 1–30.
425. *Kronberg B.I., Lammers U., Schutt M., Jonge V.N.* VALDIVIA Cruise October 1981: Mineral nutrients in the Elbe, Weser and Ems River and German Bight // *Mitt. Geol.-Palaont. Inst. Univ. Hamburg*. 1982. Hf. 52. S. 655–666.
426. *Kudo I., Matsunaga K.* Behavior of nutrients and heavy metals in a high productive estuary // *Bull. Jap. Soc. Sci. Fish.* 1989. V. 55. № 6. P. 957–962.
427. *Laakkonen A., Malkki P., Niemi A.* Studies on the sinking, degradation and sedimentation of organic matter of Hanko peninsula, entrance to the Gulf of Finland, in 1979 (progress report) // *Meri*. 1981. № 9. P. 3–42.
428. *Lang G.A., Morton J.A., Fontaine T.D.* Total phosphorus budget for lake St. Clair: 1975–80 // *J. Great Lake Res.* 1988. V. 14. № 3. P. 257–266.
429. *Larsen D.P., Mercier H.T.* Phosphorus retention capacity of lakes // *J. Fish. Res. Board Canada*. 1976. V. 33. P. 1742–1750.
430. *Lawson D.R., Winchester J.W.* Sulfur, potassium and phosphorus associations in aerosols from South American tropical rain forests // *J. Geophys. Res.* 1979. V. 84. № 7. P. 3723–3727.
431. *Lebo M.E., Sharp J.H.* Modeling phosphorus cycling in a well-mixed coastal plain estuary // *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 1992. V. 35. № 2. P. 235–252.
432. *Lee R., Patterson R.* Size determination of atmospheric phosphate, nitrate, chloride and ammonium particulate in several urban areas // *Atmosph. Environ.* 1966. V. 3. № 2. P. 249–255.
433. *Leidig S.-W.A., Mollenhauer K.* Runoff processes and dissolved substances during flood events in small differentially used drainage areas // *Dissolved Loads of Rivers and Surface Water Quantity. Quality Relationships*. IAHS Publ. 1983. № 141. P. 121–129.
434. *Leopoldo P., Franken W., Salati E., Ribeiro M.* Towards a water balance in the Central Amazonian region // *Experientia*. 1987. V. 43. № 3. P. 222–233.
435. *Leppanen J.-M.* Cycling of organic matter during vernal growth period in the open Northern Baltic proper. IV. Sinking of particulate matter // *Finn. Marine Res.* 1988. № 255. P. 97–118.

436. *Levin Z., Lindberg J.* Size distribution, chemical composition and optical properties of urban and desert aerosols in Israel // *J. Geophys. Res.* 1979. V. 84C. № 11. P. 6941–6950.
437. *Levitus S., Concright M.E., Reid J.L. et al.* Distribution of nitrate, phosphate and silicate in the world ocean // *Progr. Oceanogr.* 1993. V. 31. P. 245–273.
438. *Lewis W.M.* Precipitation chemistry and nutrient loading by precipitation in a tropical watershed // *Water Resour. Res.* 1981. V. 17. № 1. P. 169–181.
439. *Lewis W.M., Grant M.C.* Effect of the May–June mount St. Helens eruptions on precipitation chemistry in central Colorado // *Atmosph. Environ.* 1981. V. 15. № 9. P. 1539–1542.
440. *Li Y.-H., Schoonmaker J.E.* Chemical composition and mineralogy of marine sediments // *Treatise on Geochemistry.* V. 7. Amsterdam: Elsevier, 2001. P. 1–35.
441. *Linsey G.A., Schnidler D.W., Stainton M.P.* Atmospheric deposition of nutrients and major ions at the experimental lakes area in northwestern Ontario, 1970 to 1982 // *Canad. J. Fish. Aquat. Sci.* 1987. V. 44. № 1. P. 206–214.
442. *Lioy P.J., Zelenke M.P., Cheng M.-D. et al.* The effect of sampling duration on the ability to resolve source types using factor analysis // *J. Geophys. Res.* 1986. V. 91B. № 1. P. 239–254.
443. *Liss P.S.* Conservative and non-conservative behavior of dissolved constituents during estuarine mixing // *Estuarine Chemistry.* L.: Acad. Press, 1976. P. 93–130.
444. *Livingstone D.A.* Chemical composition of rivers and lakes: Data of geochemistry // *U.S. Geol. Surv. Prof. Pap.* 1963. № 440G. 73 p.
445. *Lofgren S.* Phosphorus retention in sediments – implications for aerobic phosphorus release in shallow lakes // *Acta Univ. Upps. Compr. Summ. Uppsala Diss. Fac. Sci.* 1987. № 100. P. 1–23.
446. *London D.* Phosphorus in S-type magmas: the P₂O₅ content of feldspars from peraluminous granites, pegmatites and riolites // *Amer. Miner.* 1992. V. 77. № 1/2. P. 126–145.
447. *Loomis J., London D., Morgan G.D.* Preliminary observations on the behavior of phosphorus in haplogranite system at 200 kbar H₂O // *Compass Sigma Gamma Epsilon.* 1991. V. 68. № 3. P. 160–164.
448. *Lowman F., Rice T.R., Richards F.A.* Accumulation and redistribution of radionuclides by marine organisms // *Radioactivity in the marine environment.* Washington: Nat. Acad. Sci., 1971. P. 161–199.
449. *Lyklema L.* The role of iron in the exchange of phosphate between water and sediment // *Interaction between Sediments and Freshwater.* Hague: Junk, 1977. P. 313–317.
450. *Mackay D.W., Leatherland T.M.* Chemical processes in an estuary receiving major inputs of industrial and domestic water // *Estuarine Chemistry.* L.: Acad. Press, 1976. P. 232–248.
451. *MacNamara E.E.* Some limnological observations from Endbery Land, Antarctica // *Limnol. and Oceanogr.* 1987. V. 32. № 4. P. 768–775.

452. *Maest A.S., Crerar D.A., Stallard R.F., Ryan J.N.* Metal and nutrient behavior in the Raritan estuary, New Jersey, USA: The effect of multiple fresh-water and industrial waste inputs // *Chem. Geol.* 1990. V. 81. № 1/2. P. 133–149.
453. *Maher W.A., DeVries M.* The release of phosphorus from oxygenated estuarine sediments // *Chem. Geol.* 1994. V. 112. № 1/2. P. 91–104.
454. *Mamane Y.* Estimate of municipal refuse incinerator contribution to Philadelphia aerosol using single particle analysis. I. Source analysis // *Atmosph. Environ.* 1988. V. 22. № 11. P. 2411–2418.
455. *Mamane Y.* Estimate of municipal refuse incinerator contribution to Philadelphia aerosol using single particle analysis. II. Ambient measurements // *Atmosph. Environ.* 1990. V. 24B. № 1. P. 127–135.
456. *Manny B.A., Owens R.W.* Additions of nutrients and major ions by the atmosphere and tributaries to nearshore waters of northwestern lake Huron // *J. Great Lake Res.* 1983. V. 9. № 3. P. 403–420.
457. *Martin D., Ardwin B., Bergametti G. et al.* Geochemistry of sulfur in mount Etna plume // *J. Geophys. Res.* 1986. V. 91B. № 12. P. 12249–12254.
458. *Martin J.H., Knauer G.A., Karl D.M., Broenkow W.W.* VERTEX: Carbon cycling in the northeast Pacific // *Deep-Sea Res.* 1987. V. 34. № 2. P. 267–288.
459. *Martin J.M., Meybeck M.* The content of major elements in the dissolved and particulate load of river // *Biogeochemistry of Estuarine Sediments.* Paris: UNESCO Press, 1978. P. 95–110.
460. *Martin J.M., Meybeck M.* Elemental mass-balance of material carried by major world rivers // *Marine Chem.* 1979. V. 7. № 3. P. 173–206.
461. *Marty J.C., Nicolas E., Miguel J.C., Fowler S.W.* Particulate fluxes of organic compounds and their relationship to zooplankton fecal pellets in the northwestern Mediterranean Sea // *Marine Chem.* 1994. V. 46. № 5/6. P. 387–405.
462. *Massoth G.J., Butterfield D.A., Lupton J.E. et al.* Submarine venting of phase-separated hydrothermal fluids at Axial Volcano, Juan de Fuca Ridge // *Nature.* 1989. V. 340. № 6236. P. 702–705.
463. *Matsukawa Y., Sasaki K.* Budget of nitrogen, phosphorus and suspended solid in an intertidal flat // *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.* 1986. V. 52. № 10. P. 1791–1797.
464. *Mayewski P.A., Lyons W.B., Ahmad N. et al.* Interpretation of the chemical and physical time-series retrieved from Sentik Glacier, Ladakh Himalaya, India // *J. Glaciol.* 1984. V. 30. № 104. P. 66–76.
465. *McKelvy V.E., Wright N.A., Bowen R.W.* Analysis of the world distribution of metal-rich sub-sea manganese nodules // *US Geol. Surv. Circ.* 1983. № 886. P. 1–55.
466. *Meybeck M.* Carbon, nitrogen, and phosphorus transport by world rivers // *Amer. J. Sci.* 1982. V. 282. № 4. P. 403–431.
467. *Meybeck M.* Composition chimatique des ruisseaux non pollues de France // *Sci. Geol. Bull.* 1986. V. 39. № 1. P. 3–77.

468. *Meybeck M. C, N, P and S in rivers: From sources to global inputs // Interaction of C, N, P and S Biogeochemical Cycles and Global Change. Berlin: Springer-Verlag, 1993. P. 163–193.*
469. *Migon C., Sandroni V. Phosphorus in rainwater: Partitioning inputs and impact on the surface coastal ocean // Limnol. and Oceanogr. 1999. V. 44. № 4. P. 1160–1165.*
470. *Millero F.J., Sotolongo S., Izaguirre M. The oxidation kinetics of Fe(II) in seawater // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1987. V. 51. № 4. P. 793–801.*
471. *Minns C.K., Johnson M.G. Temporal variation in the nutrient export of rivers draining into the bay of Quinte, Ontario, Canada // Water Res. Bull. 1979. V. 15. № 4. P. 1061–1072.*
472. *Miyake Y., Saruhashi K., Sagi T., Kanazawa T. A theoretical study on the concentration of biophile elements dissolved in sea water with a longer residence time // Bull. Soc. Sea Water Sci. Jap. 1987. V. 40. № 6. P. 342–349.*
473. *Miyata K., Hattory A. A simple fractionation method for determination of phosphorus components in phytoplankton. Application to natural populations of phytoplankton in summer surface waters of Tokyo Bay // J. Oceanogr. Soc. Jap. 1986. V. 42. № 4. P. 255–265.*
474. *Montani S., Mishima Y., Okaichi T. Scavenging processes of marine particles in Osaka Bay // Marine Pollut. Bull. 1991. V. 23. № 3. P. 107–111.*
475. *Moog O. The effect of reduced sewage input on the trophic-development of an oligotrophic lake (Attersee, Austria) // Conserv. and Manag. Lakes. Budapest, 1989. P. 87–97.*
476. *Morelli J., Girard-Reydel I., Marchal T. et al. Fluctuations temporelles de la composition chimiqua de l'aerosol cotin // Physico-chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants. Dordrecht: D.Reidel Publ. Comp., 1984. P. 461–470.*
477. *Morris A.W. The chemistry of the Severn estuary and the Bristol Channel // Marine Pollut. Bull. 1984. V. 15. № 2. P. 57–61.*
478. *Mudroch A. Geochemistry of the Detroit River sediments // J. Great Lake Res. 1985. V. 11. № 3. P. 193–200.*
479. *Mudroch A., Duncan G.A. Distribution of metal in different size fractions of sediment from the Niagara River // J. Great Lake Res. 1986. V. 12. № 2. P. 117–126.*
480. *Murphy T.P., Hall K.J., Yesaki I. Coprecipitation of phosphate with calcite in a naturally eutrophic lake // Limnol. and Oceanogr. 1983. V. 28. № 1. P. 58–69.*
481. *Nembrini G., Capobianco J.A., Garcia J., Jacquet J.-M. Interaction between interstitial water and sediment in two cores of Lac Lemán, Switzerland // Hydrobiologia. 1982. V. 92. P. 363–375.*
482. *Nicholls K.H., Cox Ch.M. Atmospheric nitrogen and phosphorus loading to Harp Lake, Ontario, Canada // Water Resour. Res. 1978. V. 14. № 4. P. 589–592.*
483. *Nissenbaum A. Phosphorus in marine and non-marine humic substances // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1979. V. 43. № 12. P. 1973–1978.*
484. *Nixon S.W., Hunt C.D., Nowicki B.L. The retention of nutrients (C, N, P), heavy metals (Mn, Cd, Pb, Cu) and petroleum hydrocarbons in Narragan-*

- sett Bay // Biogeochemical Process Land-Sea Boundary. Amsterdam, 1986. P. 99–122.
485. *Nriagu J.O.* Phosphate – clay mineral relations in soils and sediments // *Canad. J. Earth Sci.* 1976. V. 13. № 6. P. 717–736.
486. *Nriagu J.O., Dell C.I.* Diagenetic formation of iron phosphates in recent lake sediments // *Amer. Miner.* 1974. V. 59. № 9/10. P. 934–946.
487. *Noriki S., Ishimori N., Harada K., Tsunogai S.* Removal of trace metals from seawater during a phytoplankton bloom as studied with sediment traps in Funka Bay, Japan // *Marine Chem.* 1985. V. 17. № 1. P. 75–89.
488. *Noriki S., Shimamoto A., Tsunogai S.* Particulate fluxes of phosphate and silicate and their cycles in Tokio Bay // *Geochemistry (Japan)*. 1994. V. 28. P. 15–20.
489. *Nurnberg G.K.* The prediction of internal phosphorus load in lakes with anoxic hypolimnia // *Limnol. and Oceanogr.* 1984. V. 29. № 1. P. 111–124.
490. *Nye P.H.* Organic matter and nutrient cycles under moist tropical forests // *Plant. Soil.* 1961. V. 13. № 4. P. 333–346.
491. *Orsini C.Q., Netto P.A., Tabacniks M.N.* Preliminary data on atmospheric aerosol of the Amazon basin // *Atmosph. Environ.* 1982. V. 16. № 9. P. 2177–2181.
492. *Orsini C.Q., Tabacniks M.N., Artaxo P. et al.* Characteristics of fine and coarse particles of natural and urban aerosols of Brasil // *Atmosph. Environ.* 1986. V. 20. № 11. P. 2259–2269.
493. *Ostrofsky M.L.* Modification of phosphorus retention models for use with lakes with low areal water loading // *J. Fish. Res. Board Canada.* 1978. V. 35. P. 1532–1536.
494. *Ostrofsky M.L.* Phosphorus species in the surficial sediments of lakes of eastern North America // *Canad. J. Fish. Aquat. Sci.* 1987. V. 44. № 5. P. 960–966.
495. *Paces T.* Sources of acidification in Central Europe estimated from elemental budgets in small basins // *Nature.* 1985. V. 315. № 6014. P. 31–36.
496. *Pagnotta R., Blundo C.M., La Noce T. et al.* Nutrient remobilization processes at the Tiber River mouth (Italy) // *Hydrobiologia.* 1989. V. 176/177. P. 297–306.
497. *Panda D., Tripathy S.K., Patnaik D.K. et al.* Distribution of nutrients in Chilka Lake, east coast of India // *Ind. J. Marine Sci.* 1989. V. 18. № 4. P. 286–288.
498. *Peierls B., Caraco N., Pace M., Cole J.* Human influence on river nitrogen // *Nature.* 1991. V. 350. № 4. P. 386–387.
499. *Peters N.E., Schroeder R.A., Troutman D.E.* Temporal trends in the acidity of precipitation and surface waters of New York // *U.S. Geol. Surv. Water-Supply Pap.* 1982. № 2188. 35 p.
500. *Peterson D.H., Smith R.E., Haqer S. et al.* Interannual variability in dissolved inorganic nutrients in Northern San Francisco Bay estuary // *Hydrobiologia.* 1985. V. 129. P. 37–58.

501. *Pettersson K.* The fractional composition of phosphorus in lake sediments of different characteristics // *Sediments and Water Interactions*. NY: Springer-Verlag, 1986. P. 149–155.
502. *Pettersson K., Bostrom B.* Phosphorus exchange between sediment and water in lake Balaton // *Sediments and Water Interactions*. NY: Springer-Verlag, 1986. P. 427–435.
503. *Petersson K., Bostrom B., Jacobsen O.-S.* Phosphorus in sediments – speciation and analysis // *Hydrobiologia*. 1988. V. 170. P. 91–101.
504. *Pitkanen H., Tamminen T., Kangas P. et al.* Late summer trophic conditions in the North-East Gulf of Finland and the river Neva estuary, Baltic Sea // *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 1993. V. 37. № 4. P. 453–474.
505. *Pluzanski A.* Nutrient loads in small mountain watershed of the Solina Reservoir // *Ekol. Pol.* 1990. V. 38. № 3/4. P. 337–354.
506. *Pomeroy L.P., Smith E.E., Grand C.M.* The exchange of phosphate between estuarine water and sediment // *Limnol. and Oceanogr.* 1965. V. 10. № 2. P. 167–172.
507. *Prairie J.T., Kalff J.* Dissolved phosphorus dynamics in headwater streams // *Canad. J. Fish. Aquat. Sci.* 1988. V. 45. № 2. P. 210–215.
508. *Prego R.* Biogeochemical pathway of phosphate in a Galician Ria (North-Western Iberian Peninsula) // *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 1993. V. 37. № 4. P. 437–452.
509. *Probst J.L.* Nitrogen and phosphorus exportation in the Garonne basin (France) // *J. Hydrol.* 1985. V. 76. № 3/4. P. 281–305.
510. *Psenner R., Pucsko R., Sager M.* Fraktionierung organischer und anorganischer phosphorverbindungen von sedimenten // *Arch. Hydrobiol. Suppl.* 1985. Hf. 70. S. 111–115.
511. *Quinby-Hant M.S., Turekian K.K.* Distribution of elements in sea water // *EOS Trans. Amer. Geophys. Union.* 1983. V. 64. № 14. P. 130–131.
512. *Quisefit J.P., Towtain J.P., Bergametti G. et al.* Evolution versus cooling of gaseous volcanic emissions from Momotombo Volcano, Nicaragua: Thermochemical model and observations // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1989. V. 53. № 10. P. 2591–2608.
513. *Ramanathan A.L., Subramanian V., Vaithyanathan P.* Chemical and sediment characteristics of the upper reaches of Cauvery estuary, east coast of India // *Ind. J. Marine Sci.* 1988. V. 17. № 2. P. 114–120.
514. *Ramirez A.J., Rose A.W.* Analytical geochemistry of organic phosphorus and its correlation with organic carbon in marine and fluvial sediments and soils // *Amer. J. Sci.* 1992. V. 292. P. 421–454.
515. *Rampe J.J., Jackson R.D., Sommerfeld M.R.* Physicochemistry of the upper Gila River watershed. II. Influence of precipitation runoff and flood events on the San Francisco River // *J. Arizona-Nevada Acad. Sci.* 1984. V. 19. № 2. P. 115–120.
516. *Redfield A.C.* The biological control of chemical factors in the environment // *Amer. Sci.* 1958. V. 46. P. 205–211.
517. *Reisinger L.M.* Analysis of airborne particles sampled in the Southern Appalachian Mountains // *Water, Air, and Soil Pollut.* 1990. V. 50. № 1. P. 149.

518. *Rekolainen S.* Phosphorus and nitrogen load from forest and agricultural areas in Finland // *Aqua Fennica*. 1989. V. 19. № 2. P. 95–107.
519. *Rekolainen S.* Effect of snow and soil frost melting on the concentrations of suspended solids and phosphorus in two rural watersheds in Western Finland // *Swiss. J. Hydrol.* 1989. V. 51. № 3. P. 211–223.
520. Report on Sec. Baltic Sea Poll. Load Comp. // *Baltic Sea Environ. Proc.* V. 45. Helcon, 1993. 65 p.
521. *Room S., Girish S.* Limnological studies of manikaran hot water springs Himachal Pradech, India // *Trop. Ecol.* 1986. V. 27. № 2. P. 143–146.
522. *Ruppert H.* Geochemical investigation on atmospheric precipitation in a medium-size city (Gottingen, F.R.G.) // *Water, Air, and Soil Pollut.* 1975. V. 4. № 4. P. 447–460.
523. *Rutgers van der Loeff M.M., Anderson L.G., Hall P.O.J. et al.* The asphyxiation technique: An approach to distinguish between molecular diffusion and biologically mediated transport at the sediment–water interface // *Limnol. and Oceanogr.* 1984. V. 29. № 4. P. 675–686.
524. *Ruttenberg K.S.* Reassessment of the oceanic residence time of phosphorus // *Chem. Geol.* 1993. V. 107. № 4. P. 405–409.
525. *Saalfeld H.* Kristallchemische untersuchungen im system $\text{Ca}_2\text{SiO}_4\text{--Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Beitrag zur frage der diadochie des siliciums und phosphors // *Z. Kristallogr.* 1971. Bd 133. S. 396–404.
526. *Sahgal R.K., Ramesam V.* Orthophosphates in the shallow groundwaters of South India // *J. Geol. Soc. Ind.* 1984. V. 25. № 12. P. 787–791.
527. *Santschi P.W., Schindler P.W.* Chemical and geochemical studies of lake Biel. 1. A mass balance for lake Biel and its implications for the rates of erosion of the drainage area // *Schweiz. Z. Hydrol.* 1978. V. 39. № 2. P. 182–200.
528. *Savenko A.V.* Experimental modeling of the transformation of terrigenous iron(III) and aluminum phosphates in seawater // *Abstr. of the 14th Annual V.M. Goldschmidt Conf.* June 5–11, 2004. Copenhagen, Denmark. P. A346.
529. *Scheff P.A., Valizis C.* Characterization and source identification of respirable particulate matter in Athens, Greece // *Atmosph. Environ.* 1990. V. 24A. № 1. P. 203–211.
530. *Schepers J.S., Francis D.D., Mielke L.N.* Water quality from erosion control structures in Nebraska // *J. Environ. Qual.* 1985. V. 14. № 2. P. 186–190.
531. *Schmidler D.W., Nighswander J.E.* Nutrient supply and primary production in Clear Lake eastern Ontario // *J. Fish. Res. Board Canada.* 1970. V. 27. P. 2009–2036.
532. *Schmidler D.W., Newbury J.E., Beaty K.G., Campbell P.J.* Natural water and chemical budget for a small precambrian lake basin in Central Canada // *J. Fish. Res. Board Canada.* 1976. V. 33. P. 2526–2543.
533. *Shafer G., Bendsen J., Ulloa O.* Fractionation during remineralization of organic matter in the ocean // *Deep-Sea Res.* 1999. V. 46. № 2. P. 185–204.
534. *Sharpley A., Hedley M.J., Sibbesen E. et al.* Phosphorus transfers from terrestrial to aquatic ecosystems // *Phosphorus in the Global Environment.* Chichester: J.Wiley, 1995. P. 171–199.

535. *Shaw R.D., Trimbee A.M., Minty A. et al.* Atmospheric deposition of phosphorus and nitrogen in central Alberta with emphasis on Narrow Lake // *Water, Air, and Soil Pollut.* 1989. V. 43. № 1/2. P. 119–134.
536. *Sherrell R.M., Boyle E.A.* The trace metal composition of suspended particles in the ocean water column near Bermuda // *Earth and Planet. Sci. Lett.* 1992. V. 111. № 1/2. P. 155–174.
537. *Sholkovitz E.R., Boyle E.A., Price N.B.* The removal of dissolved humic acid and iron during estuarine mixing // *Earth and Planet. Sci. Lett.* 1978. V. 40. № 1. P. 130–136.
538. *Sholkovitz E.R., Price N.B.* The major-element chemistry of suspended matter in the Amazon estuary // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1980. V. 44. № 2. P. 163–171.
539. *Smith K.L., White G.A., Laver M.B.* Oxygen uptake and nutrient exchange of sediments measured *in situ* using a free vehicle grab respirometer // *Deep-Sea Res.* 1979. V. 26A. № 3. P. 337–346.
540. *Smith R.M., Martell A.E.* Critical stability constants. V. 4: Inorganic complexes. N.Y.: Plenum Press, 1976. 257 p.
541. *Solski A.* Forms of mineral phosphorus in the bottom sediments of the Lubachow reservoir and lake Slawa // *Acta Hydrobiol.* 1987. V. 28. № 3/4. P. 267–278.
542. *Sondergaard M.* Phosphorus release from a hypertrophic lake sediment: Experiments with intact sediment cores in a continuous system // *Arch. Hydrobiol.* 1989. V. 116. № 1. P. 45–59.
543. *Stabel H.H., Geiger M.* Phosphorus adsorption to riverine suspended matter. Implications for the P-budget of lake Constance // *Water Res.* 1985. V. 19. № 11. P. 1347–1352.
544. *Stafford-Gluse M., Barlow J.P.* The role of lake water in enhancing sorption of phosphorus by stream particles // *Sediments and Water Interactions.* NY: Springer-Verlag, 1986. P. 451–459.
545. *Steiner B.A.* Ferrous metallurgical operation // *Air Pollut.* 1977. V. 4. P. 889–929.
546. *Stauffer R.E., Armstrong D.E.* Cycling of iron, manganese, silica, phosphorus, calcium and potassium in two stratified basins of Shagawa Lake, Minnesota // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1986. V. 50. № 2. P. 215–229.
547. *Stednick J.D.* The effects of hydrochemistry variability on water quality sampling frequencies in an alpine-subalpine forest basin // *IAHS Publ.* 1987. № 167. P. 401–407.
548. *Steenvoorden J.H.A.M.* Sources of eutrophication in the Western Netherlands as illustrated for three polders // *IAHS Publ.* 1977. № 123. P. 344–350.
549. *Stevens R.J., Stewart B.M.* Concentration, fractionation and characterization of soluble organic phosphorus in river water entering Long Neagh // *Water Res.* 1982. V. 16. № 11. P. 1507–1519.
550. *Stivens R., Dzubay T. et al.* Sampling and analysis of atmospheric sulfates and related species // *Atmosph. Environ.* 1978. V. 12. № 1. P. 55–68.

551. *Stumm W., Baccini P.* Man-made chemical perturbation of lakes // *Lakes: Chemistry, Geology, Physics.* Amsterdam: Elsevire, 1978. P. 91–126.
552. *Sverdrup H.U., Johnson M.W., Fleming R.H.* The oceans: Their physics, chemistry and general biology. NY: Prentice-Hall, 1942. 1082 p.
553. *Swank W.T., Waide J.B.* Characterization of baseline precipitation and stream chemistry and nutrient budgets for control watersheds // *Forest Hydrology and Ecology at Coweta.* NY, 1988. P. 57–79.
554. *Symonds R.B., Rose W.J., Reed M.H. et al.* Volatilization, transport and sublimation of metallic and non-metallic elements in high temperature gases at Merapi Volcano, Indonesia // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1987. V. 51. № 8. P. 2083–2101.
555. *Talbot R.W., Harris R.C., Browell E.V. et al.* Distribution and geochemistry of aerosols in the tropical North Atlantic troposphere: Relationship to Saharian dust // *J. Geophys. Res.* 1986. V. 91. № D4. P. 5173–5182.
556. *Theis T.L., McCabe P.J.* Phosphorus dynamics in hypereutrophic lake sediments // *Water Res.* 1978. V. 12. № 6. P. 677–685.
557. *Thomas R.L.* Forms of phosphorus in the surficial sediments of lake Erie // *J. Fish. Res. Board Canada.* 1976. V. 33. P. 413–429.
558. *Thompson G.A.* A geochemical study of the low-temperature interaction of sea-water and oceanic igneous rocks // *Trans. Amer. Geophys. Union.* 1973. V. 54. № 11. P. 1015–1019.
559. *Tiang R.C., Hu F.X., Martin J.M.* Summer nutrient fronts in the Changjiang (Yantze River) estuary // *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 1993. V. 37. № 1. P. 27–41.
560. *Tiessen H.* Introduction and synthesis // *Phosphorus in the Global Environment.* Chichester: J.Willey, 1995. P. 1–6.
561. *Tomadin L., Lenaz R., Landuzzi V. et al.* Wind-blown dusts over the Central Mediterranean // *Oceanol. Acta.* 1984. V. 7. № 1. P. 13–23.
562. *Toplis M.J., Libourel G., Carroll M.R.* The role of phosphorus in crystallization process of basalt: An experimental study // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1994. V. 58. № 2. P. 797–810.
563. *Tsunogai S., Noroki S., Harada K. et al.* Large but variable particulate flux in the Antarctic Ocean and its significance for the chemistry of Antarctic water // *J. Oceanogr. Soc. Japan.* 1986. V. 42. P. 83–90.
564. *Upchurch J.B., Edzwald J.K., O'Melia C.R.* Phosphates in sediments of Pamlico estuary // *Environ. Sci. and Technol.* 1974. V. 8. № 1. P. 56–58.
565. *Van Eck G.T.M.* Forms of phosphorus in particulate matter from the HOLLANDS, Diep/Haringvilet, the Netherlands // *Hydrobiologia.* 1982. V. 92. P. 665–681.
566. *Van Eck G.T.M., Smith J.G.C.* Calculation of nutrient fluxes across the sediment–water interface in shallow lakes // *Sediments and Water Interactions.* NY: Springer-Verlag, 1986. P. 289–301.
567. *Vieillard P., Tardy Y., Nahon D.* Stability fields of clays and aluminum phosphates: Parageneses in lateritic weathering of argillaceous phosphatic sediments // *Amer. Miner.* 1979. V. 64. № 5/6. P. 626–634.

568. *Vijayalakshmi K., Pandalai K.M.* Nutrient enrichment of the coconut soils of the humid Kerala Coast through monsoon precipitations // *Nature*. 1962. V. 194. № 4823. P. 130–131.
569. *Vollenweider R.A.* Input–output models with special reference to the phosphorus loading concept in limnology // *Schweiz. Z. Hydrol.* 1975. V. 37. № 1. P. 58–84.
570. *Waara K.O.* Studies of radionuclides and heavy metals in water, sediment, chironomids and fish in a uranium prospecting area // *Heavy Metals Environ. Internat. Conf., Athens. Edinburg*, 1985. V. 1. P. 224–226.
571. *Waller D.H., Hart W.C.* Solids, nutrients and chlorides in urban runoff // *Urban Runoff Pollut. Proc. NATO Adv. Res. Workshop*. 1986. P. 59–85.
572. *Walling D.E.* Erosion and sediments yield research some recent perspectives // *J. Hydrol.* 1988. V. 100. № 1/3. P. 113–141.
573. *Walling D.E., Webb B.W.* Material transport by the world's rivers: Evolving perspectives // *IAHS Publ.* 1987. № 164. P. 313–329.
574. *Wassman P.* Regulation of vertical export of particulate organic matter from the euphotic zone by planktonic heterotrophs in eutrophicated aquatic environments // *Marine Pollut. Bull.* 1993. V. 26. № 11. P. 636–643.
575. *Watson A.J., Whitfield M.* Composition of particles in the global ocean // *Deep-Sea Res.* 1985. V. 32. № 9. P. 1023–1039.
576. *Whalen S.C., Cornwell J.C.* Nitrogen, phosphorus and organic carbon cycling in an arctic lake // *Canad. J. Fish. Aquat. Sci.* 1985. V. 42. № 4. P. 797–808.
577. *Wheat C.G., Feely R.A., Mottl M.J.* Phosphate removal by oceanic hydrothermal processes: An update of the phosphorus budget in the oceans // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1996. V. 60. № 19. P. 3593–3608.
578. *Williams J.D.H., Syers J.K., Armstrong D.T., Harris F.* Fractionation of inorganic phosphate in calcareous lake sediment // *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 1971. V. 33. P. 250–255.
579. *Williams P.J.* Primary productivity and heterotrophic activity in estuaries // *River Input to Ocean System. Switzerland: UNEP and UNESCO*, 1981. P. 243–258.
580. *Williams P.M.* Sea surface chemistry: Organic carbon and organic and inorganic nitrogen and phosphorus in surface films and subsurface water // *Deep-Sea Res.* 1967. V. 14. P. 791–800.
581. *White E., Downes M.T.* Preliminary assessment of nutrient loads on lake Taupo, New Zealand // *N.Z. J. Marine and Freshwater Res.* 1977. V. 11. № 2. P. 341–356.
582. *Yurkovskis A., Wulff F., Rahm L. et al.* A nutrient budget of the Gulf of Riga; Baltic Sea // *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 1993. V. 37. № 1. P. 113–127.
583. *Zeman L.J., Slaymaker O.* Mass balance model for calculation of ionic input loads in atmospheric fallout and discharge from a mountainous basin // *Hydrol. Sci. Bull.* 1978. V. 23. № 1. P. 103–117.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
Глава 1. АТМОСФЕРНОЕ ЗВЕНО ГЛОБАЛЬНОГО ГИДРОЛОГИЧЕСКОГО ЦИКЛА ФОСФОРА	5
1.1. Фосфор в атмосферном аэрозоле	5
1.2. Фосфор в атмосферных осадках	20
1.3. Атмосферное поступление и сток фосфора с водосборов	27
Глава 2. МОБИЛИЗАЦИЯ ФОСФОРА НА ВОДОСБОРАХ	31
2.1. Источники фосфора в материковом стоке	31
2.2. Мобилизация фосфора на водосборах	42
Глава 3. ФОСФОР В МАТЕРИКОВОМ СТОКЕ	63
3.1. Фосфор в водах первичной гидрографической сети	64
3.2. Фосфор в речных водах	76
3.3. Фосфор в озерах и водохранилищах	91
3.4. Фосфор в подземных водах	117
3.5. Интегральная характеристика материкового стока фосфора	121
Глава 4. ФОСФОР В ЗОНЕ СМЕШЕНИЯ РЕЧНЫХ И МОРСКИХ ВОД	123
4.1. Факторы, влияющие на миграцию фосфора в устьевых областях рек	123
4.2. Поведение фосфора в зоне смешения речных и морских вод	128
4.3. Баланс фосфора в зоне смешения речных и морских вод	147
4.4. Миграция фосфора в зонах смешения вод кислых вулканических рек и морской воды	149
Глава 5. ПОТОКИ ФОСФОРА В ОКЕАНЕ	156
5.1. Фосфор в водной толще Мирового океана	157
5.2. Седиментационные потоки фосфора	168
5.3. Фосфор в донных отложениях	175
5.4. Фосфор в процессе диагенеза	178
5.5. Вулканогенные потоки фосфора	196
5.6. Геохимический баланс и факторы, контролирующие время пребывания фосфора в океане	205
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	211
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	213

Научное издание

В.С. Савенко, А.В. Савенко

**ГЕОХИМИЯ ФОСФОРА
В ГЛОБАЛЬНОМ
ГИДРОЛОГИЧЕСКОМ ЦИКЛЕ**

Редактор *Н.Б. Пурганская*

Подписано к печати 15.11.2007
Формат 62х94 1/16. Бумага офсет № 1, 80 г/м
Гарнитура Таймс. Печать офсетная. Уч.-изд. л. 20,0
Тираж 400 экз.
Тип. ВТИИ. Москва. Зак. № .

Издательство ГЕОС
125315, Москва, 1-й Амбулаторный пр., 7/3-114
Тел.: (495) 230-80-92
Факс: (495) 231-04-43