

STAT

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ТРУДЫ
БИОГЕОХИМИЧЕСКОЙ
ЛАБОРАТОРИИ

VII

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

STAT

АКАДЕМИЯ НАУК
СОЮЗА СОВЕТСКИХ СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ РЕСПУБЛИК

ТРУДЫ
БИОГЕОХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ

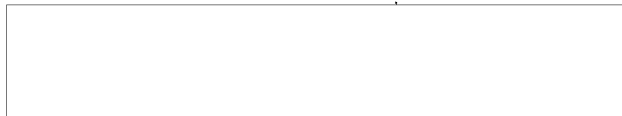
VII

TRAVAUX DU LABORATOIRE BIOGÉOCHIMIQUE
DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE L'URSS

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА 1944 ЛЕНИНГРАД

*Печатается по постановлению Редакционно-Издательского Совета
АН СССР за № 2051*

Редакторы издания: акад. В. И. Вернадский, проф. А. П. Виноградов



STAT

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
М. А. Драгомирова. Содержание иода в питьевых водах	5
М. А. Драгомирова. Содержание иода в продуктах питания из различных районов Союза	19
Е. В. Меньжинская. Распространение иода в пресных водах Верхней Свалетни и корреляция между ним и зубной эндемией	26
М. И. Каргер. Содержание иода в органах животных	38
М. И. Каргер, К. Н. Жукова, Е. Н. Радзивон. Содержание иода в пищевых продуктах	42
М. И. Каргер, А. В. Чапыжников. Содержание иода в водах	51
Л. С. Селванов. Геохимия и биогеохимия рассеянного брома. Сообщение IV. Бром в пресных водах, почвах и торфах	55
В. В. Данилова. К геохимии рассеянного фтора, I	76
В. В. Данилова. Определение фтора в растениях, II	83
Д. П. Малюга. К определению меди в породах, почвах и организмах полярнографическим методом	86
К. Г. Кунашева. Содержание радия в растительных и животных организмах	98
Из материалов Биогеохимической лаборатории АН СССР	
К. Г. Кунашева. Содержание Ra и Th в илах Баренцова моря	106
С. А. Боровик и М. Г. Бражникова. О влиянии растворов NaCl, KCl, HCl и CH ₃ COOH на интенсивность линий лития	109
С. А. Боровик и Т. Ф. Боровик-Романова. Определение микроэлементов в различных частях плодов и семян	111
С. А. Боровик и С. К. Калинин. О химическом составе молока по данным спектрального анализа	114
М. С. Сканави-Григорьева. К вопросу о химическом элементарном составе рыб. Сообщение II. Состав икры озерной форели	116
Т. И. Горшкова. Исследование химического состава красного клевера	123
С. Г. Цейтлин. Содержание радиоактивных элементов в некоторых почвах Крымского полуострова, взятых по вертикальному разрезу	128
Ш. Е. Каминская. К нахождению титана в организмах. Сообщение II.	131

SOMMAIRE

	Page
M. Dragomirova. La teneur du iode dans les eaux potables	5
M. Dragomirova. La teneur du iode dans les produits d'alimentation des différentes régions de l'Union Soviétique	19
E. Menshinskaja. Distribution du iode dans les eaux douces de la Svanétie Supérieure (Werchniaja Svanetia) et corrélation entre iode et endémie de la goître	26
M. Karguer. La teneur du iode dans les organes des animaux	38
M. Karguer, K. Shoukova, E. Radsiwon. La teneur du iode des produits d'alimentation	42
M. Karguer, A. Tsapyshnikov. Teneur du iode dans les eaux	51
L. Sselivanov. Géochimie et biogéochimie du brome dispersé, IV	55
W. Danilova. Sur la géochimie du fluor dispersé, I	76
W. Danilova. Fixation du fluor dans les plantes, II	83
D. Maluga. Sur la détermination du cuivre dans les roches, les sols et les organismes par la méthode polarographique	86
K. Kunacheva. Teneur du radium dans les organismes des plantes et des animaux	98
Matériaux du Laboratoire Biogéochimique de l'Académie des Sciences de l'URSS	
K. Kunacheva. La teneur de Ra et Th en vases de la Mer Barents	106
S. Borovik et M. Brashnikova. Sur l'influence des solutions NaCl, KCl, HCl et CH ₃ COOH sur l'intensité de la ligne du Li	109
S. Borovik et T. Borovik-Romanova. Détermination des microéléments dans différentes parties des fruits et des graines	111
S. Borovik et S. Kalinin. Sur la composition chimique du lait d'après les données de l'analyse spectrale	114
M. Skanavi-Grigorjeva. Sur la question de la composition chimique élémentaire des poissons, II	116
T. Gorschkova. L'investigation de la composition chimique du rouge <i>Trifolium pratense</i>	123
S. Zeitline. La teneur des éléments radioactifs en certains sols du péninsule de la Crimée, pris par la section verticale	128
Sh. Kaminskaya. Sur la présence du titan dans les organismes, II	131

ТРУДЫ БИОГЕОХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ АКАДЕМИИ НАУК СССР, VII
 TRAVAUX DU LABORATOIRE BIOGÉOCHIMIQUE DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE L'URSS, VII

Page

5

М. А. ДРАГОМИРОВА

СОДЕРЖАНИЕ ИОДА В ПИТЬЕВЫХ ВОДАХ

19

26

38

Уже давно было отмечено, что одной из причин, которая вызывает заболевание зобом, является недостаток иода в частности в питьевых водах (Chatin, Fellenberg, McClendon и многие другие).

42

51

55

76

83

При исследовании ряда питьевых источников—рек, озер, колодцев и др.—оказалось, что все источники содержат различные количества иода, причем это зависит от ряда условий—пород, из которых выходит источник и через которые он проходит, рельефа местности, атмосферных условий, времени, когда производили исследование. Например, Fellenberg исследовал в Швейцарии воду из одной реки в различные месяцы года и нашел, что в данной реке наивысшее содержание J в январе.

86

98

McClendon и Williams, McClendon и Hathaway исследовали целый ряд питьевых источников в Америке и получили данные, которые колеблются от $1 \cdot 10^{-9} \%$ до $1.87 \cdot 10^{-5} \%$ J.

106

109

Hercus, Venson и Carter определяли содержание J в водах Новой Зеландии и нашли, что содержание J в реках колеблется от 0 до $8 \cdot 10^{-7} \%$ и в колодцах от 0 до $2 \cdot 10^{-6} \%$.

11

14

16

Eldridge определял содержание J в поверхностных водах Мичигана и нашел от 0 до $6.8 \cdot 10^{-6} \%$.

Кроме того, McClendon, Hathaway, Vandersluis и Dahe исследовали питьевые воды в связи с распространением зоба у школьников в Utah и нашли, что во многих случаях между содержанием J в водах и процентом поражения зобом существуют определенные взаимоотношения, что подтверждают нижеследующие данные:

23

28

31

J, в %	Город	Провинция	% зоба у школьников
$1 \cdot 10^{-9}$	Oden	Weber	53.0
$1.6 \cdot 10^{-8}$	Salt Lake City	Salt Lake	41.60
$1.6 \cdot 10^{-8}$	Alpine	—	57.0
$3.3 \cdot 10^{-8}$	Syracuse	Davis	23.1
$6.0 \cdot 10^{-8}$	Brigham City	Boxelder	29.1
$2.6 \cdot 10^{-7}$	Lakeview	—	6.0
$2.5 \cdot 10^{-7}$	Goshen	—	15.0
$9.5 \cdot 10^{-7}$	Milford	Beaver	23.0

Биогеохимическая лаборатория Академии Наук СССР взяла на себя задачу выяснить взаимоотношения между содержанием иода в питьевых водах и степенью распространения зоба в районах с зобной эндемией и на фоне распространения зоба составить карту иода по СССР. С этой

целью были произведены сборы воды из нескольких районов с зобной эндемией. Такими районами явились: Кабардино-Балкарская АО, Марийская АССР и район Восточного Забайкалья. Сбор проб в указанных районах производился следующим образом.

В районах Восточного Забайкалья и Марийской АССР вода в количестве 15—20 л забиралась в стеклянные бутылки, закупоривалась пробками, обернутыми в пергаментную бумагу, упаковывалась в ящики и отправлялась в лабораторию в Москву.

В других случаях, например в Кабардино-Балкарии, вода также забиралась в количестве 10—15 л в бутылки, отстаивалась и там же, на месте, упаривалась до возможно малого объема. Выпаривание велось в больших эмалированных кастрюлях. В присутствии нескольких капель фенолфталеина, вода подщелачивалась до явно розовой окраски поташем, свободным от иода. Сконцентрированную воду переливали в литровые боржомные бутылки, закупоривали пробками, обернутыми в пергаментную бумагу, и в ящиках отправляли в лабораторию в Москву.

Метод определения иода в воде

В основу определения иода были положены методы Fellenberg'a, Reith'a, соответственно измененные Биогеохимической лабораторией Академии Наук.

Очистка реактивов

1. Углекислый калий. 1 кг чистого K_2CO_3 растворялся в 810 см³ воды. После добавления 100 см³ перегнанного спирта раствор сильно и долго встряхивался и разделялся затем в делительной воронке. Вновь добавлялось 100 см³ спирта, который, так же как и в первом случае, после встряхивания отделялся таким же образом. Операция производилась 4—5 раз. Отделенный от спирта водный раствор K_2CO_3 концентрировался. Когда начинали выпадать кристаллы K_2CO_3 , раствор охлаждался, и выделившуюся соль отделяли от маточника на воронке Бюхнера, после чего соль высушивалась между листами фильтровальной бумаги.

Полученная, слегка влажная, соль хранилась в банке с притертой пробкой.

Был произведен контроль на иод в отмытой соли.

2. Спирт перегонялся в присутствии K_2CO_3 .

3. Иодистый калий. Соль перекристаллизовывалась, отделялась от маточника на бюхнеровской воронке, просушивалась сначала между листами фильтровальной бумаги, а затем в эксикаторе. Высушенный иодистый калий хранился в банке темного стекла.

4. Дистиллированная вода перегонялась с K_2CO_3 и перманганатом.

5. Тальк промывался соляной кислотой, затем HCl отмывался дистиллированной водой. Тальк высушивался и затем прокаливался.

Реактивы для титрования иода

1. Фенолфталеин. 1 г чистого фенолфталеина растворяется в 100 мл 96° перегнанного спирта.

2. 1/10 N серная кислота.

3. Крахмал. 0.5 г растворимого крахмала растворяется в 100 мл кипящей дистиллированной воды. Лучше каждый раз перед титрованием готовить новый раствор крахмала.

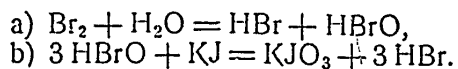
4. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 1/1000 *N* раствор готовится разбавлением в 100 раз прокипяченной водой отстоявшегося 0.1 *N* раствора гипосульфита, титр которого заранее известен. Полученный раствор неустойчив и потому готовится всегда заново перед титрованием. При приготовлении раствора необходимо пользоваться калиброванной пипеткой и колбой.

Подготовка материала к анализу

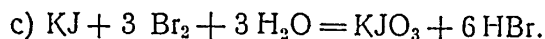
5—10 л воды (в зависимости от ожидаемого количества иода) выпаривалось в колбе ненского стекла в 2—3 л, в которую для равномерности кипения вставлялась длинная стеклянная трубка. Перед началом выпаривания вода подщелачивалась K_2CO_3 до ясно розовой окраски в присутствии фенолфталеина. Выпаривание велось до возможно малого объема, после чего остаток переносился в платиновую чашку соответствующей вместимости. Содержимое платиновой чашки выпаривалось на водяной бане досуха, а затем осторожно прокаливалось на голом пламени горелки (не доводя до красного каления дна чашки, до почернения осадка). Чашка охлаждалась. В охлажденную чашку добавлялось несколько капель воды, и содержимое чашки растиралось агатовым пестиком, после чего добавлялось 5—7 см³ 96° перегнанного спирта. Получавшаяся после добавления спирта паста тщательно растиралась несколько минут, и затем спиртовой экстракт легко сливался с пасты в 100 мл эрленмейеровскую колбочку белого стекла с широким горлышком. Операцию повторяли еще два раза. После 3-кратного экстрагирования остаток в чашке высушивался досуха и вновь осторожно прокаливался. За вторым прокаливанием следовало вновь 3-кратное экстрагирование спиртом, причем все три раствора соединялись с прежними. К остатку в чашке добавлялось 1—2 капли концентрированного K_2CO_3 , после чего он высушивался, прокаливался, и 3-кратное экстрагирование повторялось вновь. Растворы сливались вместе с полученными ранее. Общий объем экстракций 50—60 см³. После 9 экстракций оставшийся сероватый остаток выбрасывался. В колбочку с экстрактом добавлялось 1—2 капли K_2CO_3 , и все это переносилось в чистую платиновую чашку и выпаривалось на электрической бане, при этом необходимо было следить, чтобы спирт не закипал. Если остаток после выпаривания был окрашен, его осторожно прокачивали, а затем экстрагировали три раза по три экстракции. На каждую экстракцию 2—3 мл перегнанного спирта. Соединенные растворы выпаривались. На дне чашки оставался на этот раз едва заметный белый налет, содержащий весь иод исследуемого объема воды, он смывался 10 мл H_2O в эрленмейеровскую колбочку. Для перевода иодида в иодат водный раствор подкислялся 5 мл 1/10 *N* H_2SO_4 , к нему добавлялся тальк на кончике ножа для равномерности кипения и 0.3 мл свежеприготовленной насыщенной бромной воды. После внесения всех реактивов колбочка ставилась в наклонном положении на, предварительно, хорошо нагретую песчаную баню. Жидкость, которая должна тотчас же закипать, оставлялась кипеть 5 минут. Далее колбочка снималась, стенки ее осторожно омывались содержимым и охлаждалась под краном или в холодной ванне. В охлажденную колбу добавлялось несколько кристалликов иодистого калия, приблизительно в 5-кратном отношении к ожидаемому количеству иода. Избыток *KJ* избегался, так как при избытке испытуемый раствор в присутствии крахмала окрашивается в лиловый цвет вместо синего и затрудняет титрование. Выделившийся иод оттитровывался из микробюретки 1/1000 *N* раствором $\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в присутствии 0.5% раствора крахмала как индикатора. Многочисленные определения *J* в чистых

солях показали, что при соблюдении указанных правил окисления иода бромной водой всегда удается открыть 95—97% введенного иода, т. е. потеря его при окислении не превышает 3—5%.

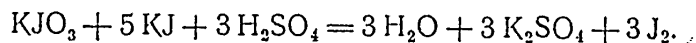
Окисление иода бромной водой идет по уравнению:



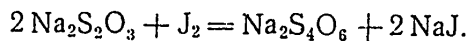
Суммируя обе реакции,



После удаления избытка брома выпариванием образовавшийся иодат реагирует в кислой среде с добавленным KJ по уравнению:



Выделившийся иод титруется гипосульфитом:



Найденное абсолютное количество иода во взятом количестве материала равно

$$p = 21.15 \cdot V \gamma \text{ иода,}$$

где V —число мл точно $1/1000 N \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$,

p —количество иода в γ .

Результаты анализа выражаются в процентах, а для вод, кроме того, в гаммах J на литр.

Расчет для воды в процентах:

$$x = \frac{p}{n} \cdot 10^{-7} \%,$$

где p —найденное абсолютное количество иода в гаммах;

n —число литров воды. Точность опыта $\pm 0.1 \gamma$.

Перед началом титрования необходимо сделать контрольный опыт с дистиллированной водой, пользуясь теми реактивами, которые приготовлены для титрования на данный день. Во всех собранных пробах иод определялся указанным методом.

1. Кабардино-Балкарская автономная область

В орографическом отношении в Кабардино-Балкарии выделяются четыре главных элемента (по Саакяну—неопубликованная работа):

северный склон Кавказского водораздельного хребта,

передовой хребет,

скалистый хребет,

плоскогорье.

Водораздельный хребет сложен почти исключительно из гранитов и кристаллических сланцев.

Передовой хребет сложен кристаллическими сланцами, частично юрскими глинистыми сланцами и песчаниками.

В крайней западной части на склоне горы Эльбрус обнажены покровные лавовые образования липаритов и андезитов.

Скалистый хребет целиком сложен толщей юрских пород—сланцы, песчаники, известняки. Плоская часть области сложена мощной толщей современных отложений, прикрывающих третичные и меловые осадочные породы. Главные речные артерии Кабардино-Балкарии—притоки Терека—берут свое начало с главного Кавказского хребта. К ним относятся с востока на запад реки Черек Балкарский, Черек Безингийский, Баксан и Малка.

Группа небольших речек впадает в указанные крупные реки.

Берут свое начало от скалистого хребта и протекают только по осадочным породам реки Шалушка, Нальчик, Белая, Гунделен и др. Главные из перечисленных рек питаются ледниками. Реки большей частью быстрые, мутные.

В реках, протекающих через кристаллические сланцы и граниты, во взвешенной мути много мелкого песка, представляющего частички раздробленных минералов. В реках, протекающих через осадочные породы (юрские, меловые), наблюдается большое количество глинистой мути, захваченной из этих пород.

Кабардино-Балкария изобилует минеральными источниками, которые делятся на две группы. Первые, углекислые, расположены в приледниковой зоне, вышедшие из кристаллических пород. Это источники нарзанного типа.

Вторые, сернистые, расположены в предгорье, вышедшие из меловых пород.

Население источниками пользуется мало.

Густота населения Кабардино-Балкарии зависит от отмеченного ранее орографического строения области.

Так, например, в плоскостной части население гуще, и это отмечается до северных склонов скалистого хребта. Где долины рек представлены теснинами, население отсутствует.

Южнее скалистого хребта до северных склонов передового хребта расположены последние селения.

На северном склоне водораздельного хребта населения нет.

Селения в большинстве своем расположены в долинах, по берегам рек, и население пользуется водой главным образом речной. Это относится особенно к населению, живущему в Балкарии.

В 1936 г. в июле нами были произведены сборы питьевой воды из источников Кабардино-Балкарии в 9 районах: Балкарском, Эльбрусском, Чегемском, Курпском, Терском, Нальчинском, Прималкинском, Урванском и Баксанском.

Июль на Северном Кавказе является временем половодья. Помимо вод тающих льдов реки пополняются водой ливней, которые идут в течение мая.

Часть проб была взята вскоре после сильных дождей, другая часть, а именно пробы в Балкарском районе, была забрана во время сильнейших ливней. Эти обстоятельства, конечно, отразились на составе воды.

По своему рельефу Кабардино-Балкария делится на горную часть—Балкария—и плоскую часть—Кабардиния. Балкария представляется тремя районами—Балкарским, Эльбрусским, Чегемским.

В табл. 1—данные содержания иода в реках указанных районов Балкарии. Мы видим, что в реках Балкарии содержание иода занижено. Воды рек ледникового питания в верховьях своих приближаются к дистиллированной, но по мере продвижения в долину принимают в себя притоки различного происхождения, обогащаются минеральным составом тех пород, из которых происходит источник.

Таблица I

Место забора проб	Дата	Абсолютное количество J, в 10 л	Абсолютное количество J, в 5 л	Содержание J, в %	
Балкарский район					
Река Балкарский Черек у пос. Кунюм	30. VII 1936	0.30 · 10 ⁻⁶	—	<0.01 · 10 ⁻⁷	
Родник у пос. Кунюм				0.30 · 10 ⁻⁷	
Река Ишканты у пос. Ишканты				<0.01 · 10 ⁻⁷	
„ Ишканты у пос. Фардык		<0.01 · 10 ⁻⁷			
Родник у пос. Тюбенель		0.21 · 10 ⁻⁶	0.03 · 10 ⁻⁷		
Река Хашкикол у сел. В. Чегем		0.17 · 10 ⁻⁶			
„ Курноят у сел. Курноят		0.31 · 10 ⁻⁶	<0.01 · 10 ⁻⁷		
„ Чайнашки у сел. Мухол		—	0.03 · 10 ⁻⁷		
Голубое озеро		0.83 · 10 ⁻⁶	0.15 · 10 ⁻⁷		
Река Черек Безнигийский у долины		0.73 · 10 ⁻⁶			
„ Бабуген		—	<0.01 · 10 ⁻⁷		
Родник у сел. Кашкатау	0.30 · 10 ⁻⁶	0.07 · 10 ⁻⁷			
	0.41 · 10 ⁻⁶				
	1.04 · 10 ⁻⁶				
	0.94 · 10 ⁻⁶	0.19 · 10 ⁻⁷			
Среднее по району 0.045 · 10 ⁻⁷					
Эльбрусский район					
Река Баксан в своем начале у пос. Иткол	20. VII 1936			<0.01 · 10 ⁻⁷	
Река Терскол у пос. Терскол				<0.01 · 10 ⁻⁷	
„ Баксан у пос. Эльбрус				<0.01 · 10 ⁻⁷	
„ Ирик у пос. В. и Н. Гягиш				0.21 · 10 ⁻⁶	0.05 · 10 ⁻⁷
„ Баксан у пос. Тегенекли				0.30 · 10 ⁻⁶	
„ Куба-Санты у пос. Куба-Санты				1.04 · 10 ⁻⁶	0.19 · 10 ⁻⁷
„ Баксан у пос. Курму				0.83 · 10 ⁻⁶	
„ Баксан у пос. Курму				3.12 · 10 ⁻⁶	0.32 · 10 ⁻⁷
„ Кыртык у пос. В. Баксан				3.33 · 10 ⁻⁶	
„ Гарджансу у пос. Н. Баксан				3.12 · 10 ⁻⁶	0.56 · 10 ⁻⁷
„ Лашкута у с. Лашкута				2.49 · 10 ⁻⁶	
„ Лашкута у с. Лашкута				0.62 · 10 ⁻⁶	0.17 · 10 ⁻⁷
„ Гесканты у пос. Былым				1.04 · 10 ⁻⁶	
				1.87 · 10 ⁻⁶	0.36 · 10 ⁻⁷
	1.67 · 10 ⁻⁶				
	1.67 · 10 ⁻⁶				
	1.46 · 10 ⁻⁶	0.36 · 10 ⁻⁷			
Среднее по району 0.17 · 10 ⁻⁷					
Чегемский район					
Река Чегем у пос. Н. Чегем, возле новостроящейся больницы		0.31 · 10 ⁻⁶	0.05 · 10 ⁻⁷		
		0.16 · 10 ⁻⁶			
Среднее по району 0.05 · 10 ⁻⁷					

СОДЕРЖАНИЕ ИОДА В ПИТЬЕВЫХ ВОДАХ

11

Т а б л и ц а 2

Место забора проб	Дата	Абсолютное количество, в 10 л	Абсолютное количество, в 5 л	Содержание J, в %
Н а л ь ч и н с к и й р а й о н				
Река Шалушка вблизи г. Нальчик . . .	11. VII		2.08 · 10 ⁻⁶	} 0.48 · 10 ⁻⁷
Родник у сел. П. Чегем близ молочной фермы			2.71 · 10 ⁻⁶	
Сел. Еврейская колония, родник	24. VII		0.41 · 10 ⁻⁶	} 0.08 · 10 ⁻⁷
			0.41 · 10 ⁻⁶	
Гор. Нальчик, родник у Волчьих ворот	5. VII		0.41 · 10 ⁻⁶	} 0.71 · 10 ⁻⁷
			0.31 · 10 ⁻⁶	
Река Нальчик у подвесного моста . . .	5. VII		8.33 · 10 ⁻⁶	} 1.67 · 10 ⁻⁷
			8.33 · 10 ⁻⁶	
Водопровод на дворе зобной станции, г. Нальчик	8. VII		5.83 · 10 ⁻⁶	} 1.14 · 10 ⁻⁷
			5.62 · 10 ⁻⁶	
Река Белая. Речка возле г. Нальчика . .	5. VII		6.25 · 10 ⁻⁶	} 1.25 · 10 ⁻⁶
			6.25 · 10 ⁻⁶	
Канал от р. Чегем у пос. I Чегем . . .	18. VII		7.87 · 10 ⁻⁶	} 1.51 · 10 ⁻⁷
			7.29 · 10 ⁻⁶	
Река Хео у с. Аушигер	12. VII	3.12 · 10 ⁻⁶	0.63 · 10 ⁻⁶	} 0.14 · 10 ⁻⁷
			0.83 · 10 ⁻⁶	
Родник у сел. Вольный Аул	14. VII		—	} 0.31 · 10 ⁻⁷
			1.87 · 10 ⁻⁶	
Река Нальчик у сел. Нартан	31. VII		2.08 · 10 ⁻⁶	} 0.39 · 10 ⁻⁷
			—	
Среднее по району				0.77 · 10 ⁻⁷
Б а к с а н с к и й р а й о н				
Река Гунделен у пос. Гунделен	10. VII		3.12 · 10 ⁻⁶	} 0.73 · 10 ⁻⁷
			4.16 · 10 ⁻⁶	
Родник у пос. Гунделен			10.83 · 10 ⁻⁶	} 2.27 · 10 ⁻⁷
			11.87 · 10 ⁻⁶	
Река Баксан у сел. Заюково			4.92 · 10 ⁻⁶	} 0.91 · 10 ⁻⁷
			4.16 · 10 ⁻⁶	
„ Баксан у пос. П. Кызыбурун	12. VII		4.16 · 10 ⁻⁶	} 0.79 · 10 ⁻⁷
			3.75 · 10 ⁻⁶	
Водокачка Баксанстроя	10. VII		7.51 · 10 ⁻⁶	1.49 · 10 ⁻⁷
Река Баксан у пос. Русский Баксан . . .	12. VII	3.39 · 10 ⁻⁶	4.99 · 10 ⁻⁶	} 0.99 · 10 ⁻⁷
			4.99 · 10 ⁻⁶	
Среднее по району				1.43 · 10 ⁻⁷
Т е р с к и й р а й о н				
Колодец сел. В. Куры	12. VII		6.83 · 10 ⁻⁶	} 1.26 · 10 ⁻⁷
			5.83 · 10 ⁻⁶	
Река Дея у сел. Дейское	11. VII	7.29 · 10 ⁻⁶	2.08 · 10 ⁻⁶	} 0.42 · 10 ⁻⁷
			—	
Колодец сел. Муртазово	11. VII		—	0.72 · 10 ⁻⁷
Среднее по району				0.80 · 10 ⁻⁷

Продолжение

Место забора проб	Дата	Абсолютное количество, в 10 л	Абсолютное количество, в 5 л	Содержание, л, в ‰
Урванский район				
Родник сел. Зарагиж	8. VII		$5.0 \cdot 10^{-6}$	$1.12 \cdot 10^{-7}$
			$6.25 \cdot 10^{-6}$	
Колодец сел. Докшукрино, спирто-водочный завод			$5.0 \cdot 10^{-6}$	$0.91 \cdot 10^{-7}$
			$4.16 \cdot 10^{-6}$	
Колодец сел. Докшукрино, Плодоовощной комбинат			$5.0 \cdot 10^{-6}$	$1.06 \cdot 10^{-7}$
			$5.62 \cdot 10^{-6}$	
Река Черек у сел. Ст. Черек			$1.67 \cdot 10^{-6}$	$0.35 \cdot 10^{-7}$
			$1.83 \cdot 10^{-6}$	
„ Псыгансу у сел. Псыгансу			$1.04 \cdot 10^{-6}$	$0.23 \cdot 10^{-7}$
			$1.24 \cdot 10^{-6}$	
Колодец с. Н. Иваново, д. № 101	9. VII		$4.16 \cdot 10^{-6}$	$0.99 \cdot 10^{-7}$
			$5.83 \cdot 10^{-6}$	
„ сел. Нов. Ивановка, „Верба“ у д. № 167			$5.61 \cdot 10^{-6}$	$1.25 \cdot 10^{-7}$
			$6.87 \cdot 10^{-6}$	
Река Урван у сел. Нов. Ивановка			$6.25 \cdot 10^{-6}$	$1.35 \cdot 10^{-7}$
			$7.29 \cdot 10^{-6}$	
Среднее по району $0.90 \cdot 10^{-7}$				
Курпский район				
Река Курп у сел. В. Курп	11. VII		$20.83 \cdot 10^{-6}$	$3.76 \cdot 10^{-7}$
			$16.86 \cdot 10^{-6}$	
„ Терек у сел. Гнаденбург			$4.99 \cdot 10^{-6}$	$1.12 \cdot 10^{-7}$
			$6.24 \cdot 10^{-6}$	
Колодец сел. Гнаденбург			$4.99 \cdot 10^{-6}$	$1.08 \cdot 10^{-7}$
			$5.83 \cdot 10^{-6}$	
Среднее по району $1.98 \cdot 10^{-7}$				
Прималкинский район				
Водокачка ст. Котляревская	6. VII		$4.99 \cdot 10^{-6}$	$1.02 \cdot 10^{-7}$
			$5.20 \cdot 10^{-6}$	
Река Жемансу у сел. Алтуд	16. VII		$9.37 \cdot 10^{-6}$	$1.77 \cdot 10^{-7}$
			$8.33 \cdot 10^{-6}$	
„ Малка у сел. Солдатское	16. VII		$4.99 \cdot 10^{-6}$	$1.08 \cdot 10^{-7}$
			$5.83 \cdot 10^{-6}$	
„ Баксаненок у сел. Алтуд	6. VII		$6.25 \cdot 10^{-6}$	$1.21 \cdot 10^{-7}$
			$5.83 \cdot 10^{-6}$	
Колодец с. Алтуд, около мельницы и р. Жемансу	6. VII		$4.99 \cdot 10^{-6}$	$0.89 \cdot 10^{-7}$
			$3.96 \cdot 10^{-6}$	
Черная речка у сел. Алтуд	6. VII		$6.24 \cdot 10^{-6}$	$1.41 \cdot 10^{-7}$
			$7.91 \cdot 10^{-6}$	
Колодец с. Алтуд, около д. № 7	12. VII		$4.99 \cdot 10^{-6}$	$0.93 \cdot 10^{-7}$
			$4.37 \cdot 10^{-6}$	
„ около церкви с. Пришибск	12. VII		$1.66 \cdot 10^{-6}$	$0.33 \cdot 10^{-7}$
„ около д. № 8 с. Пришибское	18. VII		$0.83 \cdot 10^{-6}$	
	15. VII		$0.62 \cdot 10^{-6}$	$0.15 \cdot 10^{-7}$
Река Куркужни у с. Карагач			$4.99 \cdot 10^{-6}$	
			$5.41 \cdot 10^{-6}$	
„ Димнюк у с. Пришибское			$1.04 \cdot 10^{-6}$	$1.04 \cdot 10^{-7}$
			$1.45 \cdot 10^{-6}$	
Среднее по району $0.91 \cdot 10^{-7}$				

Содержание иода в водах Балкарии колеблется от $< 0.01 \cdot 10^{-7}$ до $0.056 \cdot 10^{-7} \%$. Процент зоба колеблется от 58 до 42.2 (данные Наркомздрава).

Кабардиния — плоская часть области, довольно хорошо орошена реками, вытекающими из гор. Дальше эти реки текут в глубоких руслах, дробясь на много рукавов, образуя этим болотистые дельты, густо заросшие камышом, кустарником и травами. Кроме рек больших, вытекающих из горных цепей, по плоскости протекают реки более мелкие — Псыгансу, Шалушка, Нальчик и др., проходящие через осадочные породы, равно как и реки, берущие начало из ледников и болот и известные под названием черных речек (по Дроздовскому). Эти реки имеют очень важное значение в быту.

Селения Кабардинии расположены вдоль рек и тянутся на много километров. Население пользуется речной водой и только в небольшой мере водой колодезной и родниковой. В табл. 2 приведены данные содержания иода в питьевых водах Кабардинии в 1936 г.

Данные табл. 2 указывают на то, что реки Кабардинии несколько богаче иодом, чем реки Балкарии. Реки Кабардинии ледникового, родникового и болотного питания слабо минерализованы. Колодцы глубокие, залегают в суглинках. Некоторые из них сильно минерализованы и имеют следы нитратов.

Останавливает внимание содержание иода в питьевых водах Прималкинского района. Здесь содержание иода в воде больше, чем в водах других районов, тогда как некоторые селения сильно поражены зобом, как, например, селение Алтуд (зоба, по данным экспедиции ГИЭЭ 1933 г., 55%). Содержание иода в водах $1.24 \cdot 10^{-7} \%$. Селение Алтуд стоит в низине, окружено речками родникового и болотного питания (черные речки). Из полученных данных видим, что содержание I в реках Кабардинии колеблется от $0.08 \cdot 10^{-7}$ до $3.76 \cdot 10^{-7} \%$.

Приведенные в табл. 1 и 2 данные содержания иода в питьевых водах Кабардино-Балкарской АО показали, что

- 1) питьевые воды Балкарии бедны иодом;
- 2) воды Кабардинии несколько богаче иодом, все же содержание его занижено;
- 3) при выпаривании воды наблюдалось, что сухой остаток оставался очень небольшим (выпаривалось 10 л воды);
- 4) при сопоставлении данных содержания иода в вышеуказанных водах с процентом пораженности населения данной области зобом наблюдается, что содержание иода в водах рек от их верховьев к устьям, в направлении к плоской части, увеличивается, тогда как процент пораженности зобом уменьшается. Например, в Эльбрусском районе у с. Иткол в р. Баксан (его начало) иода $< 0.01 \cdot 10^{-7} \%$ — пораженность зобом 58% (данные Наркомздрава), тогда как в той же реке Баксан у пос. Русский Баксан (расположенного в предгорье) содержание иода $0.99 \cdot 10^{-7} \%$, пораженность зобом 16.7% (по данным экспедиции 1932 г. проф. Смирнова).

То же можно сказать и о Балкарском районе, где процент зоба в 1933 г. равнялся 52. В селении Кунюм в Верхней Балкарии I в реке Черек Балкарский не обнаружен; в Нижней Балкарии у селения Кашкатау, расположенного в предгорной части, в роднике I обнаружено $0.19 \cdot 10^{-7} \%$.

2. Марийская автономная республика

По рельефу в Марийской АССР выделяются три главных части (Добрынин Б. Ф.):

- 1) обширная северо-восточная возвышенность;
- 2) центральная низменность, которая протягивается через всю Марийскую АССР от запада до юго-востока;
- 3) небольшой юго-западный район на правом берегу Волги.

Наиболее сложной и разнообразной является северо-восточная возвышенность. Максимальная высота достигает 285 м над уровнем моря.

Горные породы, слагающие Марийскую АССР, состоят главным образом из верхнепермских отложений, Казанского и Татарского ярусов, причем большая часть Марийской АССР слагается татарской формацией, состоящей из глины, мергелей, желто-бурых песков, пестроцветных мергелей и известняков.

Очень важную роль в геологическом строении Марийской АССР играет также казанская формация, состоящая из известняков и известняковых песчанников.

Горная часть Марийской АССР сложена известняковой казанской толщей и залегает как более древняя под татарской толщей.

Центральная часть Марийской АССР сложена главным образом из татарской толщи пестрых мергелей, глины и желто-бурых песчанников.

Поверхностный покров Марийской АССР состоит из рыхлых четвертичных отложений — наносов неоднородного состава. Возвышенные районы покрыты тонким слоем этого наноса. Центральная же часть области покрыта на большую глубину наносами, преимущественно песчаниками.

Главной речной артерией Марийской АССР является Волга, протекающая по южной окраине области, принадлежа ей обоими берегами на протяжении 75 км.

Вся центральная низменная часть и половина северо-восточной возвышенности орошаются реками, впадающими в Волгу.

В 1919 г. Марийская АССР была подробно обследована М. П. Андреевым с целью выяснить степень пораженности населения Марийской АССР зобом.

Установлено, что Марийская АССР является районом эндемического зоба средней степени и что особенно сильно поражено население в низменной местности болотистой части области. В 1936 г. сотрудник Биогеохимической лаборатории АН СССР Л. С. Селиванов произвел сбор питьевых вод из пораженных зобом местностей Марийской АССР для определения в этих водах содержания иода и установления взаимоотношения иода со степенью пораженности населения зобом. При этом при сборах было особо обращено внимание на сильно пораженные зобом участки.

Пробы были взяты в районах: Козьмодемьянском, Звениговском, Юринском, Моркинском, Сернурском и Йошкар-Ола. В табл. 3 приведены данные содержания иода в питьевых водах указанных районов.

Данные табл. 3 показывают, что содержание J в питьевых водах Марийской области колеблется от $<0.01 \cdot 10^{-7}\%$ до $2.68 \cdot 10^{-7}\%$, при этом содержание J в колодцах одного и того же района различно. Например, в колодце с. Елагино Звениговского района содержание J $0.21 \cdot 10^{-7}\%$, пораженность зобом 61%. В колодце с. Русская Луговая того же района содержание J $1.54 \cdot 10^{-7}\%$, пораженность зобом 17.4% (по данным Андреева).

СОДЕРЖАНИЕ ИОДА В ПИТЬЕВЫХ ВОДАХ

15

Таблица 3

Место взятия проб	Июнь 1936 г. (числа месяца)	Абсолютное содержа- ние J, в 10 л	Абсолютное содержа- ние J, в 5 л	Содержа- ние J, в ‰
Звениговский район				
Сел. Озерки (колодец на болоте) . .	14	—	$1.67 \cdot 10^{-6}$	$0.35 \cdot 10^{-7}$
„ Русская-Луговая (колодец) . .		—	$1.87 \cdot 10^{-6}$	
„ Мамасево (колодец)	17	—	$7.7 \cdot 10^{-6}$	$1.54 \cdot 10^{-7}$
„ Мамасево (колодец)		—	$5.62 \cdot 10^{-6}$	$1.12 \cdot 10^{-7}$
„ Мамасево (колодец)	16	$3.78 \cdot 10^{-6}$	$5.62 \cdot 10^{-6}$	$0.37 \cdot 10^{-7}$
„ Мамасево (колодец)			$1.44 \cdot 10^{-6}$	$0.21 \cdot 10^{-7}$
„ Мамасево (колодец)	17	$2.27 \cdot 10^{-6}$	$1.03 \cdot 10^{-6}$	$0.21 \cdot 10^{-7}$
„ Мамасево (колодец)			$1.03 \cdot 10^{-6}$	$0.21 \cdot 10^{-7}$
„ Мамасево (колодец)	17	$25.41 \cdot 10^{-6}$	$12.80 \cdot 10^{-6}$	$2.58 \cdot 10^{-7}$
„ Мамасево (колодец)			$12.70 \cdot 10^{-6}$	$2.68 \cdot 10^{-7}$
Река Илеть		—	$14.16 \cdot 10^{-6}$	$2.68 \cdot 10^{-7}$
Среднее по району				$1.21 \cdot 10^{-7}$
Моркинский район				
Колодец с. Дзиген	27			$< 0.01 \cdot 10^{-7}$
Дер. Нижний Вонджеполь, р. Вонджа	16		$5.62 \cdot 10^{-6}$	$1.10 \cdot 10^{-7}$
			$5.62 \cdot 10^{-6}$	
Козьмодемьянский район				
Сел. Осиповка (колодец)	28			$< 0.01 \cdot 10^{-7}$
„ Котеново (колодец, лесистая сторона)				
„ Еласы (колодец на нагорной стороне)	30		$6.66 \cdot 10^{-6}$	$1.35 \cdot 10^{-7}$
„ Еласы (колодец на нагорной стороне)			$6.86 \cdot 10^{-6}$	
Река Волга около Козьмодемьянска	31		$7.08 \cdot 10^{-6}$	$1.49 \cdot 10^{-7}$
			$7.91 \cdot 10^{-6}$	
Юрковский район				
Колодец д. Мелковка	29		$4.17 \cdot 10^{-6}$	$0.83 \cdot 10^{-7}$
„ Анчутино	28		$3.33 \cdot 10^{-6}$	$0.66 \cdot 10^{-7}$
„ Черноярье	29	$18.99 \cdot 10^{-6}$	$9.70 \cdot 10^{-6}$	$1.92 \cdot 10^{-7}$
Река Рутка			$3.23 \cdot 10^{-6}$	$0.67 \cdot 10^{-7}$
			$3.54 \cdot 10^{-6}$	
Сернурский район				
Мари-Шой ключ	29		$5.09 \cdot 10^{-6}$	$1.00 \cdot 10^{-7}$
„ Мари-Шой ключ				
Йошкар-Ола				
Река Кокшага	29		$10.41 \cdot 10^{-6}$	$1.92 \cdot 10^{-7}$
„ Река Кокшага				

Останавливает также внимание колодец сел. Котеново Козьмодемьянского района, где в 10 л J не был обнаружен. Степень поражения зобом $59 \cdot 10\%$ (данные Андреева). Селение расположено в болотистой части района, в то время как в колодце сел. Еласы, расположенного в нагорной части того же района, содержание иода $1.35 \cdot 10^{-7}\%$, поражение зобом 18% (по данным Андреева). При этом степень минерализации воды в этих двух колодцах приблизительно одинакова: $0.41—0.44$ г в литре (по данным Милославского и Лось, 1929).

Почти все воды колодцев содержали нитраты.

Таким образом, мы видим:

1. Содержание J в питьевых водах Марийской АССР колеблется от $< 0.01 \cdot 10^{-7}$ до $2.68 \cdot 10^{-7} \%$.

2. Наименьшее содержание иода в питьевых водах совпадает с районом наивысшей степени поражения населения зобом.

3. Содержание J в реках Марийской АССР колеблется от $0.67 \cdot 10^{-7}$ до $2.68 \cdot 10^{-7} \%$, причем наибольшее количество иода— $2.68 \cdot 10^{-7} \%$ содержит р. Илеть, протекающая по болотистой, лесной почве.

3. Восточное Забайкалье

Район Восточное Забайкалье, где были произведены исследования, расположен между р. Шилкой с севера, Аргунию с востока и реками Средней Борзей и Ундой с запада.

Северо-восточная часть района представляется сильно изрезанной горными пространствами, которые являются водоразделами рек Шилки, Урова, Газимура, Урюмкана и Аргуни, текущих в северо-восточном направлении. В большие реки впадают более мелкие, которые текут по заболоченным падам.

Центральная часть на северо-востоке имеет горно-таежный характер, с юго-запада—степной. Средняя высота района 600—700 м выше уровня моря. В этом районе очень много болот, которые расположены по течению р. Золы и в верховьях рек Урова и Нижней Борзи.

Геологически этот район является окраиной большого гранитного массива. В основном сложен гранитами, перекрывающимися различными осадочными породами. Этот район находится на окраине распространения вечной мерзлоты.

Летом мерзлотный слой оттаивает до 1.5 м.

Селения этого района расположены по плоским долинам рек. Источниками водоснабжения являются реки, ручьи, надмерзлотные воды, ключи, воды трещин, пластовые и другие подземные воды.

Зимой, когда реки промерзают, население пользуется водой ключей, иногда же просто льдом.

Воды по большей части слабо минерализованы, с содержанием сухого остатка в 1 л от $0.7 \cdot 10^{-2}$ до $1.10^{-2} \%$. Но имеются воды с большей минерализацией, с сухим остатком в 1 л от $1 \cdot 10^{-2}$ до $4.5 \cdot 10^{-2} \%$ (данные А. П. Виноградова).

Указанная местность является районом урвской и зобной эндемий.

Биогеохимической лабораторией АН СССР была изучена эта местность с биогеохимической точки зрения с целью выяснения причин местных эндемий.

В 1935—1936 гг. в районе взяты питьевые воды для определения содержания в них иода. Результаты сведены в табл. 4.

Данные таблицы 4 показывают, что содержание иода в водах рек, ручьев, ключей этого района колеблется от $0.01 \cdot 10^{-7}$ до $2.84 \cdot 10^{-7} \%$.

Таким образом, мы видим:

1. Содержание иода в водах ключей и рек района Восточного Забайкалья колеблется от $< 0.01 \cdot 10^{-7}$ до $2.84 \cdot 10^{-7} \%$.

2. Наименьшее содержание J в питьевой воде совпадает с районом наибольшего поражения населения зобом.

Сравнивая полученные нами данные с данными других исследователей, находим цифры того же порядка с колебаниями от $n \cdot 10^{-7}$ до $n \cdot 10^{-6} \%$ с небольшими отклонениями в меньшую сторону. При

Река Ш

" К

" К

" Та

" У

" У

" У

Пос. Га

Река У

Уров у

Ручей

Козулин

Кислый

Река Е

Ручей

Река

" Зо

" Зо

" Га

" Га

" Га

" Ун

" Га

Левая пр

Ключ М

Река Б

" С

" Бо

Озеро Я

Река Ду

этом н

нием J

ности,

и друг

1. П

Союза

2. П

никах

2

СОДЕРЖАНИЕ ИОДА В ПИТЬЕВЫХ ВОДАХ

17

Т а б л и ц а 4

Место взятия проб	Абсолютное количество J, в 10 л	Абсолютное количество J, в 5 л	Содержание J, в %
Река Шилка у г. Сретейска	10.77 · 10 ⁻⁶	}	0.98 · 10 ⁻⁷
" Куренга у пос. Калгачи	9.22 · 10 ⁻⁶		2.81 · 10 ⁻⁷
" Куренга у пос. Мириново		10.89 · 10 ⁻⁶	2.11 · 10 ⁻⁷
" Тайна	6.75 · 10 ⁻⁶	10.25 · 10 ⁻⁶	0.67 · 10 ⁻⁷
" Уров у пос. Козулино	3.27 · 10 ⁻⁶	3.38 · 10 ⁻⁶	0.32 · 10 ⁻⁷
" Уров у пос. Уров. Ключ		1.84 · 10 ⁻⁶	1.23 · 10 ⁻⁷
" Уров. у Кунгур	8.20 · 10 ⁻⁶	6.15 · 10 ⁻⁶	0.80 · 10 ⁻⁷
Пос. Гандыбой, р. Уров	8.40 · 10 ⁻⁶	3.89 · 10 ⁻⁶	0.84 · 10 ⁻⁷
Река Уров у пос. Кислый Ключ	10.25 · 10 ⁻⁶	5.34 · 10 ⁻⁶	1.04 · 10 ⁻⁷
Уров у пади Солонечной			1.09 · 10 ⁻⁷
Ручей Уровских ключей			1.26 · 10 ⁻⁷
Козулинск, Ключ			1.23 · 10 ⁻⁷
Кислый Ключ		5.57 · 10 ⁻⁶	1.14 · 10 ⁻⁷
Река Еканча		5.94 · 10 ⁻⁶	
Ручей Солонечный		3.68 · 10 ⁻⁶	0.77 · 10 ⁻⁷
Река Зола у Карабзола	16.67 · 10 ⁻⁶	4.10 · 10 ⁻⁶	1.66 · 10 ⁻⁷
" Зола у Краснозола			1.01 · 10 ⁻⁷
" Зола у пос. Золинское	12.91 · 10 ⁻⁶		0.51 · 10 ⁻⁷
" Газимур у пос. Усть-Аленут	12.30 · 10 ⁻⁶		1.26 · 10 ⁻⁷
" Газимур у Трубачево	11.48 · 10 ⁻⁶	4.92 · 10 ⁻⁶	1.16 · 10 ⁻⁷
" Газимур у пос. Кокуй	9.02 · 10 ⁻⁶	4.10 · 10 ⁻⁶	1.06 · 10 ⁻⁷
" Унда у пос. Коровино	12.55 · 10 ⁻⁶		0.86 · 10 ⁻⁷
" Газимур у пос. Газимур	14.76 · 10 ⁻⁶		1.31 · 10 ⁻⁷
Левая протока	10.04 · 10 ⁻⁶	5.94 · 10 ⁻⁶	1.09 · 10 ⁻⁷
Ключ Масюково	11.48 · 10 ⁻⁶		1.07 · 10 ⁻⁷
Река Буя	10.04 · 10 ⁻⁶		0.85 · 10 ⁻⁷
" Саранча	5.33 · 10 ⁻⁶	2.25 · 10 ⁻⁶	0.47 · 10 ⁻⁷
" Борзя	8.88 · 10 ⁻⁶		0.89 · 10 ⁻⁷
Озеро Ямкун	9.02 · 10 ⁻⁶		2.84 · 10 ⁻⁷
Река Дучары		(6 л) 7.29 · 10 ⁻⁶	2.37 · 10 ⁻⁷
			1.22 · 10 ⁻⁷

этом на целом ряде примеров мы установили связь между содержанием J в питьевых водах с распространением зоба в данной местности, на что также указывали Chatin, Fellenberg, McClendon, Hathaway и другие исследователи.

Выводы

1. Произведен анализ 141 пробы питьевых вод из трех районов Союза ССР с зобной эндемией.
2. Найдено, что содержание J в различного рода питьевых источниках не одинаково.

2

3. Содержание J в питьевых источниках Кабардино-Балкарской АССР колеблется от $< 0.01 \cdot 10^{-7}$ до $3.76 \cdot 10^{-7} \%$. В питьевых источниках Марийской АССР от $< 0.0 \cdot 10^{-7} \%$ до $2.68 \cdot 10^{-7} \%$. В питьевых водах Восточного Забайкалья от $0.32 \cdot 10^{-7} \%$ до $2.84 \cdot 10^{-7} \%$.

4. Содержание J в питьевых источниках всех трех районов занижено, особенно в Кабардино-Балкарской АССР.

5. Из ряда примеров установлено, что между содержанием J в питьевых водах и распространением зоба в данной местности существует прямая зависимость: меньшему содержанию J соответствует большее распространение эндемического зоба.

ЛИТЕРАТУРА

- Chatin M. Premier rapport. Arch. des missions scient. et littér. Paris, a III, 1854, 338.
 McClendon, Williams. Proc. Soc. Exper. Biol. a. Med., XX, 1923, 286.
 McClendon, Hathaway. J. Amer. Med. Ass., LXXXII, 1924, 1668.
 v. Fellenberg T. Lebensmittel et Hygien. Chem. XIV, 1933, 161.
 McClendon. Proc. Soc. Exper. Biol. a. Med., XXII, 1926, 494.
 Hercus, Benson a. Carter. J. Hygien, XXIII, 1925, 321.
 Fellenberg T. Das Vorkommen des Kreislaufes und des Stoffwechsels des Jodes. *Ergebn. d. Physiol.*, 1926.
 Соловьев С. П. По горам и ледникам Северного Кавказа. 1900.
 Дроздовский А. И. Кратк. мед. топографические очерки Кабарды. Мед. сб., изд. Кавк. мед. общ., Тифлис.
 Смирнов А. И. Журн. клин. мед., XII, 3, 1932.
 Смирнов А. И. Журн. клин. мед., 14, 1929.
 Славин А. И. Водоснабжение Кабардино-Балкарии в связи с эндемией зоба. 1933.
 Добрынин Б. Ф. Геоморфология Марийской автономной области. *Общес. Земледеле.*, т. XXXV, 2, 3.
 Милославский В. В., Лось Л. И. Тр. эксп. по изуч. эндемии зоба в Марийской области, 1931.
 Дамперов Н. Уровская болезнь в Забайкалье. 1934.
 Виноградов А. П. К вопросу о причине происхождения уровской болезни (рукопись 1938 г.).
 Виноградов А. П. А. П. ДАН, 1939, т. XXIII.

ТРУ
 ТРА

Fel
 лич
 пол
 объ
 цел
 в п
 вре
 поч
 в
 соде
 кол

н
 ниен
 отно
 стра
 н
 соде
 энде
 Азер
 С
 пита
 того
 маш
 М

М
 мясо
 мясу

2*

М. А. ДРАГОМИРОВА

СОДЕРЖАНИЕ ИОДА В ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ
ИЗ РАЗЛИЧНЫХ РАЙОНОВ СОЮЗА

Исследуя продукты питания, многие авторы, как Chatin, McClendon, Fellenberg, Balke и др., нашли, что одни и те же продукты из различных районов содержали различные количества иода. Одни предполагали сначала (Remington и Barlow), что это, может быть, следует объяснить ошибками метода. Затем выяснилось, что существует целый ряд условий, от которых зависит то или иное содержание иода в продуктах питания.

Такими условиями являются: возраст—стадия зрелости растения, время уборки урожая, почвы, на которых произрастают растения, почвенная обработка и т. п.

Многие авторы обратили внимание также и на то, что именно в местах с зобной эндемией некоторые продукты имели заниженное содержание иода.

В табл. 1 приведены лишь некоторые данные указанных авторов. Из табл. 1 мы видим, что содержание иода в продуктах питания колеблется следующим образом:

Для пшеницы	США	от $1 \cdot 10^{-7}$	до $9 \cdot 10^{-7}$	0/0
" "	Швейцарии	$1.2 \cdot 10^{-6}$	" $4 \cdot 10^{-6}$	"
" ржи	США	$3.5 \cdot 10^{-7}$	"	"
" "	Швейцарии	$2 \cdot 10^{-6}$	" $2.4 \cdot 10^{-6}$	"
" овса	США	$1 \cdot 10^{-6}$	" $1.75 \cdot 10^{-5}$	"
" картофеля	США	$7.5 \cdot 10^{-6}$	" $2.03 \cdot 10^{-5}$	"
" капусты	Вестфалии	$8.8 \cdot 10^{-6}$	" $2.9 \cdot 10^{-5}$	"

Биогеохимическая лаборатория АН СССР занималась исследованием содержания иода в продуктах питания с целью выяснения взаимоотношений между содержанием иода в продуктах питания и распространением зоба.

Настоящая работа включает в себе результаты исследования содержания иода в продуктах питания из пяти районов Союза с зобной эндемией: Кабардино-Балкарской АССР, район Восточного Забайкалья, Азербайджанской ССР, Узбекской ССР и Марийской АССР.

Объектами для исследования послужили следующие продукты питания: молоко, мясо, пшеница, рожь, овес и различные овощи. Кроме того, специфические продукты для данной местности, как, например, маш, джугара и другие из Узбекской ССР.

Методика определения иода следующая.

1. Подготовка вещества к анализу

Мясо. В случае, если мясо было заспиртовано, спирт сливался, мясо измельчалось в мясорубке, спирт присоединялся к измельченному мясу, все тщательно перемешивалось, и затем отбиралась средняя

Таблица 1

Название продуктов	Иод, в % на абсолютно сухое вещество	Место взятия пробы	Здоровый или зубный район	Автор и год
Пшеница	4 · 10 ⁻⁷	Storrs, Cunn.	Здоровый	McClendon and Hathaway, 1924
"	9 · 10 ⁻⁷	Edgecomb.Me	"	
"	1 · 10 ⁻⁷	Minnesota	Зубный	Fellenberg, 1924
"	6.06 · 10 ⁻⁷	"	"	
"	5.6 · 10 ⁻⁶	"	—	
"	2.6 · 10 ⁻⁶	Австралия	—	
"	4.4 · 10 ⁻⁶	Bern	Зубный	
"	1.2 · 10 ⁻⁶	„Zürich	"	
Рожь	3.5 · 10 ⁻⁷	Storrs, Coun.	Здоровый	McClendon Hathaway, 1924
"	2.4 · 10 ⁻⁶	Switzerland	—	
"	2 · 10 ⁻⁶	„Zürich	—	Fellenberg, 1926
Овес	1.7 · 10 ⁻⁵	Viscosset, Me	Здоровый	McClendon Hathaway, 1924
"	1 · 10 ⁻⁶	Minnesota	Зубный	
Манс итальянский	1.26 · 10 ⁻⁶	"	—	Fellenberg, 1924
Рис	3.2 · 10 ⁻⁶	—	—	
" индийский	1 · 10 ⁻⁶	—	—	
Картофель	2.10 · 10 ⁻⁵	Южная Каролина	—	Remington, Bartow a. Kolnitz, 1929
"	6.7 · 10 ⁻⁶	Minnesota	—	
"	7.5 · 10 ⁻⁶	"	—	
"	1.17 · 10 ⁻⁵	"	—	
"	1.2 · 10 ⁻⁵	Michigan Pontiac	—	
"	1 · 10 ⁻⁵	„Crenville	—	
"	2.08 · 10 ⁻⁵	Maine Monm.	—	
Капуста белая	2.4 · 10 ⁻⁵	Sprakel	—	
"	2.17 · 10 ⁻⁵	Dreisborn	—	
"	2.9 · 10 ⁻⁵	Hoheleve	—	
"	8.8 · 10 ⁻⁶	Deuz	—	
"	1.8 · 10 ⁻⁵	Sprakel	—	
" красная	1.39 · 10 ⁻⁵	Dreisborn	—	
Мясо	5 · 10 ⁻⁶	Bern	Зубный	Fellenberg, 1924, 1923 (4)
Молоко	2.76 · 10 ⁻⁵	Швейцария	Здоровый	
"	9 · 10 ⁻⁷	"	"	
"	3 · 10 ⁻⁷	"	Зубный	
"	5 · 10 ⁻⁷	"	"	
"	7.3 · 10 ⁻⁶	"	"	
"	3.8 · 10 ⁻⁶	Германия	Здоровый	
"	2.8 · 10 ⁻⁶	"	"	
"	2.2 · 10 ⁻⁶	"	"	
"	1.6 · 10 ⁻⁶	"	"	

проба. К навеске в 100 г добавлялась $\frac{1}{5}$ от веса K_2CO_3 , лишенного иода. Навеска высушивалась на водяной бане, а затем в сушильном шкафу при 105°.

Семена. К навеске в 50 г добавляли 10 г K_2CO_3 . Смачивали хорошо водой, оставляли стоять с тем, чтобы зерно как следует пропиталось раствором поташа. Высушивали на водяной бане, а затем в сушильном шкафу при 105°. Если зерно было крупное, например, фасоль, кукуруза, его предварительно раздробляли в мельнице.

СОДЕРЖАНИЕ ИОДА В ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ ИЗ РАЗЛИЧНЫХ РАЙОНОВ СОЮЗА 21

О в о щ и. Вымытые сначала водопроводной водой, а затем дистиллированной, овощи измельчались в мельнице. К сырой навеске в 200—250 г добавляли $\frac{1}{5}$ от их сухого веса K_2CO_3 , смачивали водой, если влаги овощей было недостаточно, и давали хорошо пропитаться раствором поташа. Сушили на водяной бане, а затем в сушильном шкафу при 105° .

Молоко. К 100—200 см³ молока добавляли 10 г K_2CO_3 , выпаривали на водяной бане, а затем в сушильном шкафу при 105° .

Приготовленные таким образом пробы сжигались в муфельной печи при $400-450^\circ$. Первое сжигание производилось 6—8 час. Второе сжигание 3—4 часа и, наконец, третье сжигание 1—2 часа. После каждого сжигания зола выщелачивалась горячей, дважды перегнанной водой. Все водные вытяжки воды собирались в одну колбочку, переносились затем в платиновую чашку, выпаривались досуха, и в дальнейшем поступали так же, как в случае определения иода в питьевых водах (см. стр. 5, статью М. А. Драгомировой "Иод в питьевых водах").

Результаты анализов сведены в табл. 2 и 3 (стр. 22—24).

Результаты содержания иода в продуктах питания Узбекской ССР сведены в отдельную таблицу потому, что продукты были приобретены на базаре в Коканде. Все они имеют местное происхождение, являясь главными продуктами питания местного населения, но без указаний, из каких районов они происходят.

Результаты табл. 2 и 3 показывают, что содержание иода колеблется следующим образом (в процентах):

Для пшеницы	от	$7.07 \cdot 10^{-6}$	до	$1.29 \cdot 10^{-5}$	%
" ржи	"	$5.02 \cdot 10^{-6}$	"	$1.59 \cdot 10^{-5}$	"
" овса	"	$3.97 \cdot 10^{-6}$	"	$1.25 \cdot 10^{-5}$	"
" картофеля	"	$7.62 \cdot 10^{-6}$	"	$1.48 \cdot 10^{-5}$	"
" капусты	"	$5.54 \cdot 10^{-6}$	"	$1.59 \cdot 10^{-5}$	"
" кукурузы	"	$1.7 \cdot 10^{-6}$	"	$8.16 \cdot 10^{-6}$	"
" молока	"	$1.63 \cdot 10^{-6}$	"	$7.9 \cdot 10^{-6}$	"
" мяса	"	$3.66 \cdot 10^{-6}$	"	$2.06 \cdot 10^{-5}$	"

Устанавливаем, что содержание иода во всех продуктах питания колеблется от $n \cdot 10^{-6}$ до $n \cdot 10^{-5}$ %. Интересно отметить, что при исследовании продуктов питания Зобная станция Кабардино-Балкарской АССР, которая пользовалась методами определения содержания иода, принятыми в Биогеохимической лаборатории, получила следующий ряд цифр содержания иода в некоторых продуктах: для молока—от $3.84 \cdot 10^{-6}$ до $6.7 \cdot 10^{-6}$ %; для мяса—от $5.2 \cdot 10^{-6}$ до $1.75 \cdot 10^{-5}$ %, на абсолютно сухое вещество; для пшеницы—от $2.79 \cdot 10^{-6}$ до $7.6 \cdot 10^{-6}$ % и т. д., т. е. то же самое, что получили и мы при исследовании продуктов питания из Кабардино-Балкарской АССР, так же как и из других районов. Сравнивая наши данные с приведенными в табл. 1 других авторов, находим, что порядок цифр остается один и тот же, с той лишь разницей, что McCleendon приводит данные для J в пшенице и ржи порядка $n \cdot 10^{-7}$ %, что нам не встретилось при наших исследованиях.

В заключение приводим табл. 4 (стр. 24), в которой сведены средние данные содержания иода в некоторых продуктах из различных районов, зобных и незобных.

Таблица 2

Название продуктов	Иод, в % на абсолютно сухое вещество	Место и время сбора	Зобный или здоровый район	Источник
Пшеница	$1.29 \cdot 10^{-6}$	с. Шушкандюр Н.-Тарьяльского р-на, 1937	Здоровый	Марийская АССР
"	$9.5 \cdot 10^{-6}$	д. Енаево Пектубасевского р-на, 1937	"	"
"	$7.3 \cdot 10^{-6}$	д. Александровка Сернурского р-на, 1937	Зобный	"
"	$7.01 \cdot 10^{-6}$	д. Кушнюр Звениговского р-на, 1937	"	"
"	$1.27 \cdot 10^{-5}$	с. Помары, 1937	"	"
"	$7.8 \cdot 10^{-6}$	с. Уровские Ключи, 1936	"	Восточное Забайкалье
"	$7.07 \cdot 10^{-6}$	с. Ганифа-Табуп Белокопского р-на, 1938	"	Азербайджанская ССР
Рожь	$9.2 \cdot 10^{-6}$	с. Шушкандюр Н.-Тарьяльского р-на, 1938	Здоровый	Марийская АССР
"	$1.23 \cdot 10^{-6}$	д. Енаево Пектубасевского р-на, 1938	"	"
"	$5.02 \cdot 10^{-6}$	д. Александровка Сернурского р-на, 1938	Зобный	"
"	$6.07 \cdot 10^{-6}$	д. Кушнюр Звениговского р-на, 1938	"	"
"	$1.59 \cdot 10^{-5}$	с. Помары, 1938	"	"
"	$8.39 \cdot 10^{-6}$	с. Энгерванс, 1938	"	"
"	$1.1 \cdot 10^{-5}$	с. Уровские Ключи, 1938	"	р-н Восточного Забайкалья
Овес	$1.25 \cdot 10^{-5}$	с. Шушкандюр Н.-Тарьяльского р-на, 1938	Здоровый	Марийская АССР
"	$1.15 \cdot 10^{-5}$	с. Н.-Енаева Пектубасевского р-на, 1938	"	"
"	$3.97 \cdot 10^{-6}$	д. Александровка Сернурского р-на, 1938	Зобный	"
"	Не найдено	с. Энгерванс Звениговского р-на, 1938	"	"
Рис	$3.44 \cdot 10^{-6}$	колхоз. Кизил-Ойрак Белокопского р-на, 1938	"	Азербайджанская ССР
Кукуруза	$8.16 \cdot 10^{-6}$	с. Эбеченер Прималкинского р-на, 1938	Здоровый	Кабардино-Балкарская АССР
"	$4.73 \cdot 10^{-6}$	с. Раздельная Курпского р-на, 1938	"	"
"	$5.14 \cdot 10^{-6}$	с. Кахун Урванского р-на, 1938	Зобный	"
"	$2.14 \cdot 10^{-6}$	колхоз Урожайный, с. Пришиб Прималкинского р-на, 1938	"	"
"	$3.22 \cdot 10^{-6}$	с. Чегем I Чегемского р-на, 1938	"	"
Картофель	$1.23 \cdot 10^{-5}$	с. Эбеченер Прималкинского р-на, 1938	Здоровый	"
"	$1.38 \cdot 10^{-5}$	с. Раздельная Курпского р-на, 1938	"	"
"	$1.48 \cdot 10^{-5}$	с. Шушкандюр Н.-Тарьяльского р-на, 1938	"	Марийская АССР

СОДЕРЖАНИЕ ИОДА В ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ ИЗ РАЗЛИЧНЫХ РАЙОНОВ СОЮЗА 23

Продолжение

Название продуктов	Иод, в %о на абсолютно сухое вещество	Место и время сбора	Зобный или здоровый район	Источник
Картофель . . .	$1.25 \cdot 10^{-5}$	колхоз Туров	Здоровый	р-н Восточного Забайкалья
" . . .	$7.6 \cdot 10^{-6}$	Кизил-Ойрак Катехского сс. Белокопского р-на, 1938	Зобный	Азербайджанская ССР
Капуста . . .	$5.54 \cdot 10^{-6}$	с. Эбеченер Прималкинского р-на, 1938	Здоровый	Кабардино-Балкарская АССР
" . . .	$1.59 \cdot 10^{-5}$	с. Н.-Тарьял Н.-Тарьяльского р-на, 1938	"	Марийская АССР
" . . .	$1.37 \cdot 10^{-5}$	с. Таллар-Табун Белокопского р-на, 1938	Зобный	Азербайджанская ССР
" . . .	Не найдено	колхоз Пришиб Прималкинского р-на, 1938	"	Кабардино-Балкарская АССР
" . . .	"	с. Кахун Урванского р-на, 1938	"	"
" . . .	"	с. Чегем I Чегемского р-на, 1938	"	"
Морковь . . .	$4.44 \cdot 10^{-6}$	с. Кахун Урванского р-на, 1938	"	"
" . . .	Не найдено	колхоз Пришиб Прималкинского р-на, 1938	"	"
" . . .	$4.10 \cdot 10^{-6}$	с. Н.-Тарьял Н.-Тарьяльского р-на, 1938	Здоровый	Марийская АССР
Молоко . . .	$7.9 \cdot 10^{-6}$	с. Шеллапутино, 1938	"	р-н Восточного Забайкалья
" . . .	$6.03 \cdot 10^{-6}$	Москва, 1938	"	Москва
" . . .	$3.76 \cdot 10^{-6}$	с. Пришиб, колхоз Прималкинского р-на, 1938	Зобный	Кабардино-Балкарская АССР
" . . .	$1.63 \cdot 10^{-6}$	с. Кахун Урванского р-на, 1938	"	"
" . . .	$2.14 \cdot 10^{-6}$	с. Чегем I Чегемского р-на, 1938	"	"
" . . .	$2.69 \cdot 10^{-6}$	с. Журавлево, 1938	"	р-н Восточного Забайкалья
" . . .	$5.42 \cdot 10^{-6}$	с. В. Ильдикан, 1938	"	"
Мясо . . .	$5.79 \cdot 10^{-6}$	колхоз Пришиб Прималкинского р-на, 1938	"	Кабардино-Балкарская АССР
" . . .	$5.85 \cdot 10^{-6}$	с. Кахун Урванского р-на, 1938	"	"
" . . .	$2.16 \cdot 10^{-5}$	с. Чегем I Чегемского р-на, 1938	"	"
" . . .	$3.65 \cdot 10^{-6}$	с. Ильдикан, 1938	"	"
" . . .	$1.29 \cdot 10^{-5}$	Магомалар-Табун Белокопского р-на, 1938	"	Азербайджанская ССР
" . . .	$7.83 \cdot 10^{-6}$	с. Кюшнур Пектубаевского р-на, 1938	Здоровый	Марийская АССР
" . . .	$2.05 \cdot 10^{-5}$	с. Халатал Кабахчельского р-на, 1938	"	Азербайджанская ССР
Орехи грецкие	$6.30 \cdot 10^{-5}$	с. Таллар-Табун Белокопского р-на, 1938	Зобный	"
Орехи волошские . . .	$5.78 \cdot 10^{-5}$	"	"	"
Фасоль . . .	$1.18 \cdot 10^{-5}$	"	"	"

Таблица 3

Название продуктов	Иод, в % на абсолютно сухое вещество	Место и время сбора
Пшенио	1.08 · 10 ⁻⁶	г. Коканд, Узбекская ССР, 1938
Рис	1.71 · 10 ⁻⁶	
Горох (соя)	1.10 · 10 ⁻⁵	
Джугара (местное название)	4.08 · 10 ⁻⁶	
Маш	Не найдено	
Кукуруза	1.71 · 10 ⁻⁶	
Картофель	1.2 · 10 ⁻⁵	
Капуста	1.37 · 10 ⁻⁵	
Морковь	9.20 · 10 ⁻⁶	
Лук	1.72 · 10 ⁻⁵	
Редька	2.10 · 10 ⁻⁵	

Таблица 4

Название продуктов	Иод, в % на абсолютно сухое вещество		Место взятия пробы и год
	зобные районы	незобные районы	
Пшеница	8.39 · 10 ⁻⁶	1.12 · 10 ⁻⁵	Марийская АССР, 1936
"	1 · 10 ⁻⁷	9 · 10 ⁻⁷	США, 1924
Рожь	9.3 · 10 ⁻⁶	1.07 · 10 ⁻⁵	Марийская АССР, 1936
Овес	1.98 · 10 ⁻⁶	1.20 · 10 ⁻⁵	"
"	1 · 10 ⁻⁶	1.75 · 10 ⁻⁵	США
Кукуруза	3.83 · 10 ⁻⁶	6.44 · 10 ⁻⁶	Кабардино-Балкарская АССР, 1938
Капуста	3.42 · 10 ⁻⁶	1.07 · 10 ⁻⁵	"
"	8.8 · 10 ⁻⁶	2.14 · 10 ⁻⁵	Вестфалия

Данные этой таблицы указывают на то, что одни и те же продукты, но взятые из различных районов, содержат различные количества иода, причем меньшее содержание иода заключается в продуктах из мест с зобной эндемией.

Выводы

1. Произведен анализ 69 образцов продуктов питания из пяти районов Союза на содержание иода.
2. Найдено, что содержание иода в продуктах питания колеблется от $n \cdot 10^{-6}$ до $n \cdot 10^{-5} \%$.
3. Найдено, что одни и те же продукты, но взятые из различных районов, содержат различные количества иода.
4. Те немногочисленные данные, которые мы приводим в настоящей работе, не позволяют нам сделать более или менее окончательный вывод относительно корреляции между содержанием иода и распространением зоба, тем более, что мы не знаем содержания иода

ца 3
в растениях, а только лишь в продуктах питания. Но все же можно утверждать, что чаще встречаются заниженные содержания иода в продуктах, происходящих из районов с зубной эндемией.

ЛИТЕРАТУРА

- 8
McClendon a. Hathaway, Journ. Amer. Med. Ass. 1924, XXXII, 1668.
Fellenberg, v., Biochem. Ztschr., 1924, t. 152, 1928.
Remington, Bartow a. Kolnitz, The Journ. of the Amer. Chem. Soc., vol. 51, 1929.
Balke, 1935, 2a. Virch. Jahrbücher, vol. 81, H. 1.
Fellenberg v., 1923 (1), Biochem. Ztschr., 139, 371; 1924 (4) Biochem. Ztschr., 152, 171.
Bleyer, 1926, Biochem. Ztschr., 170, 265.
Kieferel, Kettner, Zeller a. Hanusch, 1927. Milchwirtsch. Forsch., 4, I.
Неопубликованные данные Кабардино-Балкарской зубной станции по исследованию продуктов питания.
- 4
36
6

Е. В. МЕНЖИНСКАЯ

**РАСПРОСТРАНЕНИЕ ИОДА В ПРЕСНЫХ ВОДАХ ВЕРХНЕЙ
СВАНЕТИИ И КОРРЕЛЯЦИЯ МЕЖДУ НИМ И ЗОБНОЙ ЭНДЕМИЕЙ**

Предлагаемая статья по изучению содержания иода в пресных водах Верхней Сванетии является частью работы, предпринятой Биогеохимической лабораторией АН по составлению карты распределения рассеянного иода в водах СССР. Намечая районы обследования распространения иода, Биогеохимическая лаборатория АН в первую очередь выделила те из них, в которых население сильно поражено эндемическим зобом. К таковым относится и Верхняя Сванетия.

Верхняя Сванетия занимает верхнюю часть бассейна р. Ингура, ту его часть, где он течет почти в широтном направлении. Здесь он зажат между двумя грандиозными горными хребтами (с севера—Главный Кавказский и с юга—Сванетский), с вечно снежными вершинами и спускающимися с них долинами-ледниками.

Переходя к геологической характеристике Верхней Сванетии, приводим схему С. С. Кузнецова и его сотрудников: Если отвлечься от мелких тектонических деталей, то получится, что различные серии пород вытянуты полосами почти в широтном азимуте. Последовательно идя с севера на юг, пересечем в таком случае:

- 1) зону древнейших кристаллических пород (докембрий и палеозой),
- 2) зону кварцитов, метаморфизованных туффитов и мраморов (палеозой),
- 3) зону аспидных сланцев среднего лейаса,
- 4) зону песчаниково-сланцевую верхнего лейаса,
- 5) зону туфогенов, туфобрекчий и порфириновых лав средней юры.

Серии 3 и 4 достигают громадной мощности 5—6 км и выражены в фациях слабо компетентных как тектонически, так и денудационно. Остальные формации (1, 2 и 5) представляют крепкие породы, в массе своей весьма устойчивые и трудно поддающиеся разрушению, как эндо-, так и экзогенными процессами [1].

В пределах Верхней Сванетии как Ингур, так и его притоки, составляющие всю гидрографическую сеть района, являются типичными горными реками с бурным и стремительным течением. Главное питание они получают от таяния ледников, чем и объясняется, что правые притоки, берущие начало от ледников Главного Кавказского хребта, более многоводны. Реки, как известно, своим питанием обязанные таянию ледников, имеют большую амплитуду колебания уровней как годовую, так и суточную. Еще одной характерной чертой рек Верхней Сванетии является их ориентировка. Как выше уже указывалось, долина р. Ингура проложена в широтном направлении, в то время как его притоки текут меридионально. Такое простирание долин не случайно. Оно указывает на генетическое различие этих долин: по долине Ингура никогда не продвигался ледник. Своим образованием она обязана лишь эрозии (исключая самих верховьев).

Дол
хож
мате
Р
вает
сост
теми
что
Есл
знач
такт

ном
вата
вод
ным

дов
стра
ник
шим
SO
цах
гор
во
име

гис
рал

бол
зан
ник
мод
ных

Лет
пол
мес
из

нос
мес
Заб
кор

опи
ние
обр
вы
шо
упа
экс

Долины же притоков имеют явственные признаки ледникового происхождения. Они трогообразны, и в них имеется немало моренного материала [2].

Если перейти к взаимосвязи вод и горных пород, то, как указывает М. И. Врублевский [2], данными которого мы пользовались при составлении гидрографического описания, большая плотность толщи темных сланцев (третья зона) определяет их малую водоносность, что имеет следствием редкие выходы источников и их малый дебит. Если же и встречаются здесь в редких случаях более или менее значительные источники, то они в большинстве приурочены к контактам сланцев с другими породами.

В отличие от сланцев вулканогенная толща представлена в основном грубо кластическим материалом и к тому же сильно трещиноватая, что создает благоприятные условия для циркуляции подземных вод. Водообилие этой толщи выражается более частыми и более мощными родниками.

Пресные и подземные воды Верхней Сванетии обнаруживают довольно пеструю картину соотношения отдельных ионов по каждому стратиграфо-литологическому комплексу пород. Так, например, источник из вулканогенных толщ, в противоположность водам, вытекающим из сланцевых толщ, показывает или минимальное количество SO_4 или полное его отсутствие. Высокое содержание пирита в сланцах сказывается на водах рек: в то время как поверхностные воды горных потоков, питающихся ледниками, весьма слабо минерализованы, вода балки, пропилившей сильно пиритизованную сланцевую толщу, имеет значительную минерализацию.

Верхняя Сванетия изобилует минеральными источниками; их зарегистрировано до 150. По данным И. А. Асланишвили [3], вода минеральных источников богата иодом.

Минеральные источники расположены по линиям контактов, и наибольшая их масса приурочена к долине Ингура. Многочисленны указания на случаи смешения речной воды с водами минеральных источников. Это смешение может вести к обогащению речной воды иодом. Левобережье Ингура значительно беднее выходами минеральных источников его правобережья.

Сбор материала и метод определения иода в воде

Сбор материала производился в июле 1936 г. К. П. Флоренским. Лето было исключительно дождливым. Материал собран в период половодья. Всего было взято 46 проб воды. Из них 5 в различных местах Ингура, 25 — из его притоков, 15 — из родников и 1 проба — из минерального источника.

При взятии проб имелось в виду получить материал, по возможности, из всех основных пресных источников водопользования в местах максимального и минимального развития эндемического зоба. Забор проб производился в однотипные литровые бутылки, заткнутые корковыми пробками. Пробы брались по 10 л каждая.

Метод определения иода, примененный в данной работе, подробно описан в статье М. А. Драгомировой [4]. В основе его лежит окисление иодида до иодата бромной водой по Reith. Главнейшие этапы обработки материала сводятся к следующему: вода сифонируется и выпаривается в присутствии поташа в фарфоровых чашках до небольшого объема. Затем раствор переносится в платиновые чашки, где упаривается досуха. Сухой остаток прокаливается, а иодистый калий экстрагируется из него этиловым спиртом. По окончании экстракции

спирт удаляется нагреванием на водяной бане; образовавшийся на платиновых чашках налет переносится небольшим количеством воды в колбочки, где подкисленный калий при подкислении окисляется бромной водой до нодата. Определение нодата производится титрометрически. В громадном большинстве случаев производились два параллельных (по 5 л) определения и в дальнейшем использовалось среднее. Степень точности проделанных определений видна из табл. 1.

Таблица 1

Степень точности определений содержания нодата в воде
Верхней Сванетии

№ пробы	Получено гамм нодата			‰ нодата
	всего	в литре	среднее	
(1) 8	2.1	0.5	0.5	$0.5 \cdot 10^{-7}$
	2.2	0.5		
25	6.8	1.2	1.2	$1.2 \cdot 10^{-7}$
	6.8	1.2		
27	1.1	0.2	0.2	$0.2 \cdot 10^{-7}$
	1.1	0.2		
30	5.3	1.1	1.1	$1.1 \cdot 10^{-7}$
	5.0	1.0		
(2) 21	14.0	2.8	2.7	$2.7 \cdot 10^{-7}$
	12.8	2.6		
14	8.1	1.8	1.9	$1.9 \cdot 10^{-7}$
	9.0	2.0		
15	10.4	2.1	2.2	$2.2 \cdot 10^{-7}$
	11.8	2.3		
6	7.3	1.5	1.5	$1.5 \cdot 10^{-7}$
	7.7	1.5		
(3) 12	11.1	2.2	—	$2.2 \cdot 10^{-7}$
	3.6	0.7		
4	2.4	0.5	—	$0.5 \cdot 10^{-7}$
	0	0		

Примечание. Большая часть определений дала очень хорошее (1) или хорошее (2) схождение параллелей. Значительное расхождение параллелей характеризует третья группа (3). За неимением запасного материала проверочные определения не производились и использовались большие цифры.

Данные по распределению нодата в пресных водах Верхней Сванетии и их рассмотрение

Из табл. 2 (стр. 29) следует, что большой пестроты содержания нодата в реках Верхней Сванетии нет. Оно колеблется в пределах от $0.1 \cdot 10^{-7}$ до $2.2 \cdot 10^{-7}$ ‰. Рассматривая же данные табл. 2, мы видим, что из всех рек, приведенных в ней, можно выделить группу рек с меньшей амплитудой колебаний—в пределах от $1.1 \cdot 10^{-7}$ до $2.2 \cdot 10^{-7}$ ‰, причем объединяющей их чертой служит то, что все они тем или иным образом связаны с наносами.

РАСПРОСТРАНЕНИЕ ИОДА В ПРЕСНЫХ ВОДАХ ВЕРХНЕЙ СВАНЕТИИ

29

Содержание иода в речной воде

Т а б л и ц а 2

№ пробы	Дата	Название		% иода в воде	Примечания
		реки	местности		
39	27—29 VII	б/названия	Чвабнани	$1.2 \cdot 10^{-7}$	
41	27—29 VII	Ингур	Муркмели	$0.8 \cdot 10^{-7}$	
46	27—29 VII	Ингур	выше впадения р. Адиши-Чала	$0.2 \cdot 10^{-7}$	
48	2. VIII	Лассили	близ устья	$< 0.2 \cdot 10^{-7}$	
45	27—29 VII	Адиши-Чала	Богрешни	$0.8 \cdot 10^{-7}$	
29	23. VII	Мулхура	ниже на 150 м места слияния рек Цанера и Твибери	$2.0 \cdot 10^{-7}$	Проба взята во время сильного дождя
27	22. VII	б/названия	Чвабнани	$0.2 \cdot 10^{-7}$	
23	21. VII	Мулхура	Местия	$0.6 \cdot 10^{-7}$	Несколько выше места взятия пробы впадает минеральный источник
50	1. VIII	Тюйбри	близ слияния с р. Мулхурой	$1.5 \cdot 10^{-7}$	Мутная, очень быстрая, с холодной водой
49	2. VIII	б/названия	Эли	$0.5 \cdot 10^{-7}$	
6	14. VII	Долра	Бечо	$1.5 \cdot 10^{-7}$	В долине имеется несколько минеральных источников. Долина заполнена наносами
7	15. VII	б/названия	Мазер	$1.1 \cdot 10^{-7}$	Речка образуется от таяния ледника г. Ужба, находящегося на расстоянии 3 км, течет по наносам. Вода пользуется у населения плохой репутацией
18	20. VII	Аскарали	Гвебалды	$0.7 \cdot 10^{-7}$	
16	20. VII	б/названия	Гвалдери	$< 0.2 \cdot 10^{-7}$	Прозрачная вода
14	17. VII	Кедрла	Эцери	$1.9 \cdot 10^{-7}$	Течет по наносам
12	17. VII	Лагалва	Пари	$2.2 \cdot 10^{-7}$	Вода тепловатая, течет по наносам
8	16. VII	б/названия	Пари	$0.5 \cdot 10^{-7}$	Вода тепловатая, прозрачная
11	17. VII	.	Чубихеви	$0.2 \cdot 10^{-7}$	Прозрачная, холодная вода, протекает в скалистых берегах,
10	17. VII	Накра	в 1 км от устья	$1.3 \cdot 10^{-7}$	Очень бурная, зажатая в скалистых берегах, с голубоватой холодной водой
38	29. VII	Хумпрера	близ устья	$< 0.1 \cdot 10^{-7}$	Быстрая, в глубоком ущелье, с чистой, холодной водой
37	27. VII	Ингур	выше впадения	$1.4 \cdot 10^{-7}$	
35	27. VII	Ненскрыра	Ненскрыры	$0.4 \cdot 10^{-7}$	Очень глубокое, узкое ущелье
36	27. VII	Лачхами	выше впадения Лачхами	$0.4 \cdot 10^{-7}$	
31	26. VII	Цирминди	близ устья	$0.2 \cdot 10^{-7}$	
30	26. VII	Тхеиши	Цирминди	$1.1 \cdot 10^{-7}$	Прозрачная, чистая, не очень холодная вода
33	27. VII	Магана	Джвари, близ устья	$1.5 \cdot 10^{-7}$	Очень прозрачная, чистая, не слишком холодная вода
			Среднес	$0.9 \cdot 10^{-7}$	Мутная, холодная, сильно разлилась от дождей

на
оды
ром-
оме-
два
ова-
дна

Таблица 3

Содержание иода в речной воде в зависимости от наносов

Содержание иода в реках, связанных с наносами			Содержание иода в реках, не связанных с наносами		
№ пробы	Название реки	% иода в воде	№ пробы	Название реки	% иода в воде
29	Мулхура	$2.0 \cdot 10^{-7}$	48	Лассили	$0.2 \cdot 10^{-7}$
50	Тюйбри	$1.5 \cdot 10^{-7}$	49	б/названия	$0.5 \cdot 10^{-7}$
7	б/названия	$1.1 \cdot 10^{-7}$	18	Лекарали	$0.7 \cdot 10^{-7}$
6	Долра	$1.5 \cdot 10^{-7}$	16	б/названия	$0.2 \cdot 10^{-7}$
14	Кедра	$1.0 \cdot 10^{-7}$	8	"	$0.5 \cdot 10^{-7}$
12	Лагалва	$2.2 \cdot 10^{-7}$	11	"	$0.2 \cdot 10^{-7}$
10	Накра	$1.3 \cdot 10^{-7}$	38	Хумпрера	$0.1 \cdot 10^{-7}$
	Среднее	$1.6 \cdot 10^{-7}$	35	Ненскрыра	$0.4 \cdot 10^{-7}$
			36	Лачхами	$0.4 \cdot 10^{-7}$
			31	Цирминди	$0.2 \cdot 10^{-7}$
				Среднее	$0.3 \cdot 10^{-7}$

Ингур, принимающий в себя как притоки, связанные с наносами, так и не связанные с ними, в эту таблицу не вошел. Шесть рек (пробы № 23, 27, 30, 33, 39, 45) за недостаточностью сведений о них также в нее не включены.

Из сопоставления табл. 2 и 3 следует, что к группе рек, связанных с наносами, относятся почти все реки с относительно большим содержанием иода. Среднее содержание иода в них равно $1.6 \cdot 10^{-7}\%$. В реках же, не связанных с наносами, оно равняется $0.3 \cdot 10^{-7}\%$.¹

Эта связь между несколько повышенным содержанием иода в речной воде и наносами может быть объяснена значительно большим содержанием иода в последних по сравнению с коренными породами, так как увеличение дисперсности пород влечет за собой обогащение их иодом (6,7,12).

Из этой группы рек выпадает река Адиши-Чала (проба № 45), в значительной части своего течения связанная с наносами, но имеющая $0.8 \cdot 10^{-7}\%$ иода, а также р. Ненскрыра (проба № 35), в долине которой также указываются значительные наносы. Возможно, что меньшее содержание иода в ней, по сравнению с реками вышеуказанной группы, вызвано тем, что она на большем протяжении, чем они, связана с другими коренными породами, а именно, с четвертой зоной (см. выше)—песчанико-сланцевой.

Причины низкого содержания иода в р. Мулхуре у сел. Местии (проба № 23) мне не ясны, тем более, что проба взята несколько ниже впадения минерального источника.

Из Ингура взято 5 проб (№ 41—Муркмели; № 46—выше впадения р. Адиши-Чала; № 20—выше впадения р. Лаиль-Чала; № 9—Лахамули; № 37—выше впадения р. Ненскрыры).

Четкой картины распределения иода в речной воде по течению мы не имеем. Но если сравнить пробы № 41, 46 и 37, то увидим, что верховья Ингура имеют несколько меньшее количество иода, а именно

¹ Еще Chatin отмечал [5], что источники, берущие начало из дилювия, богаче иодом, чем вода горных потоков.

вмес
Проб
реки
от в
вае№ про
бы

45

29

23

27

50

7

6

14

12

11

3

7

Инг

1.0

р. М

ком

с др

рай

инь

тьв

раз

Вер

рых

раз

жан

шим

уже

Вли

в ре

Чал

р.

РАСПРОСТРАНЕНИЕ ИОДА В ПРЕСНЫХ ВОДАХ ВЕРХНЕЙ СВАНЕТИИ

31

вместо $0.8 \cdot 10^{-7}\%$ в верховьях — $1.4 \cdot 10^{-7}\%$ у устья Ненскрыры. Пробы № 20 и 9 не нарушают картины распределения иода по течению реки, так как повышенное содержание в них иода, очевидно, зависит от впадающих здесь в Ингур минеральных источников, как это указывается ниже.

Таблица 4

Содержание иода в воде правых и левых притоков Ингура

Правые притоки			Левые притоки		
№ пробы	Название притока	Количество иода, в %	№ пробы	Название притока	Количество иода, в %
45	Адиши-Чала . . .	$0.8 \cdot 10^{-7}$	10	Накра	$1.3 \cdot 10^{-7}$
29	Мулхура	$2.0 \cdot 10^{-7}$	35	Ненскрыра	$0.4 \cdot 10^{-7}$
23	"	$0.6 \cdot 10^{-7}$	36	Лачхамн *	$0.4 \cdot 10^{-7}$
27	б/названия	$0.2 \cdot 10^{-7}$	39	б/названия	$1.2 \cdot 10^{-7}$
50	Тюйбри *	$1.5 \cdot 10^{-7}$	48	Лассили	$< 0.2 \cdot 10^{-7}$
7	б/названия	$1.1 \cdot 10^{-7}$	18	Лекарали	$0.7 \cdot 10^{-7}$
6	Долра	$1.5 \cdot 10^{-7}$	16	б/названия	$< 0.2 \cdot 10^{-7}$
14	Кедрла	$1.9 \cdot 10^{-7}$	38	Хумпрера	$< 0.1 \cdot 10^{-7}$
12	Лагалва	$2.2 \cdot 10^{-7}$	31	Цирминди	$0.2 \cdot 10^{-7}$
11	б/названия	$< 0.2 \cdot 10^{-7}$	30	Тхенши	$1.1 \cdot 10^{-7}$
8	"	$0.5 \cdot 10^{-7}$	33	Магана	$1.5 \cdot 10^{-7}$
	Среднее	$1.0 \cdot 10^{-7}$		Среднее	$0.7 \cdot 10^{-7}$

Примечание. Звездочкой отмечены притоки притоков Ингура.

Сравнивая среднее содержание иода в правых и левых притоках Ингура, приходим к заключению, что в правых оно несколько выше — $1.0 \cdot 10^{-7}\%$, чем во вторых, где оно равно $0.7 \cdot 10^{-7}\%$.

При более детальном анализе этой таблицы надо учесть, что р. Магана (левый приток), имеющая $1.5 \cdot 10^{-7}\%$ иода, стоит особняком среди обследованных нами рек. Она протекает близко к границе с другим географическим районом, а именно, при переходе горного района к предгорьям. Второе ее отличие в том, что она связана с иными горными породами, чем прочие притоки. Таким образом, учитывая лишь высокогорные притоки Ингура, получаем еще большую разницу: правые притоки — $1.5 \cdot 10^{-7}\%$, левые притоки — $0.5 \cdot 10^{-7}\%$. Вероятно, это различие объясняется, во-первых, тем, что в некоторых участках своего течения правые и левые притоки протекают по разным горным породам; во-вторых, относительно повышенное содержание иода в правых притоках объясняется еще и значительно большим обилием минеральных источников на правом берегу Ингура. Как уже указывалось выше, минеральные источники часто впадают в реки.

Влияние минеральных источников на содержание иода в речной воде

Примером влияния минеральных источников на содержание иода в речной воде могут служить пробы №: 40 (взята 27—29. VII), р. Халдес-Чала; 20 (взята 21. VII) и 9 (взята 16. VII), р. Ингур; 19 (взята 21. VII), р. Ланль-Чала.

Река Халдес-Чала образуется от смешения ледниковой воды и воды мощного железистого источника. Как указывал еще Chatin [5], этот тип минеральных источников обычно имеет высокое содержание иода, и действительно, проба из реки Халдес-Чала, взятая ниже впадения этого минерального источника, содержит $7.4 \cdot 10^{-7}\%$ иода, тогда как среднее содержание иода в речной воде Верхней Сванетии равно $0.9 \cdot 10^{-7}\%$.

Увеличение количества иода в речной воде вследствие смешения ее с минеральной водой имеем в пробах № 20 и 9 из Ингура и № 19 из Лаиль-Чала. Эти три пробы взяты ниже впадения минеральных источников и содержат иода:

проба № 20, Ингур — $3.5 \cdot 10^{-7} \%$ ¹,
 „ „ 19, Лаиль-Чала — $5.6 \cdot 10^{-7} \%$ ¹
 „ „ 9, Ингур — $4.1 \cdot 10^{-7} \%$.

Пробы № 40, 20, 19 и 9 не включены в табл. 2 вследствие очевидного влияния минеральных источников на содержание в них иода.

Содержание иода в родниковой воде Верхней Сванетии

Таблица 5

Содержание иода в воде родников

№ пробы	Дата	Название		% иода в воде	Примечания
		источника	местности		
42	27 — 29.VII	б/названия	Муркмели	$0.5 \cdot 10^{-7}$	Сильно заросшая яма
43	27 — 29.VII	„ „	Кали	$<0.3 \cdot 10^{-7}$	
44	27 — 29.VII	Сараг	Вичнаши	$0.9 \cdot 10^{-7}$	Вода на вкус слегка минерализована
47	1.VIII	б/названия	Богреша	$0.3 \cdot 10^{-7}$	
28	23.VII	Морел	Жабеша	$0.8 \cdot 10^{-7}$	
26	22.VII	б/названия	Цалдаши	$1.0 \cdot 10^{-7}$	
25	22.VII	„ „	Арцхели	$1.2 \cdot 10^{-7}$	
24	22.VII	„ „	Зардлаши	$1.3 \cdot 10^{-7}$	Теплый источник, вытекает из наносов
22	21.VII	Легур-Кашла	Латали	$0.4 \cdot 10^{-7}$	Вода тепловатая, вытекает из наносов
21	21.VII	Сараг	Нижн. Сидианари	$2.7 \cdot 10^{-7}$	
4	14.VII	Лудаид	Чкидианари	$0.5 \cdot 10^{-7}$	
5	14.VII	Латпили	„	$<0.2 \cdot 10^{-7}$	
15	17.VII	Хел	Эцери	$2.2 \cdot 10^{-7}$	
13	17.VII	Пабалицильд	Пари	$5.5 \cdot 10^{-7}$	
34	27.VII	б/названия	Хайши	$1.4 \cdot 10^{-7}$	
Среднее				$1.3 \cdot 10^{-7}$	

¹ Местное население указало в районе взятия двух этих проб на минеральные источники: мощный минеральный источник в верховьях Лаиль-Чала и в русле Ингура, около сел. Мацхвариши.

В данных, касающихся количества иода в воде родников, обращает на себя внимание близость количества иода в родниковой речной воде. Исключение составляет лишь источник Пабалицильд (проба № 13), который, вероятно, минерализован несколько сильнее.

Единственный минеральный источник (проба № 17, источник Сюп), в котором мною определен иод, содержит значительное его количество — $4.1 \cdot 10^{-6}\%$.

Из сопоставления табл. 2 и 5 следует, что в пресных водах Верхней Сванетии наблюдается низкое содержания иода.

Корреляция между содержанием иода в воде и зобной эндемией

Следует принять во внимание, что в большинстве случаев пресные воды Верхней Сванетии служат источником водопользования, имеют малое количество иода. Поэтому они могут способствовать распространению эндемического зоба [5, 6, 7]. Однако только общий иодный баланс определяет процент поражения зобом.

Поскольку для Верхней Сванетии данные о суммарном потреблении иода отсутствуют, встречающиеся нарушения обратной пропорциональности между содержанием иода в воде и процентом зобатости не находят своего объяснения.

Из анализа табл. 6 (стр. 34) следует, что иногда корреляция между количеством иода в питьевой воде и процентом поражения зобом отсутствует. Однако это имеет определенный предел. При достаточно высоком содержании иода в воде, а именно около $2 \cdot 10^{-7}\%$ и выше, не встречается сильное распространение зоба. Больше того — если расчленить пораженность зобом на группы, отличающиеся друг от друга на 10%, и сопоставить эти данные со средним процентом иода, приходящимся на каждую такую группу, то получим следующий ряд:

Процент поражения зобом	иода в воде	Среднее из числа	
		проб	селений
0 — 10	$1.6 \cdot 10^{-7}$	10	5
10 — 20	$1.3 \cdot 10^{-7}$	8	6
20 — 30	$1.0 \cdot 10^{-7}$	7	5
30 — 40	$0.8 \cdot 10^{-7}$	3	3
40 — 50	$0.7 \cdot 10^{-7}$	4	4

Примечание. В среднее для первой группы (процент зобатости от 0 до 10) не включаются данные пробы № 17 [сел. Сюп, Цхумари], так как там мы имеем не пресную, а минеральную воду.

Таким образом получается, что распространенность эндемического зоба совпадает с уменьшением иода в воде.

Такая схематическая группировка данных допустима, потому что, как это общеизвестно, а для Верхней Сванетии указывается И. А. Аслаишвили [8], эндемический зоб настолько тесно связан с источниками водопользования, что даже в пределах одного селения, снабжающегося водой из разных источников, мы имеем резкое различие в процентах поражения зобом населения. Имея, с одной стороны, недостаточно густую сеть исследованных источников водопользования, а с другой

Таблица 6

Соотношение между содержанием иода в воде и поражением эндемическим зобом (0° поражения зобом заимствован из работ И. А. Асланишвили [8] и А. В. Абашидзе [9])

№ пробы	Название		Количество иода в литре	‰	‰ поражения зобом	Период водопользования	Примечания
	реки или родника	местности					
		У ш г у л и					
39	Речка б/названия	Чвибиани	1.2	$1.2 \cdot 10^{-7}$	1.8	Круглый год	
42	Родник	Муркмели	0.5	$0.5 \cdot 10^{-7}$	12.5	"	
		К а л и					
43	Родник б/названия	Ипрари	<0.3	$0.3 \cdot 10^{-7}$	44.6	Зимой	
44	"	Вичнаши	0.9	$0.9 \cdot 10^{-7}$	21.0	Летом	
		И п р а р и					
46	Ингур	Богрещи	0.2	$0.2 \cdot 10^{-7}$	9.2	Круглый год	Недалеко от Богрещи имеются минеральные источники
47	Родник б/названия	"	0.3	$0.3 \cdot 10^{-7}$		"	
45	р. Аднши-Чала	"	0.8	$0.8 \cdot 10^{-7}$		"	
48	р. б/названия	Эли	0.5	$0.5 \cdot 10^{-7}$		40.2	
		М у л а х и					
28	Родник Морел	Жабши	0.8	$0.8 \cdot 10^{-7}$	28.7	"	
29	р. Мулхура	"	2.0	$2.0 \cdot 10^{-7}$		"	
26	Родник	Цалдаши	1.0	$1.0 \cdot 10^{-7}$	27.7	"	
27	Речка б/названия	Чвабиани	0.2	$0.2 \cdot 10^{-7}$	19.1	Зимой	
25	Родник	Арцхели	1.2	$1.2 \cdot 10^{-7}$	13.6	Круглый год	

34

Е. В. МЕНЖИНСКАЯ

Продолжение

РАСПРОСТРАНЕНИЕ НОДА В ПРЕСНЫХ ВОДАХ ВЕРХНЕЙ СВАНЕТИИ

35

№ пробы	Название		Количество ноды в литре	%	°/о поражения зубом	Период водопользования	Примечания
	реки или родника	местности					
24	Родник б/названия	Зардаши	1.3	$1.3 \cdot 10^{-7}$	40.7	Круглый год	Вблизи имеются минеральные источники, процент зобатости указан на все общество, за исключением сел. Лагами, так как только оно одно не охарактеризовано этими двумя пробами. По словам местного населения, в р. Тюйбри бьет минеральный источник
23, 50	р. Мулхура р. Тюйбри	Местия Латалн Верхняя и Нижняя	0.6 1.5	$0.6 \cdot 10^{-7}$ $1.5 \cdot 10^{-7}$	20.9	"	
22	Родник Легур-Кашла	Энаши	0.4	$0.4 \cdot 10^{-7}$	26.0	Круглый год	
21	Родник б/названия	Сидианари Бечо	2.7	$2.7 \cdot 10^{-7}$	19.0	"	
7	Река б/названия	Мазер	1.1	$1.1 \cdot 10^{-7}$	38.7	"	Вода этой реки у населения на плохом счету, — ею мало пользуются
4	Родник <i>Лудид</i>	Чкиданари	0.5	$0.5 \cdot 10^{-7}$		"	
5	Родник Латпили	"	< 0.2	$< 0.2 \cdot 10^{-7}$	0	Зимой	Вода этого родника считается вредной
18	Река Лекарали	Цхумари Гвбалды	0.7	$0.7 \cdot 10^{-7}$	46.4	Круглый год	
17	Минеральный источник <i>Сюп</i>	Сюп	41.4	$41.4 \cdot 10^{-7}$	0	"	

№ пробы	Название		Количество воды в литре	‰	‰ поражения зобом	Период водопользования	Примечания
	реки или родника	местности					
16	Речка б/названия	Эцери	<0.2	<0.2 · 10 ⁻⁷	33.3	Круглый год	
15	Родник Хел	Барши	2.2	2.2 · 10 ⁻⁷	11.8	Зимой	
14	Река Кедрла	"	1.9	1.9 · 10 ⁻⁷		Круглый год	
13	Родник Лабалицильд	Пари	5.5	5.5 · 10 ⁻⁷	3.2	"	
12	Река Латава	"	2.2	2.2 · 10 ⁻⁷		Зимой	
9	Игур	Лахамули	4.1	4.1 · 10 ⁻⁷	3.6	Круглый год	Вблизи имеется минеральный источник
8	Речка б/названия	"	0.5	0.5 · 10 ⁻⁷		"	
31	Река Цирминди	Ленхери	0.2	0.2 · 10 ⁻⁷	18.5	"	
34	Река Тхеиши	"	1.4	1.4 · 10 ⁻⁷		"	
30	Родник б/названия	Цирминди	1.1	1.1 · 10 ⁻⁷	31.3	"	

Примечания. Разрядкой дано название общества (общество соответствует сельсовету); курсивом выделены — основные источники водопользования. В таблицу включены только пробы воды, используемой для питья.

стор
ных
клас
усло

1
танн
вода
низк
и ре
шает
разл
Б
связ
нода
обсл
2
нием
3
влия
а та
ных

1. К
2. В
3. А
4. Д
5. С
6. С
7. В
8. А
9. А
10. С
11. В
12. В

стороны, не имея данных относительно количества иода в минеральных источниках, целесообразно применить и такую, менее дробную классификацию, так как она дает более общую и потому, в наших условиях, более правильную картину.

Выводы

1. Подводя итоги проделанной работе, надо указать, что обработанные 46 проб дали общую картину содержания иода в пресных водах Верхней Сванетии. Пресные воды Верхней Сванетии имеют низкое содержание иода. Разница содержания иода в родниковой и речной воде невелика. Количество иода в Ингуре несколько повышается по течению. Количество иода в правых и левых притоках Ингура различно. В правых притоках оно несколько выше, чем в левых.

Большее количество иода в воде характерно для притоков Ингура, связанных с наносами, причем амплитуда колебаний в содержании иода внутри этой группы значительно меньше по сравнению со всеми обследованными в этой работе реками.

2. В Верхней Сванетии наблюдается корреляция между содержанием иода в пресных водах и зобной эндемией.

3. Желательно провести дальнейшее исследование наметившегося влияния минеральных источников на содержание иода в речной воде, а также выяснить степень влияния на содержание иода в реках горных пород, по которым они протекают.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кузнецов С. С., Максимов С. Е. и Харотишвили Г. Д. О геоморфологии В. Сванетии и прилегающей части Абхазии. Тр. СОПС. Серия закавказская, V (печатается).
2. Врублевский М. И. Краткий гидрологический очерк В. Сванетии. Там же.
3. Асланишвили И. А. Минеральные источники В. Сванетии. Местия В. Сванетия. 1934 (на грузинск. яз.).
4. Драгомпрова М. А. Труды Биохимической лаборатории, VII, стр. 5.
5. Chatin M. Premier rapport, archives des missions scientifiques et littéraires. Paris, 111, 338, 1854.
6. Sauer H. Ueber das Vorkommen von Jod in Gesteinen, Erden und Wassern und seine Beziehung zum Kropf. Journal f. Landwirtschaft, 77, 251, 1929.
7. Fellenberg Th. Das Vorkommen des Kreislaufes und des Stoffwechsels des Jods. Ergebn. f. Physiologie, XXV, 178, 1926.
8. Асланишвили И. А. Зоб в Сванетии. Тифлис, 1926.
9. Абашидзе А. В. Распространение зоба в нижних районах В. Сванетии. Советская эндокринология, 3, 1, 1935.
10. Sauer H. Das Jod der Luft, sein chemisches Verhalten und seine bioklimatische Bedeutung. Veröffentlichungen aus dem Gebiet der Zentralverwaltung, XXXIX, 471, 1933.
11. Виноградов А. П. Биохимические провинции и эпидемии. ДАН СССР, XVIII, 286, 1938.
12. Виноградов А. П. Иод в морских плах. Тр. Биохимической лаб. АН СССР, т. V, 1939, стр. 19.

ТРУДЫ БИОГЕОХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ АКАДЕМИИ НАУК СССР, VII
TRAVAUX DU LABORATOIRE BIOGÉOCHIMIQUE DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE L'URSS, VI

М. И. КАРГЕР

СОДЕРЖАНИЕ ИОДА В ОРГАНАХ ЖИВОТНЫХ

Открытие иода в щитовидной железе (Вагманн, 1895) явилось исходным моментом для большого числа исследований по определению содержания иода в органах животных и человека.

Вагманн в 1895 г. и Roos в 1897 г. определяют содержание иода в щитовидных железах различных животных. Roos пришел к выводу,

Таблица 1

Распределение иода в органах животных

Содержание иода, в %

Органы	Свинья	Зяец	Теле- нок	Бык	Мор- ская свинка	Овца	Кролик	
	Исследова- ния Varel (1897)	Исследова- ния Bourcet (1899)	Исследова- ния Justus (1904)	Исследова- ния Fellen- berg (1926)	Исследова- ния Fellen- berg (1926)	Исследова- ния Maurer (1928)	Исследова- ния Fellen- berg (1926)	Исследова- ния Maurer (1928)
Щитовидная же- леза	40 000	—	1 053	22 800	450	70 00'0	340	15 800
Селезенка	1 520—2 330	—	150	14	295	1.2	30	70
Печень	—	177.5	220	5.7	13.4	2	10.2	14
Желчный пузырь	—	—	—	—	—	—	Жель 110	Жель 40
Почки	—	33	100	—	4.5	4.3	—	20
Надпочечник . . .	305	—	—	—	18	7.2	—	—
Легкие	—	75	150	7.3	—	0.7	—	9
Сердце	—	8.25	—	8.9	—	1.2	—	20
Мышцы	—	5	—	—	3.6	—	—	—
Желудок	—	8	—	—	—	—	—	—
Тонкие кишки . . .	—	10	—	—	4.5	—	—	—
Толстые	—	2.4	—	—	—	—	—	—
Поджелудочная железа	—	0	333	—	—	0.7	—	—
Лимфатическая железа	—	—	468	—	—	—	—	—
Зобная железа . .	—	—	429	—	—	—	—	—
Кожа	—	60	—	—	—	2.5	—	9
Волосы	—	1 800	1 000	—	0.7	165	—	30
Ногти	—	—	64	—	—	—	—	20
Мозг	—	40	—	—	1.8	9	—	8
Жирсвая ткань . .	—	0	—	6.5	—	5	—	3
Кости	—	—	—	—	22.7	—	—	—
Яичник	600—648	—	—	—	—	5.4	80	700
Матка	—	57.7	—	—	18	1.3	—	100
Простата	—	—	—	—	—	—	—	—
Семенники	—	—	398	5.5	—	—	—	—
Кровь	—	—	—	—	0.67	1.1	—	30

что щитовидные железы животных, питающихся исключительно растительной пищей, богаче иодом по сравнению с железами животных, питающихся исключительно мясной пищей.

Затем необходимо отметить работы Barell (1897), Bourcet (1899), Justus (1904).

Justus, подвергнув анализу на содержание иода различные органы животного и человека, пришел к выводу, что иод содержится во всех органах, причем наибольшее содержание иода имеет щитовидная железа. Herzfeld и Klinger высказали взгляд, что при нормальных условиях иод содержит лишь щитовидная железа; этот взгляд был опровергнут последующими работами.

Дальнейшие исследования в этом направлении (определение иода в органах нормального животного и человека) производили: Fellenberg (1926), Maurer (1927), Buchholz (1928), Ruff (1936).

В табл. 1 и 2 приведены результаты исследований органов человека и животных на содержание иода.

Необходимо отметить, что исследования на содержание иода в органах производились указанными авторами различными методами,

Таблица 2

Распределение иода в органах человека
Содержание, в γ ‰

Органы	Исследования Justus (1904)	Исследования Maurer (1927)	Новорожденные Исследования Maurer (1927)	Девочка 15 л. Исследования Buchholz (1928)
	Средняя величина	Средняя величина		
Щитовидная железа	9 760	—	250	10 000
Селезенка	560	61.0	29	16.7
Печень	1 214	56.6	17	—
Желчный пузырь	—	—	—	—
Почки	1 053	—	—	20
Надпочечник	636	112.0	—	64
Легкие	320	—	—	24
Желудок	609	—	—	30—40
Тонкие кишки	119	—	—	—
Толстые "	—	—	—	—
Поджелудочная железа	43	—	—	44
Лимфатическая "	600	—	—	—
Зобная железа	—	—	46	80
Кожа	879	—	—	16
Волосы	844	—	—	133
Когти	800	—	—	—
Мозг	200	—	—	12.5
				Жировая и соединительная ткань
Жировая ткань	0	—	—	22.5
Кости	—	—	—	30
Яичники	—	741	138	160
Матка	413	—	—	—
Простата	689	—	—	—
Семенники	500	—	—	—

чем отчасти можно объяснить расхождение в величинах, имеющееся в работах у различных исследователей. Кроме того, причиной расхождения являются: различия в поле, возрасте, происхождении животного, состоянии здоровья, способах предварительной обработки пробы.

В целях проверки полученных ранее данных, а также для уточнения и проверки методики нами было приступлено к работам по определению содержания нода в органах нормального животного.

Исследованию подвергались кролики, находящиеся в обычных условиях. Животные убивались путем обескровливания (art. carat.); для исследования на содержание нода брались следующие органы: щитовидная железа, селезенка, печень, почки, легкие, кожа с волосами, мышца, сердце. Определение содержания нода произведено было по способу открытого сжигания с последующим титрованием тиосульфатом.

Подлежащие исследованию органы или части их измельчались и помещались в железные чашки, заранее взвешенные. Диаметр чашки около 8 см, высота около 3 см. После повторного взвешивания в чашки прибавлялся насыщенный раствор поташа (3 мл), все хорошо перемешивалось палочкой, затем чашки ставились в сушильный шкаф. Сушка производилась при температуре 120° в течение 5—6 часов; по окончании сушки содержимое чашки измельчалось стеклянной палочкой.

Дальнейшие процессы: сжигание, выщелачивание, экстракция и титрование, происходили так же, как и при исследованиях на содержание нода в пищевых продуктах (см. этот сборник стр. 42, статью „Содержание нода в пищевых продуктах“).

Таблица 3

Кролик I, вес—2.783 г

Органы	Вес свежего органа, в г	Количество нода во всем органе, в γ	Содержание нода в γ %
Щитовидная железа	0.15	9.7	6 500
Селезенка	2.06	1.1	55
Печень	63.26	6.3	10
Почки	11.48	0.3	3
	(обе)		
Легкие	9.40	0.6	6.5
Кожа с волосами	—	—	—
Мышца	—	—	15.5
Сердце	6.04	2.7	45.5

Таблица 4

Кролик II, вес—3.200 г

Органы	Вес свежего органа, в г	Количество нода во всем органе, в γ	Содержание нода, в γ %
Щитовидная железа	0.14	35.1	25.000
Селезенка	1.59	1.6	100
Печень	101.88	5.8	6
Почки	13.45	1.0	7
	(обе)		
Легкие	8.91	1.9	21
Кожа с волосами	—	—	34
Мышца	—	—	6
Сердце	—	—	—

СОДЕРЖАНИЕ ИОДА В ОРГАНАХ ЖИВОТНЫХ

41

Таблица 5

Кролик III, вес 2.668 г

Органы	Вес свежего органа, в г	Количество иода во всем органе, в γ	Содержание, в γ %
Щитовидная железа	0.4	33.4	23.900
Селезенка	1.37	1.1	85
Печень	73.90	6.6	9
Почки	15.43	0.8	6
	(обе)		
Легкие	10.48	1.7	16
Кожа с волосами	—	—	8.5
Мышца	—	—	7
Сердце	—	—	—

Таблица 6

Содержание иода в органах нормального кролика, в γ %

Органы	Кролик I	Кролик II	Кролик III	Средняя величина
Щитовидная железа	6 500	25 000	23 900	18 500
Селезенка	55	100	85	77
Печень	10	6	9	8
Почки	3	7	6	5
Легкие	6.5	21	16	14
Кожа с волосами	—	34	8.5	21
Мышца	15.5	6	7	9
Сердце	45.5	—	—	—

Щитовидные железы у кроликов показали значительные колебания в содержании иода: от 6 500 до 25 000 γ %; из исследованных внутренних органов большим содержанием иода отличается селезенка—от 55 до 100 γ %; из органов выделения необходимо отметить кожу с волосами—от 8.5 до 34 γ %.

Относительно малое содержание иода (от 3—7 γ %) показывают почки.

М. И. КАРГЕР, К. Н. ЖУКОВА, Е. Н. РАДЗИВОН

СОДЕРЖАНИЕ ИОДА В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ

Среди минеральных веществ, участвующих в жизненных процессах и в построении животного организма, особое место принадлежит галогену — иоду. Хотя в нашем организме находятся все четыре галогена, но „самым интересным среди галогенов, без сомнения, является иод“ (Агон и. Gralka). Если восстановить всю картину круговорота иода в природе, то ясно видно, что здесь все связано с жизнью: иод, рассеянный в природе в виде атомов или ионов, захватывается в биосфере живыми организмами и сосредоточивается в образуемых ими соединениях; при разрушении организмов иод вновь возвращается в окружающую природу.

Вопросы баланса иода в природе тесно соприкасаются с вопросами биологии, нормальной и патологической физиологии человека, с вопросами медицины. Роль иода как одного из важнейших факторов жизненных явлений, значение иода в происхождении отдельных эндемий эндокринного характера обуславливают особый научный интерес к этому галогену.

Вопросы этиологии, терапии и профилактики эндемического зоба уже около 100 лет (Chatin, 1850) рассматриваются в связи с балансом иода как внутри организма, так и в окружающей природе.

Открытие иода в щитовидной железе (Baumann, 1895), нахождение иода и в других органах (Bourcet, 1899; Justus, 1904; Fellenberg, 1926; Buchholz, 1928; Maurer, 1928; Scharrer, 1928 и др.) позволяют признать иод обязательным элементом организма животных и человека. Человек получает необходимый для питания иод главным образом из пищи, затем — в меньшей мере — из воды и воздуха; ежедневное потребление человеком иода различно в зависимости от того, каково содержание иода в окружающей природе: почва, воздух, вода, растения, животные, т. е. те источники, откуда черпает человек необходимый ему иод для построения иодсодержащих соединений.

Исследования ряда ученых (Chatin, Monery, Marin, Hunziker, Eggenberger, Fellenberg и др.) показали, что эндемический зоб возникает в результате недостаточности иодного питания.

Ежедневная потребность человека в иоде определяется в настоящее время около 100 γ ; в местах, неблагоприятных по зобу, ежедневное поступление иода может уменьшаться до 20 γ и даже ниже (Fellenberg, Vodnar и. Straub, Adolf и. Chen-Chao-Chen, Березняк). Eggenberger на 2-й Международной зобной конференции в 1933 г. высказал положение, что если ежедневное поступление иода падает ниже 1, γ на 1 кг веса, то независимо от других факторов создаются условия для возникновения зоботости.

Однако имеется целый ряд данных, которые не позволяют признать недостаточность иода единственной причиной происхождения эндемического зоба; большое значение имеют такие факторы, как антисанитарные условия жизни, загрязнение питьевой воды и пищи, плохое

питание, недостаток фруктов, овощей, избыток кальция и ряд других. Но несмотря на то, что до настоящего времени нет еще единой, научно-экспериментально обоснованной теории происхождения эндемического зоба, все же роль иода как специфического экзогенного фактора признается большинством исследователей в этой области.

В связи с этим большое значение имеет широкое геохимическое обследование зубных районов в целях выявления биогеохимической причины, в частности исследование почв, вод, пищевых продуктов на содержание в них иода; это дает возможность составить специальную биогеохимическую карту распространения иода в СССР и поставить в связь с нахождением районов зубной эндемии.

Были проведены исследования на содержание иода почв, воды, пищевых продуктов, взятых из отдельных районов Карельской АССР, Бурят-Монгольской АССР, Московской области и из Красноярского края (Минусолото).

В настоящей статье приводятся данные определений иода в пищевых продуктах.

Описание методики

Исследование пищевых продуктов на содержание в них иода произведено было нами по способу открытого сжигания с последующим титрованием тиосульфатом. В основу была положена методика Fellenberg'a с некоторыми изменениями в процессе озоления, обогащения и титрования.

Очистка реактивов

Первым этапом работы являлась подготовка реактивов, главное—их очистка. Применяемые реактивы необходимо было освободить от ничтожных следов иода. Главными реактивами являлись: дистиллированная вода, спирт, поташ.

Дистиллированная вода для очистки от следов иода вновь перегонялась с небольшим количеством поташа; весь иод, свободный или в виде соединений, находившийся в дистиллированной воде, остается в остатке.

Спирт приготавливался в концентрации 95—97%; для очистки от иода спирт также перегонялся с небольшим количеством поташа.

Очистка поташа происходила следующим образом: путем растворения 1 кг поташа в 870 мл воды получался насыщенный раствор; данный раствор встряхивался многократно с 0.5 л 95% спирта. После очистки перед употреблением все реактивы испытывались для установления отсутствия иода.

Ход исследования

Подлежащие исследованию пищевые вещества помещались в заранее взвешенные железные чашки; обычно количество вещества, взятого для анализа, составляло около 25 г. После повторного взвешивания в чашки прибавлялся насыщенный раствор поташа из расчета 1 мл раствора на 5 г исследуемого объекта, все хорошо перемешивалось стеклянной палочкой и, в случае необходимости, прибавлялось некоторое количество воды; затем чашки ставились в сушильный шкаф, где происходила сушка при температуре около 110° в течение 5—6 часов; по окончании сушки содержимое чашки размельчалось (стеклянной палочкой или пестиком) и в той же чашке

Таблица 1

Название	Местность, откуда получен образец	Содержание нора на 1 кг, в γ	% содержания нора	Примечание
Карельская АССР				
Рожь	Большие Горы	44	$4.4 \cdot 10^{-6}$	
"	Варлов лес	52	$5.2 \cdot 10^{-6}$	
"	Видлица	42	$4.2 \cdot 10^{-6}$	
"	Олонец	28	$2.8 \cdot 10^{-6}$	
"	Рогокоско	59	$5.9 \cdot 10^{-6}$	
"	То же	94	$9.4 \cdot 10^{-6}$	
Бурят-Монгольская АССР				
Рожь	Бичура	10	$1 \cdot 10^{-6}$	
"	Петропавловское	22	$2.2 \cdot 10^{-6}$	
"	Тахой	41	$4.1 \cdot 10^{-6}$	
Московская область				
Н а р о ф о м н и с к и й р-н				
Рожь	Ново-Никольское	28	$2.8 \cdot 10^{-6}$	
К у р о в с к о й р-н				
Рожь	Беззубово	48	$4.8 \cdot 10^{-6}$	
"	Поминово	32	$3.2 \cdot 10^{-6}$	
Карельская АССР				
Мука ржаная	Бор-Пудомцев	205	$2.0 \cdot 10^{-5}$	
"	Кармелисто	30	$3.0 \cdot 10^{-6}$	
"	Шуньга	152	$1.5 \cdot 10^{-5}$	
Бурят-Монгольская АССР				
Мука ржаная	Бичура	18	$1.8 \cdot 10^{-6}$	
"	Тахой	38	$3.8 \cdot 10^{-6}$	
Московская область				
Н а р о ф о м н и с к и й р-н				
Мука ржаная	Ново-Никольское	22	$2.2 \cdot 10^{-6}$	
Бурят-Монгольская АССР				
Пшеница	Бичура	32	$3.2 \cdot 10^{-6}$	
"	Петропавловское	24	$2.4 \cdot 10^{-6}$	
"	Тахой	34	$3.4 \cdot 10^{-6}$	
Московская область				
Н а р о ф о м н и с к и й р-н				
Пшеница	Ново-Никольское	34	$3.4 \cdot 10^{-6}$	
К у р о в с к о й р-н				
Пшеница	Беззубово	56	$5.6 \cdot 10^{-6}$	
Бурят-Монгольская АССР				
Мука пшеничная	Бичура	30	$3 \cdot 10^{-6}$	
"	Тахой	25	$2.5 \cdot 10^{-6}$	
"	Улан-Уде	41	$4.1 \cdot 10^{-6}$	
Московская область				
Н а р о ф о м н и с к и й р-н				
Мука пшеничная	Ново-Никольское	16	$1.6 \cdot 10^{-6}$	

СОДЕРЖАНИЕ ИОДА В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ

45

Продолжение

Название	Местность, откуда получен образец	Содержание иода на 1 кг, в γ	% содержания иода	Примечание
Карельская АССР				
Овес	Большие Горы	41	$4.1 \cdot 10^{-6}$	
"	Варлов лес	37	$3.7 \cdot 10^{-6}$	
Овес	Видлица	42	$4.2 \cdot 10^{-6}$	
"	Койву-Сельга	73	$7.3 \cdot 10^{-6}$	
"	Олонек	102	$1.0 \cdot 10^{-5}$	
"	Рогокоско	61	$6.1 \cdot 10^{-6}$	
"	То же	79	$7.9 \cdot 10^{-6}$	
"	Шуныга	140	$1.4 \cdot 10^{-5}$	
Бурят-Монгольская АССР				
Овес	Бичура	15	$1.5 \cdot 10^{-6}$	
"	Петропавловское	35	$3.5 \cdot 10^{-6}$	
"	Тахой	29	$2.9 \cdot 10^{-6}$	
Московская область				
Н а р о ф о м н и с к и й р-н				
Овес	Ново-Никольское	32	$3.2 \cdot 10^{-6}$	
К у р о в с к о й р-н				
Овес	Беззубово	56	$5.6 \cdot 10^{-6}$	
"	Поминново	48	$4.8 \cdot 10^{-6}$	
Бурят-Монгольская АССР				
Просо	Бичура	16	$1.6 \cdot 10^{-6}$	
Бурят-Монгольская АССР				
Гречиха	Бичура	155	$1.5 \cdot 10^{-6}$	
"	Тахой	16	$1.6 \cdot 10^{-6}$	
Московская область				
К у р о в с к о й р-н				
Гречиха	Беззубово	80	$8.0 \cdot 10^{-6}$	
Карельская АССР				
Ячмень	Большие Горы	42	$4.2 \cdot 10^{-6}$	
"	То же	34	$3.4 \cdot 10^{-6}$	
"	Варлов лес	50	$5.0 \cdot 10^{-6}$	
"	Койву-Сельга	73	$7.3 \cdot 10^{-6}$	
"	Олонек	44	$4.4 \cdot 10^{-6}$	
"	Рогокоско	59	$5.9 \cdot 10^{-6}$	
"	То же	35	$3.5 \cdot 10^{-6}$	
"	Шуныга	136	$1.4 \cdot 10^{-5}$	
Карельская АССР				
Картофель	Большие Горы	11	$1.1 \cdot 10^{-6}$	
"	Бор-Пудомцев	6	$6.0 \cdot 10^{-7}$	Не свежий
"	Варлов лес	15	$1.5 \cdot 10^{-6}$	
"	Олонек	15	$1.5 \cdot 10^{-6}$	
"	Шуныга	11	$1.1 \cdot 10^{-6}$	

Продолжение

Название	Местность, откуда получен образец	Содержание нода на 1 кг, в γ	% содержания нода	Примечание
	Красноярский край			
	М и н у с з о л о т о			
Картофель	Артемовский рудник	13	$1.3 \cdot 10^{-6}$	
"	Седьмой километр	18	$1.8 \cdot 10^{-6}$	
"	Чибеджек	21	$2.1 \cdot 10^{-6}$	
	Бурят-Монгольская АССР			
Картофель	Бичура	5	$5.0 \cdot 10^{-7}$	
"	То же	6	$6.0 \cdot 10^{-7}$	
"	Тахой	5	$5.0 \cdot 10^{-7}$	
	Московская область			
	Н а р о ф о м и н с к и й р-н			
Картофель	Ново-Никольское	11	$1.1 \cdot 10^{-6}$	
	Красноярский край			
	М и н у с з о л о т о			
Морковь	Артемовский рудник	9	$9 \cdot 10^{-7}$	
	Бурят-Монгольская АССР			
Морковь	Бичура	2	$2 \cdot 10^{-7}$	
"	Тахой	2	$2 \cdot 10^{-7}$	
	Московская область			
	Н а р о ф о м и н с к и й р-н			
"	Ново-Никольское	11	$1.1 \cdot 10^{-6}$	
	Красноярский край			
	М и н у с з о л о т о			
Капуста	Артемовский рудник	11	$1.1 \cdot 10^{-6}$	
	Бурят-Монгольская АССР			
Капуста	Бичура	3	$3 \cdot 10^{-7}$	
"	Тахой	7	$7 \cdot 10^{-7}$	
	Московская область			
	Н а р о ф о м и н с к и й р-н			
Капуста	Ново-Никольское	3	$3 \cdot 10^{-7}$	
	Карельская АССР			
Свекла	Шуньга	12	$1.2 \cdot 10^{-6}$	
	Бурят-Монгольская АССР			
Свекла	Бичура	4	$4 \cdot 10^{-7}$	
"	Тахой	5	$5 \cdot 10^{-7}$	
	Московская область			
	Н а р о ф о м и н с к и й р-н			
Свекла	Ново-Никольское	13	$1.3 \cdot 10^{-6}$	

СОДЕРЖАНИЕ ИОДА В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ

47

Продолжение

Название	Местность, откуда получен образец	Содержание иода на 1 кг, в γ	% содержания иода	Примечание
Бурят-Монгольская АССР				
Помидоры	Бичура	11	$1.1 \cdot 10^{-6}$	
	Тахой	10	$1 \cdot 10^{-6}$	
Огурцы	Бичура	0.6	$6 \cdot 10^{-8}$	
Красноярский край				
Минусинское				
Резь	Артемовский рудник	8	$8 \cdot 10^{-7}$	
Бурят-Монгольская АССР				
Орехи кедровые	Бичура	280	$2.8 \cdot 10^{-5}$	Без скорлупы
Московская область				
Нарофоминский р-н				
Орехи лесные	Ново-Никольское	410	$4 \cdot 10^{-5}$	"
Карельская АССР				
Горох	Большие Горы	43	$4.3 \cdot 10^{-6}$	
	То же	57	$5.7 \cdot 10^{-6}$	
	Варлов лес	51	$5.1 \cdot 10^{-6}$	
	Видлица	51	$5.1 \cdot 10^{-6}$	
	Рогокоско	54	$5.4 \cdot 10^{-6}$	
Карельская АССР				
Черника	Большие Горы	53	$5.3 \cdot 10^{-6}$	На сухую
	Олонец	74	$7.4 \cdot 10^{-6}$	"
Малина	Шуньга	190	$1.9 \cdot 10^{-5}$	"
	"	110	$1.1 \cdot 10^{-5}$	"
Бурят-Монгольская АССР				
Мед	Бичура	20	$2 \cdot 10^{-6}$	
Московская область				
Нарофоминский р-н				
Мед	Ново-Никольское	26	$2.6 \cdot 10^{-6}$	
Карельская АССР				
Молоко	Большие Горы	51	$5.1 \cdot 10^{-6}$	На 1 литр
	То же	42	$4.2 \cdot 10^{-6}$	
	Бор-Пудомцев	68	$6.8 \cdot 10^{-6}$	
	Варлов лес	24	$2.4 \cdot 10^{-6}$	
	Видлица	61	$6.1 \cdot 10^{-6}$	
	Кармелисто	34	$3.4 \cdot 10^{-6}$	
	Койву-Сельга	66	$6.6 \cdot 10^{-6}$	
	Олонец	57	$5.7 \cdot 10^{-6}$	
	Пульчойла	57	$5.7 \cdot 10^{-6}$	
	Рогокоско	41	$4.1 \cdot 10^{-6}$	
	То же	44	$4.4 \cdot 10^{-6}$	
	Шуньга	74	$7.4 \cdot 10^{-6}$	

Продолжение

Название	Местность, откуда получен образец	Содержание нота на 1 кг, в γ	0/о содержания нота	Примечание
Красноярский край				
Минусзолото				
Молоко	Джек-Силовая	25	$2.5 \cdot 10^{-6}$	
"	Ольховка	21	$2.1 \cdot 10^{-6}$	
"	Седьмой километр	36	$3.6 \cdot 10^{-6}$	
"	Чибеджек	21	$2.1 \cdot 10^{-6}$	
Бурят-Монгольская АССР				
Молоко	Бичура	32	$3.2 \cdot 10^{-6}$	
"	Петропавловское	66	$6.6 \cdot 10^{-6}$	
"	Тахой	28	$2.8 \cdot 10^{-6}$	
"	Улан-Удэ	53	$5.3 \cdot 10^{-6}$	
Московская область				
Нарофоминский р-н				
Молоко	Ново-Никольское	56	$5.6 \cdot 10^{-6}$	
Куровской р-н				
Молоко	Беззубово	72	$7.2 \cdot 10^{-6}$	
"	То же	29	$2.9 \cdot 10^{-6}$	
"	"	15	$1.5 \cdot 10^{-6}$	
"	Полиново	80	$8.0 \cdot 10^{-6}$	
"	То же	20	$2 \cdot 10^{-6}$	
Бурят-Монгольская АССР				
Масло топленое	Бичура	154	$1.6 \cdot 10^{-5}$	
Сметана	Бичура	45	$4.5 \cdot 10^{-6}$	
Яйца	"	75	$7.5 \cdot 10^{-6}$	
"	Тахой	60	$6 \cdot 10^{-6}$	2.7 на одно сырое 2.4 на одно сырое
Московская область				
Нарофоминский р-н				
Яйца	Ново-Никольское	102	$1.0 \cdot 10^{-5}$	4.5 на одно сырое

помещалось в муфельную печь. Температура муфельной печи устанавливалась в определенных границах — около 450° ; включение терморегулятора давало возможность иметь постоянную температуру. Нагревание вещества происходило в течение 8 часов.

После этого содержимое чашек подвергалось выщелачиванию: в чашку прибавлялась горячая вода, содержимое чашки хорошо перемешивалось и растиралось стеклянной палочкой (с утолщением на конце), затем фильтровалось через бумажный, предварительно смоченный водой фильтр в фарфоровый стакан. Выщелачивание повторялось, три раза, продолжительностью каждое по 6 минут.

Остатки на фильтре и в железной чашке (главным образом частички угля) высушивались в сушильном шкафу; высушенный остаток на фильтре затем тщательно и осторожно снимался (специальной лопаточкой), присоединялся к остатку в железной чашке. Затем в железную чашку прибавлялись 2 мл насыщенного раствора поташа (т. е. 1.23 г поташа), содержимое перемешивалось и высушивалось в сушильном шкафу; затем чашка помещалась опять в муфельную печь на 5 часов при температуре около 450°.

После этого содержимое железной чашки обрабатывалось горячей водой (3—4 раза), хорошо растиралось стеклянной палочкой и фильтровалось в фарфоровый стакан с фильтратом после первого выщелачивания. Оставшееся небольшое количество угля высушивалось, переносилось в железную чашку, прибавлялся 1 мл раствора поташа; после высушивания снова помещалось в муфельную печь, где сжигалось в течение 3 час. при температуре 450°.

После этого остаток подвергался вновь выщелачиванию горячей водой (3—4 раза) и фильтровался в тот же фарфоровый стакан (1 и 2-е выщелачивание).

Затем фильтрат в фарфоровом стакане (1, 2 и 3-е выщелачивание) выпаривался на водяной бане досуха.

После выпаривания на водяной бане оставшийся остаток подвергался сжигению в муфельной печи в течение 5 мин. при 450°. После охлаждения остаток подвергался экстракции. Для экстрагирования тщательно растиралось со спиртом. Экстракцию повторяли 5 раз, продолжительностью 9.9, 9.6 и 3 мин.; для получения творожистой консистенции остатка к спирту прибавлялось по мере надобности 2—3 капельки воды. Объем спирта, идущего на экстракцию, равен 50 мл—каждый раз по 10 мл. Спирт после экстракции осторожно сливался в фарфоровый стаканчик.

После окончания экстракции в стаканчик со спиртом прибавлялось 5 капель раствора поташа, а затем спирт выпаривался досуха на водяной бане. Сухой остаток, главная масса которого представляла прибавленный поташ, обычно имел весь или местами желтую или бурую окраску, что указывало на содержание органических веществ, перешедших при экстракции.

Стаканчик с остатком помещался в муфельную печь на 5 мин. при температуре 450°. После этого остаток подвергался вновь экстракции 5 раз по 3 мин. Объем спирта каждый раз равен 10 мл.

Спирт сливался в стаканчик и выпаривался на водяной бане досуха. Если остаток имел совершенно белый цвет, то можно было приступить к титрованию. В противном случае приходилось вновь прибавлять 5 капель раствора поташа, вновь помещать в муфельную печь для сжигения в течение 5 мин. при температуре 450°, вновь экстрагировать и только после получения совершенно белого остатка приступить к титрованию.

Для титрования остаток растворялся в 2 мл воды и переносился в маленькую эрленмейеровскую колбочку (25 мл емкости); затем чашка ополаскивалась еще трижды водой, каждый раз по 1 мл.

Затем в колбочку добавлялась одна капля метилоранжа, раствор подвергался нейтрализации несколькими каплями 25% серной кислоты, прибавляя после наступления нейтральной реакции еще 2 капли до явно кислой реакции. Затем прибавлялись 2 капли бромной воды как окислитель; для удаления избытка брома колбочка с жидкостью помещалась на асбестовую сетку и жидкость доводилась до энергичного

кипения; кипение продолжалось 45 сек. Для предохранения от резких толчков при кипении прибавлялось немного порошка пемзы (заранее обработанной крепкой азотной кислотой и затем прокаленной). После охлаждения к жидкости прибавлялись 1—2 кристаллика подистого калия; титрование происходило 0.001 *N* раствором тиосульфата в присутствии 2—3 капель крахмала.

Расчет производится, исходя из следующих величин: 1 мл 0.001 *N* раствора тиосульфата соответствует 0.127 мг иода; эту величину необходимо делить на 6. Таким образом, 1 мл 0.001 *N* раствора тиосульфата соответствует 21.17 γ иода или 27.67 γ КJ.

ТРУ
ТРАпо
Эт
энд
дан
сод
ны
кр
раОч
жа
исс
рас
ван
вод
вен
дован
чку
пре
чеспре
ба
ак
верно
опсод
(Кр
по
жа
кол
дер

ТРУДЫ БИОГЕОХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ АКАДЕМИИ НАУК СССР, VII
 TRAVAUX DU LABORATOIRE BIOGÉOCHIMIQUE DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE L'URSS, VII

М. И. КАРГЕР, А. В. ЧАПЫЖНИКОВ

СОДЕРЖАНИЕ ИОДА В ВОДАХ

Определение содержания иода в водах является частью работы по изучению распространенности иода в отдельных районах СССР. Эта работа стоит в прямой связи с вопросами происхождения зубной эндемии и должна помочь в выявлении биогеохимической причины данной эндемии. В лаборатории были проведены исследования на содержание иода в пищевых продуктах, почв, вод, взятых из отдельных районов Карельской, Бурят-Монгольской АССР, Красноярского края (Миусзолото) и Московской области (Москва и Нарофоминский район).

В настоящей статье приводятся данные определения иода в водах.

Описание методики

Первым этапом работы являлась подготовка реактивов, их очистка. Очистка реактивов происходила способом, указанным в работе „Содержание иода в пищевых продуктах“ (см. здесь, стр. 42). Подлежащая исследованию вода после прибавления фенолфталеина и насыщенного раствора поташа выпаривалась до небольшого объема. Концентрированный раствор переносился в железную чашку и выпаривался на водяной бане досуха. Осадок прокаливался сперва слабо, до исчезновения окраски фенолфталеина, и затем при постоянном помешивании до серого цвета.

После охлаждения остаток подвергался экстракции. Для экстрагирования применялся 95 % винный спирт; посредством стеклянной палочки содержимое чашки тщательно растиралось со спиртом. Экстракция производилась повторно пять раз; количество спирта зависело от количества имеющегося осадка.

Остаток после сливания спирта растворялся в соляной кислоте до прекращения выделения углекислого газа и до кислой реакции (проба на лакмус); раствор нейтрализовался поташем до щелочной реакции и выпаривался на водяной бане; полученный сухой осадок подвергался экстракции, как указано выше.

Спиртовой раствор после 1 и 2-й экстракции выпаривался на водяной бане досуха; остаток растворялся в дистиллированной воде.

Титрование происходило, как указано уже при описании методики определения иода в пищевых продуктах.

Полученные данные позволяют сделать вывод об уменьшенном содержании иода в водах Карелии, Бурят-Монголии и Миусзолото (Красноярский край). Исследованные воды Карелии (ручьи, реки, озера) показывают примерно одинаковую иодную картину со средним содержанием около $5 \cdot 10^{-8}\%$; значительно большее разнообразие дают колодезные виды: от 0 (в двух случаях) до $3 \cdot 10^{-7}\%$; среднее содержание около $5 \cdot 10^{-8}\%$.

Таблица 1

Место забора пробы	Содержание нода в 1 л, в γ	% содер- жания но- да	Примечания
Карельская АССР			
Река Олонец	0.8	$3 \cdot 10^{-8}$	
„ Видлица, с. Видлица	0.6	$6 \cdot 10^{-8}$	
„ „ с. Рогокоско	0.4	$4 \cdot 10^{-8}$	
Ручей в с. Пульчойла	0.6	$6 \cdot 10^{-8}$	
„ „ Койву-Сельга	0.9	$9 \cdot 10^{-8}$	
Озеро у с. Н. Заживка	0.3	$3 \cdot 10^{-8}$	
„ „ Кармелисто	0.5	$5 \cdot 10^{-8}$	
Озеро Пут	0.2	$2 \cdot 10^{-8}$	
Хаш-озеро	0.3	$3 \cdot 10^{-8}$	
Озеро Ажен Новолок	0.3	$3 \cdot 10^{-8}$	
„ Онежское	0.5	$5 \cdot 10^{-8}$	
Валгом-озеро	0	0	
Колодец у с. Варлов лес	0	0	
Колодец у с. Большие Горы (верх- ний конец)	0.9	$9 \cdot 10^{-8}$	
„ у с. Большие Горы (ниж- ний конец)	3.0	$3 \cdot 10^{-7}$	
Колодец у с. Н. Заживка	0	0	
„ „ Кармелисто	0.02	$2 \cdot 10^{-9}$	
„ „ Рогокоско	0.08	$8 \cdot 10^{-9}$	
„ „ Бор-Пудомцев	0.2	$2 \cdot 10^{-8}$	
„ „ Койву-Сельга	0.2	$2 \cdot 10^{-8}$	
Бурят-Монгольская АССР			
Река Бичура	0.2	$2 \cdot 10^{-8}$	
„ Бурло	0.2	$2 \cdot 10^{-8}$	
„ Бухтуй	0.6	$6 \cdot 10^{-8}$	
„ Иргунтуй	0.08	$8 \cdot 10^{-9}$	
„ Джида	0.7	$7 \cdot 10^{-8}$	
Колодец — Бичура, Вороши- ловская, 22	0.2	$2 \cdot 10^{-8}$	
„ Ворошиловская, 18	0.5	$5 \cdot 10^{-8}$	
„ Ворошиловская, 37	1.8	$1.8 \cdot 10^{-7}$	
„ Стационар	1.5	$1.5 \cdot 10^{-7}$	
„ Партизанская, 1	0.2	$2 \cdot 10^{-8}$	
„ Партизанская, 7	0.2	$2 \cdot 10^{-8}$	

СОДЕРЖАНИЕ ПОДА В ВОДАХ

53

Продолжение

Место забора пробы	Содержание пода в л, в γ	% содержа- ния пода	Примечания
ул. Кирова, 10	0.4	$4 \cdot 10^{-8}$	
ул. Селиванова, 10	0.3	$3 \cdot 10^{-8}$	
ул. Сталича, 57	0.2	$2 \cdot 10^{-8}$	
ул. Сталина, 59	0.5	$5 \cdot 10^{-8}$	
Колодец — с. Тахой			
дом Юдин М.	0.2	$2 \cdot 10^{-8}$	
Колодец — с. Тахой			
дом Пенский Д.	0.8	$8 \cdot 10^{-8}$	
„ Колодин С.	0.2	$2 \cdot 10^{-8}$	
„ Юдин Н.	0.6	$6 \cdot 10^{-8}$	
„ Павлов И.	0.08	$8 \cdot 10^{-9}$	
„ Федотов О.	0.2	$2 \cdot 10^{-8}$	
„ Колодин М.	0.3	$3 \cdot 10^{-8}$	
„ Заварзин П.	0.7	$7 \cdot 10^{-8}$	
Колодец — с. Геден	0.2	$2 \cdot 10^{-8}$	
Источник Аршан	1.9	$1.9 \cdot 10^{-7}$	
Красноярский край			
Минусинское			
Река Безымянка у с. Чибиджек	0.5	$5 \cdot 10^{-8}$	
Река Джен	0.4	$4 \cdot 10^{-8}$	
Ручей 7 км	1.7	$1.7 \cdot 10^{-7}$	
Колодец — Артемовский рудник на горе	0.8	$8 \cdot 10^{-8}$	
„ у верхней бани	1.7	$1.7 \cdot 10^{-7}$	
„ „ старой бани	1.2	$1.2 \cdot 10^{-7}$	
„ „ бойни	0.4	$4 \cdot 10^{-8}$	
„ Заготлеса	0.7	$7 \cdot 10^{-8}$	
„ шестой	0.04	$4 \cdot 10^{-9}$	
„ Тинсук	0.3	$3 \cdot 10^{-8}$	
Московская область			
Нарофоминский р-н			
Колодец — с. Ново-Никольское	3.96	$4 \cdot 10^{-7}$	
„ Москва	0.92—2.2 Среднее	$9 \cdot 10^{-8}$	1934—1937 гг. пробы (22) были взяты в разные месяцы года
Водопроводная вода		$2 \cdot 10^{-7}$	
Москва-река перед Рублевской стан- цией	1.6 2.6	$1.6 \cdot 10^{-7}$ $3 \cdot 10^{-7}$	
Вода Мытищинской станции	4.3	$4 \cdot 10^{-7}$	

Необходимо отметить, что особенностью внутренних вод Карелии является то, что они соприкасаются с трудно размываемыми, водонепроницаемыми горными породами.

Исследованные речные воды Бурят-Монгольской АССР дают среднюю величину $4 \cdot 10^{-8}\%$ (от $7 \cdot 10^{-8}\%$ — р. Джида — до $8 \cdot 10^{-9}\%$ — р. Иргунтуй). Колодцы с Бичура показывают среднее содержание около $6 \cdot 10^{-8}\%$ с большими колебаниями от $1.8 \cdot 10^{-7}$ до $2 \cdot 10^{-8}\%$; колодцы с Тахой содержат в среднем $4 \cdot 10^{-8}\%$. Колодцы Минусзолота (Красноярский край) показывают в среднем около $7 \cdot 10^{-8}\%$ иода, также с большими колебаниями — от $1.7 \cdot 10^{-7}$ до $4 \cdot 10^{-9}\%$.

Вода Москвы-реки содержит около $3 \cdot 10^{-7}\%$ иода, т. е. примерно в 5 раз больше, чем воды Карелии, Бурят-Монголии; водопроводная вода г. Москвы показывает в среднем 1.6 г на литр, т. е. в 3—4 раза больше среднего содержания иода в колодезных водах Карелии, Бурят-Монголии и Минусзолота; только четыре колодца из всех 34 исследованных показывают примерно одинаковое с московской водопроводной водой содержание иода.

ТР
11.С
К
В
К
Н
О
У
Н
В
В
С
Х
И
С
В
Н
(Н
Н
Н
Т
С
В
1
В
П
О
Ч
Р
К
Д
Г
О
П

ТРУДЫ БИОГЕОХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ АКАДЕМИИ НАУК СССР, VII
 TRAVAUX DU LABORATOIRE BIOGÉOCHIMIQUE DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE L'URSS, VII

Л. С. СЕЛИВАНОВ

ГЕОХИМИЯ И БИОГЕОХИМИЯ РАССЕЯННОГО БРОМА

IV. Бром в пресных водах, почвах и торфах

В настоящей работе мы останавливаемся подробнее, чем это было сделано в других статьях этой серии, на некоторых из известных концентраций брома в биосфере—на явлениях накопления его в почвах и торфах, на механизме этого процесса и на том значении, которое он имеет для геохимии брома. Помимо брома, мы собрали некоторый материал по другим галоидам—по хлору и по иоду; ниже он также будет приведен.

Мы имели уже случай указать на накопление брома в торфах. Учитывая огромную площадь, занимаемую в нашей стране торфяниками (около 68 млн. га, — см. сводку С. Тюремнова [1]), нельзя не признать особенно важным и интересным познание геохимии брома в торфоносных районах, своеобразные пути миграции брома и иода в которых являются причиной некоторых их особенностей. Вместе с тем мы специально остановимся на некоторых вопросах геохимии хлора, брома и отчасти иода в почвах. Здесь, как будет указано ниже, идут аналогичные процессы накопления двух последних, во многом сходные с процессами, протекающими в торфах. Роль этих процессов в геохимии иода и брома также может быть значительна, в особенности поскольку дело касается почв, богатых органическими остатками (черноземы, верхние горизонты лесных почв и др.).

I

Отличительной чертой торфоносных районов является богатство их бромом, связанным в торфах. Согласно нашим прежним определениям [2], среднее содержание брома в торфах равно $n \cdot 10^{-3}\%$, поднимаясь иногда почти до $1 \cdot 10^{-2}\%$. Учитывая столь высокую концентрацию брома в торфе, с одной стороны, и высокую адсорбционную способность последнего—с другой, можно было ожидать два рода воздействия торфа на связанные и соприкасающиеся с ним воды: 1) торф обогащает их бромом; 2) торф задерживает бром, имеющийся всегда во всех природных водах. Обратимся за ответом к данным, представленным в табл. 1 и 2. В табл. 1 приведены результаты определения брома в водах озер, связанных с торфяниками (левая часть таблицы) и несвязанных с ними (правая часть таблицы). Озера расположены в порядке понижения степени гумификации их воды. Крайние представители озер чрезвычайно резко отличаются друг от друга: вода озера Орлова содержит столь высокое количество гумусовых веществ—растворенных и диспергированных, что не только окрашена в темнорурый цвет, но и сильно опалесцирует. Вода Байкала, Плещеева и других озер, напротив, совершенно прозрачна и бесцветна.

Таблица 1
Содержание хлора и брома в воде озер (в процентах)¹

Оз е р а	Cl	Br
Г у м у с о в ы е		
Орлово Московской области	$5.7 \cdot 10^{-4}$	$4.6 \cdot 10^{-7}$
Булыгино болото	$2.1 \cdot 10^{-4}$	$4.6 \cdot 10^{-7}$
Колодец на заболоченном озере Марийской АССР	—	$4.8 \cdot 10^{-7}$
Колодец на заболоченном озере Марийской АССР	—	$3.0 \cdot 10^{-7}$
Долгое Московской области	$7 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-7}$
Васильевское Московской области	—	$6.5 \cdot 10^{-7}$
Бисерово " "	$3.7 \cdot 10^{-4}$	$1.01 \cdot 10^{-6}$
Малое Медвежье " "	—	$3.8 \cdot 10^{-7}$
Среднее	—	$4.9 \cdot 10^{-7}$
Б е з г у м у с о в ы е		
Кожла-Сола Марийской АССР	$3.0 \cdot 10^{-4}$	$6.8 \cdot 10^{-7}$
Большое Медвежье Московской области	$5.4 \cdot 10^{-4}$	$6.8 \cdot 10^{-7}$
Сенежское Московской области	$2.4 \cdot 10^{-4}$	$3.0 \cdot 10^{-7}$
Светлое " "	$7.6 \cdot 10^{-4}$	$3.2 \cdot 10^{-7}$
Плещеево " "	$4.4 \cdot 10^{-4}$	$1.3 \cdot 10^{-7}$
Байкал	$7 \cdot 10^{-5}$	$2.5 \cdot 10^{-7}$
Среднее	$3.9 \cdot 10^{-4}$	$3.9 \cdot 10^{-7}$

Таблица 2
Содержание брома в речных водах в процентах²

Место сбора материала	Br	Место сбора материала	Br
Гумусовые реки		Безгумусовые реки	
Ветлуга, Мелковка	$1.67 \cdot 10^{-6}$	Волга, Козьмодемьянск	$2.45 \cdot 10^{-6}$
Илень, Степанкино	$1.10 \cdot 10^{-6}$	Днепр, Днепропетровск	$1.96 \cdot 10^{-6}$
Рутка, Рутка	$1.99 \cdot 10^{-6}$	Обь, Томск	$1.16 \cdot 10^{-6}$
Большая Кокшага	$1.85 \cdot 10^{-6}$	Москва-река, Москва	$8.8 \cdot 10^{-7}$
Малая Кокшага, ст. Куяр	$2.06 \cdot 10^{-6}$	Клязьма, Болшево ³	$1.52 \cdot 10^{-6}$
		Чусовая, 0.5 км выше устья	$2.28 \cdot 10^{-6}$
		Сылва, ст. Сылва	$1.68 \cdot 10^{-6}$
		Сюзьва, 100 м выше устья	$1.6 \cdot 10^{-7}$
Среднее	$1.73 \cdot 10^{-6}$	Среднее	$1.61 \cdot 10^{-6}$

¹ Некоторые из этих данных уже сообщались нами в одной из предыдущих работ.

² Некоторые из этих данных уже сообщены нами в одной из предыдущих работ.

³ Среднее из анализов трех образцов, забранных в различное время.

В табл. 2 (стр. 56) представлены анализы речных вод. Реки, помещенные в левой ее части, относятся к бассейну р. Волги, берут начало в болотистых районах или же протекают через них. Вода каждой из них окрашена гумусовыми веществами. Сборы произведены летом 1936 и 1939 гг. в Марийской АССР.

Из данных обеих таблиц видно, что содержание брома в воде рек выше, чем в озерной воде. В пределах каждой группы водоемов средние концентрации брома почти равны. Небольшое повышение для торфяных озер по сравнению с озерами другой группы едва ли заслуживает внимания. Приведенный материал свидетельствует, таким образом, о том, что торф в природных условиях не задерживает заметно брома связанных с ним вод, однако и не обогащает их бромом.

Нужно заметить здесь, что известные нам высокие концентрации брома в речных водах, когда они встречаются, всегда связаны с причинами иного порядка. Так, например, мы указывали уже однажды на высокое содержание брома в воде Дона ($8.15 \cdot 10^{-6} \%$). Позднее эта цифра была подтверждена и даже повышена. В донской воде, забранной в 1940 г. у Новочеркаска, было найдено $1.40 \cdot 10^{-5} \%$ Br (и $8.58 \cdot 10^{-3} \%$ Cl). В воде Камы у Перми было найдено $4.03 \cdot 10^{-6} \%$ (и $5.30 \cdot 10^{-3} \%$).

В обоих случаях мы имели дело с засолонением реки, вызванным теми или иными причинами, ввиду чего эти данные не были учтены в табл. 2. Для пресных вод цифры близкого порядка были получены А. Damiens [4]. В частности, в воде Сены было найдено $5 \cdot 10^{-7} \%$ Br. Нужно отметить здесь, что E. Bachmann и F. Portini [5], исследовавшие на содержание брома воды ряда южноамериканских рек, к сожалению, не могли его в них обнаружить, несомненно из-за малочувствительной методики.

Желая проверить, не связан ли бром в гумусовых водах химически с растворенными органическими веществами, мы провели опыт коагуляции сильно гумусовой воды озера Булыгино Болото. Коагуляция была осуществлена посредством добавки к воде озера небольшого количества алюмо-аммиачных квасцов и едкого кали и последующего пропускания в воду тока CO_2 до максимального выпадения осадка $\text{Al}(\text{OH})_3$ вместе с увлеченными им органическими соединениями. Полученная по отделении осадка почти бесцветная вода содержала практически то же количество брома ($8.27 \cdot 10^{-7} \%$, вместо $8.04 \cdot 10^{-7} \%$), как и до опыта. Бром, таким образом, не содержался в воде в виде коагулирующихся органических соединений, составляющих в данном случае основную массу всей органики воды этого водоема.

Желая получить более ясное представление о форме нахождения брома и других галоидов в отложениях пресноводных водоемов, в частности в торфах, мы провели ряд определений хлора, брома и иода в иловых водах Клязьмы (в районе Болшева) и других водоемов. Описание способа получения иловой воды, подробная характеристика самих илов, а также пунктов, где они были забраны, вместе с данными по составу изученных нами здесь иловых вод подробно изложены в одной из наших работ [6]. Мы ограничимся здесь поэтому лишь изложением материала, непосредственно относящегося к галоидам. Результаты анализа иловых вод, а также поверхностных вод тех водоемов, где были собраны илы, вместе с некоторыми другими данными представлены в табл. 3. Так как во всех случаях без исключения иловые воды содержали все галоиды в иной концентрации, чем поверхностные воды тех же станций, мы приведем для каждого из них

Таблица 3

Содержание галлонов в иловых водах пресных водосмов

№ образ- цов	Место сбора материала	Органич. С ила, в % на в. с. в.	Сухой остаток воды, в %	С1		Вг		J	
				% в иловой воде	Степень концен- трации	% в иловой воде	Степень концен- трации	% в иловой воде	Степень концен- трации
60	Река Клязьма. Русло. Иловья . . .	2.05	$4.75 \cdot 10^{-2}$	$4.58 \cdot 10^{-3}$	5.72	$3.46 \cdot 10^{-6}$	3.39	$1.80 \cdot 10^{-5}$	4.2
45	Иловья . . . Цепельная заводь . . .	2.11	$5.39 \cdot 10^{-2}$	$1.39 \cdot 10^{-3}$	1.13	$5.58 \cdot 10^{-6}$	3.5	$7.01 \cdot 10^{-5}$	10.3
66	Река Клязьма. Образцовское озеро. Иловья . . .	2.21	$2.92 \cdot 10^{-2}$	$1.04 \cdot 10^{-3}$	1.02	$1.10 \cdot 10^{-6}$	1.11	$1.35 \cdot 10^{-5}$	1.5
65	Река Клязьма. Заросли <i>Нутршаа</i> и <i>Сегаторишпи</i> . Иловья . . .	2.80	$4.75 \cdot 10^{-2}$	$1.20 \cdot 10^{-3}$	1.18	$1.60 \cdot 10^{-6}$	1.62	$2.34 \cdot 10^{-5}$	2.7
59	Река Клязьма. Заросли. <i>Нут- ршаа</i> . Иловья . . .	3.49	$4.12 \cdot 10^{-2}$	$1.28 \cdot 10^{-3}$	1.60	$0.99 \cdot 10^{-6}$	0.94	$1.48 \cdot 10^{-5}$	3.4
46	Река Клязьма. Алоинная заводь. Иловья . . .	4.18	$3.55 \cdot 10^{-2}$	$1.14 \cdot 10^{-3}$	0.92	$3.70 \cdot 10^{-6}$	2.27	$5.52 \cdot 10^{-5}$	8.2
56	Река Клязьма. Проток в озере. Иловья . . .	4.83	$4.03 \cdot 10^{-2}$	$1.50 \cdot 10^{-3}$	1.87	$2.58 \cdot 10^{-6}$	2.46	$2.28 \cdot 10^{-5}$	5.3
47	Река Клязьма. Ольховая заводь, Иловья . . .	9.19	$2.11 \cdot 10^{-2}$	$0.83 \cdot 10^{-3}$	0.64	$3.11 \cdot 10^{-6}$	1.82	$2.38 \cdot 10^{-5}$	3.4
—	Река Клязьма. Поверхностная вода реки . . .	—	—	$1.64 \cdot 10^{-3}$	—	$2.53 \cdot 10^{-6}$	—	$0.57 \cdot 10^{-5}$	—
67	Река Клязьма. Поверхностная вода реки . . .	—	$1.09 \cdot 10^{-2}$	$1.02 \cdot 10^{-3}$	—	$0.99 \cdot 10^{-6}$	—	$0.88 \cdot 10^{-5}$	—
149	Озеро Орлово. Иловья . . .	—	—	—	—	$1.49 \cdot 10^{-6}$	3.17	—	—
115	озера . . . Поверхностная вода . . .	—	—	$5.7 \cdot 10^{-4}$	—	$4.7 \cdot 10^{-7}$	—	—	—
148	Выжимки из торфа . . .	—	—	—	—	$1.87 \cdot 10^{-6}$	5.33	—	—
123	Вода свежего торфяного карьера . . .	—	—	—	—	$3.7 \cdot 10^{-7}$	—	—	—

величину степени концентрации, т. е. отношение между содержанием данного галоида в иловой воде и содержанием его в поверхностной воде водоема, собранной в то же время и в том же месте.

Полностью необходимые для этих расчетов данные имелись у нас, к сожалению, только для хлора (см. нашу работу [6]). Для вычисления степени концентрации брома и иода в случае иловых вод Клязьмы мы принуждены были поэтому пользоваться содержаниями обоих галоидов, вычисленными по их среднему отношению, с одной стороны, и найденному анализом содержанию хлора,—с другой. Это среднее отношение, найденное по двум приведенным в таблице анализам воды Клязьмы, равнялось: Cl: Br: J-1860:2.4:1.0. Несмотря на неточность полученной таким образом степени концентрации, мы вынуждены все же с ней оперировать, так как величины, вычисленные любым иным способом, будут еще менее точны из-за сильных колебаний состава речной воды.

Остановимся теперь на выводах, которые можно сделать на основе данных табл. 3. Прежде всего следует заметить, что иловые воды почти во всех случаях содержали хлора, брома и иода больше, чем соответствующие поверхностные воды. Накопление каждого из галоидов идет, однако, по различному, именно: речные иловые воды содержали в среднем хлора в 1.8, брома—в 2.1 (в 2.5 раза, если учесть все, а не одни только речные иловые воды) и иода—в 4.9 раза больше, чем соответствующие поверхностные воды. Какой-либо связи между величиной накопления галоидов в иловых водах и содержанием органического углерода в соответствующих илах подметить не удастся. Интересно отметить в связи с этим аналогичные определения иода в морских иловых водах, сообщенные А. П. Виноградовым [7]. Для четырех илов может быть вычислена в процентах часть брома, содержащаяся в нем в составе иловой воды. Соответствующие расчеты приводятся в табл. 4.

Таблица 4

Количество брома, перешедшее в выжимки ила (в процентах)

Место сбора илов	Цапельная заводь	Алойная заводь	Ольховая заводь	Образцовское озеро
Характеристика илов				
Влажность ила от свежего до воздушно-сухого	61.8	73.7	78.2	82.6
В том числе выжато иловой воды	44.1	59.5	63.4	65.7
Содержание брома в свежем иле .	$9.16 \cdot 10^{-5}$	$1.1 \cdot 10^{-4}$	$2.51 \cdot 10^{-4}$	$6.62 \cdot 10^{-5}$
В том числе в выжатой иловой воде	$2.46 \cdot 10^{-6}$	$2.20 \cdot 10^{-6}$	$1.97 \cdot 10^{-6}$	$1.70 \cdot 10^{-6}$
Содержание брома в иловой воде, в ‰ от общего содержания брома в иле	2.7	2.0	0.8	2.6

Отсюда видно, что в иловую воду переходит лишь ничтожная часть всего содержащегося в иле брома и притом в абсолютных количествах почти одинаковая для илов разного типа. Для иода эта отдаваемая в выжимки часть галоида больше, а для хлора—меньше, чем для брома, что, несомненно, связано с большей в первом случае и с меньшей во втором способностью ила удерживать ионы галоидов. Нужно заметить, что поглотительная способность ила в отношении хлора вообще явилась для нас неожиданностью, учитывая ту легкость.

с которой этот ион отовсюду вымывается. Недавно вышедшая работа С. Бруевича [8] с сотрудниками свидетельствует, однако, о том, что такое же явление наблюдалось на Бисеровом озере, где не только иловые воды, но и придонный слой отличились более высоким содержанием хлора, чем поверхностные воды озера. Аналогичное явление наблюдалось С. Бруевичем [9] и на некоторых илах Каспийского моря, где, впрочем, оно объясняется авторами иными процессами. Явления поглощения хлора илом было обнаружено экспериментальным путем также А. Репа [10] для грунтов Японского моря, и, наконец, в опытных же условиях небольшое поглощение хлора пресноводными илами наблюдал в некоторых случаях Н. Vandt [11]. Таким образом, адсорбционная способность илов и торфов в отношении хлора, несомненно, имеет место; она возрастает для брома и еще выше для иода. Для нас, кроме того, сейчас важно установить, что какова бы ни была эта способность, некоторое количество галондов всегда находится в растворе в равновесии с поглощающим илом или торфом. Благодаря этому, вероятно, мы наблюдаем то отсутствие влияния торфа на содержание брома в речных и озерных водах, на которое указывалось в начале настоящей статьи.

Мы должны теперь рассмотреть более детально вопрос о содержании брома в торфах. Выше было указано, что среднее содержание брома в торфе поднимается до $n \cdot 10^{-3} \%$. При более внимательном знакомстве с относящимися сюда цифрами мы могли подметить некоторые закономерности, отличающие одни торфа от других. Соответствующие данные приведены в табл. 5.¹

Прежде чем делать какие-либо выводы, мы дадим краткую характеристику использованного материала. Образцы 106—108 собраны на заторфованном берегу Малого Медвежьего озера. Под дерниной (образец 106), состоящей из типично болотных растений,—основные виды *Sphagnum* sp., *Menyanthes trifoliata* с примесью *Oxycoccus palustris* других растений,—залегают слабо разложившиеся (образец 107), а глубже—более сильно разложившиеся (образец 108) остатки тех же растений. Образцы 151—153 собраны на западном берегу озера Орлово. Это озеро расположено в непосредственном соседстве с разрабатываемыми торфяными массивами у ст. Электропередача. Западные, а также северные берега озера подверглись заболачиванию, причем новообразующийся под сплавиной торф в более глубоких горизонтах, повидимому, переходит в более древний торф торфяника, расположенного на берегу озера и частично размытого его водами. Образец 151 представляет собой дернину, образованную в основном теми же видами, что и образец 106. Далее идет мало разложившийся торф, образованный остатками тех же растений (образец 152), и, наконец, торф, еще более разложившийся, окрашенный в темнокоричневый цвет, значительно более однородный, чем предыдущий горизонт, и содержащий, повидимому, примесь хорошо разложившегося перемытого торфа граничащей с озером залежи (образец 153). Образцы 23—25 собраны на низинном торфянике близ ст. Соколовская Северной железной дороги. Они представляют собой довольно хорошо разложившийся торф, не вполне однородный в разных горизонтах и во многих местах содержащий хорошо сохранившиеся остатки водных растений. Образцы торфяника из Куц-Сола также представляют хорошо разложившийся торф, с обильными остатками древесной растительности,

¹ При определении органического углерода здесь и ниже мы пользовались методом мокрого сжигания по И. Тюрину, но без добавки сернокислого серебра. Хлор в торфах и почвах определялся нефелометрически.

послужившей в значительной мере материалом для торфа. Образцы 172—175 собраны на обширном торфяном массиве близ ст. Храпуново железной дороги им. Дзержинского. Торф с разных горизонтов обладает весьма различным строением, поверхностный горизонт сильно выветрен, а некоторые из более глубоких горизонтов содержат обильные остатки мало разложившейся древесной растительности.

При просмотре материала табл. 5 мы приходим к заключению, что новообразующийся торф по мере своего разложения обогащается бромом, содержание хлора в нем изменяется с возрастом довольно беспорядочно, содержание же йода возрастает (представляющий исключение образец 153 содержит, как указывалось, примеси постороннего происхождения). Напротив, уже образовавшиеся торфы, взятые с разных горизонтов, характеризуются довольно беспорядочным ходом концентраций брома с глубиной, что может быть связано с различиями в условиях, при которых образовались отдельные горизонты залежи. Здесь тем не менее можно подметить некоторую общую тенденцию к понижению концентрации брома в более древних образцах торфа. Понижение содержания брома в глубоких горизонтах торфов второй группы может быть объяснено только вымыванием из них этого элемента; что же касается торфов первой группы—новообразующихся, то для них повышение брома с глубиной может быть следствием: 1) поглощения брома просачивающихся через них вод, 2) частичного распада отдельных групп соединений, слагающих растение, при отмирании последнего (сахара, гемицеллюлозы, клетчатка и др.). Входящий в состав растения бром остается при этом в его остатках, благодаря чему его процентное (но не абсолютное) содержание в них возрастает. Есть некоторое основание думать, что поглощение брома из просачивающихся через торф вод если и имеет место, то все же не является решающим фактором в явлении накопления брома новообразующимися торфами. За это говорит, например, факт наличия брома в довольно значительной концентрации как в выжимках из торфа, так и в водах торфяного карьера (табл. 3), а также некоторые опытные данные, о которых будет сообщено ниже. Кроме того, как мы уже указывали, в природных условиях торфа, повидному, не отдают сколько-нибудь значительных количеств своего брома связанным с ними водам и в то же время не поглощают его из них. Содержание брома в торфах того же порядка или лишь немного выше среднего содержания его в водных растениях (последнее равно $3 \cdot 10^{-3}\%$, согласно нашим прежним определениям [2, 3]).

Одно из благоприятствующих (а может быть, и необходимых) условий того, чтобы бром растений не вымылся из их остатков, заключается в наличии прочной связи последнего с нерастворимыми и устойчивыми органическими соединениями еще в живых растениях. В самом деле, трудно допустить, чтобы бром, находящийся в растворе в клеточном соке растений, например в виде бромидов, в концентрации, в сотни и даже в тысячи раз превышающей концентрацию в окружающей среде (например для водных растений), не перешел тотчас же в воду, окружающую остатки отмерших растений. Этот переход в жидкую фазу был бы тотчас же замечен, например в придонных и иловых водах. Наши данные, приведенные выше, свидетельствуют, однако, о том, что сколько-нибудь значительного повышения содержания брома в таких водах нет. Тем не менее мы решили обратиться к самому живому растению и исследовать отдельно содержание брома в клеточном соке и в нерастворимых частях его (в клеточных оболочках и т. п.). Мы остановились на

водоросли *Cladophora Sauteri* Kütz., которая, отличаясь исключительно высоким содержанием брома (см. наши прежние работы [2, 3]), обитает в пресноводных водоемах с нормальным для пресных вод содержанием брома. Образец живой водоросли, грубо отжатый от смачивающей его воды маленьким ручным прессом, был подвергнут сильному (до 300 кг/см²) давлению на гидравлическом прессе. В процессе получения выжимки были разделены на две части: первая, содержащая наряду с клеточным соком некоторое количество смачивающей водоросль воды, и вторая—чистый клеточный сок. Содержание брома было определено в каждой из двух фракций в отдельности. Полученные данные, а также бромная характеристика среды жизни *Cladophora* сведены в табл. 6.

Т а б л и ц а 6
Распределение брома в тканях *Cladophora Sauteri* Kütz.

Материал	Содержание Br, в %	Получено вещества, в г
<i>Cladophora Sauteri</i> Kütz.	$5.35 \cdot 10^{-2}$	—
Вода оз. Васильевского	$6.7 \cdot 10^{-7}$	—
Торфяной ил оз. Васильевского . .	$2.47 \cdot 10^{-4}$	(а. с. в.)
<i>Cladophora</i> , пущенная в опыт . . .	$2.42 \cdot 10^{-2}$	443
Выжимки—1-я фракция	$1.60 \cdot 10^{-5}$	169
2-я фракция (клеточный сок)	$7.14 \cdot 10^{-5}$	15
Остаток отжатой водоросли	$5.84 \cdot 10^{-2}$	259

Учитывая количество каждой из полученных фракций, найдем, что клеточный сок, если даже за его счет отнести всю потерю в весе при сушке остатка от отжима (что, несомненно, преувеличено), содержал не больше 0.08% всего брома, содержавшегося в водоросли. Таким образом, для данного случая можно, повидимому, говорить о наличии прочной связи брома с нерастворимыми компонентами живого растения. Вопрос о характере этой связи, которая может оказаться либо химической, либо чисто адсорбционной, остается пока неясным.

Обратим здесь внимание еще на поведение хлора и иода. Все сказанное о бrome совершенно не имеет места в отношении первого из них. Хлор не накапливается торфами в сколько-нибудь заметных количествах, напротив, как можно судить по высокому содержанию его во многих водных растениях [2], он должен легко вымываться из торфа, так как в последнем обычно имеется лишь незначительная часть хлора, содержащегося в растениях-торфообразователях. Как следствие этого—необычно малая величина отношения Cl:Br в торфах, о которой мы уже упоминали однажды [2] и которая находит подтверждение в новых данных табл. 5. Что касается высокого содержания иода в пресноводных растениях и торфах, то оно общеизвестно (в дополнение к литературе о иоде в пресноводных растениях, сообщенной в нашей прежней работе [2], укажем еще статью А. Chatin [12]. Иод в торфе был обнаружен в 1820 г. J. Straub [13], правильно объяснившим его присутствие вероятным содержанием этого элемента в растениях. Н. Saueg [14], специально изучивший источники иода в торфяном болоте, приходит к заключению, что воздух и атмосферные осадки вносят ежегодно в болото значительные количества иода, части которого, легко отдаются торфом при промывании его

теплой водой. Торфяные болота являются, таким образом, резервуаром, куда сносятся и где задерживаются значительные количества пода. Из данных М. А. Драгомировой [15], а также В. Милославского и Л. Лось [16], можно заключить, что иод с трудом отдается в воды связанными с ними торфами и растительными остатками, следствием чего иногда является зобное заболевание у населения, потребляющего эти воды. Таким образом, иод по всем признакам прочно связан с растительными остатками, хотя и может отчасти отдаваться в выжимаемые из них воды (см. раздел об иловых водах). Наши, единичные, правда, данные по торфам свидетельствуют, что иод здесь ведет себя аналогично брому, отличаясь от него, главным образом, своей более высокой способностью поглощаться органическими остатками (мы не говорим здесь о других свойствах иода). Ниже, в разделе о почвах, мы увидим еще, как проявляется адсорбционная способность иода при образовании его скоплений.

II

В природе мы имеем еще один тип образований, хотя и возникший в иных условиях, чем торф, но все же имеющий с ним некоторые общие черты. Мы имеем здесь в виду гумусовые подстилки леса, в особенности же „моровые“ почвы хвойных лесов. Мы решили обратиться к этим объектам, желая выяснить количественно участие природных вод в обогащении бромом остатков растений. Почвы имеют в этом отношении ряд преимуществ перед торфами, из которых важнейшее—возможность более точного учета количества просачивающейся через почву воды. В табл. 7 представлены результаты анализов по горизонтам подстилок лиственного и хвойного леса, а также среднее содержание брома в древесных породах, отпад которых послужил материалом для изученных образцов подстилки. Данные для древесных пород взяты из нашей предыдущей работы [17]. Дадим здесь краткую характеристику сообщенного в табл. 7 материала. Образцы 135—137 собраны на участке густого хвойного—ель с небольшой примесью сосны—леса между станциями Соколовская и Загорянская Северной железной дороги. Первый из них представляет собой отпад леса—хвоя, шишки и ветки,—мало разложившийся и легко сгребаемый с поверхности. Далее следует мощный (с 5 см) гумусовый горизонт, образованный из отпада (образец 136), а за ним верхний минеральный горизонт почвы, несколько окрашенный органическими веществами и резко отграниченный от предыдущего слоя (образец 137). Образцы 164—166 также собраны на участке, густо заросшем сосной и елью в лесу, близ Болшево Северной железной дороги. Лес образует здесь плотный тенистый навес, препятствующий развитию травянистой растительности и благоприятствующий накоплению значительных количеств отпада. Образец 164—верхний горизонт, отпад, 0—1 см, образец 165—гумусовый горизонт 1—3 см, образованный хорошо разложившимся отпадом. Образец 166—нижняя часть гумусового горизонта 3—5 см,—смешанная с минеральной частью нижележащей почвы. Образцы 157—160 собраны на территории Мытищинского лесопарка. Лес представлен здесь елью и березой значительного возраста, растущими на торфянике. Поверхность земли покрыта мощным слоем отпада вместе с обильными полусгнившими остатками древесины и пней. Отпад (образец 157), образующий верхний (0—4 см) горизонт, постепенно переходит в гумусовый горизонт (образец 158, 4—8 см), имеющий обычный для хвойного леса вид, и далее, незаметно, в слой рыхлого, рассыпчатого торфа (образец 159, 10—15 см). Еще глубже, до 30 см, залегает более

плотный слежавшийся торф (образец 160, 23—28 см). И, наконец, далее—темная, серая, влажная глина. Образец 138—отпад смешанного лиственного (в основном—береза и осина) леса. Состоит из полуистлевших листьев обеих пород и их опавших веток. Собран в молодом лиственном лесу близ с. Образцово. Образцы 144—148 собраны в лиственном (береза с примесью ели) лесу близ Первушина завода (Московской обл.). Выбранный участок несколько затенен и поэтому почти не содержал травянистой растительности. Образец 144 представляет свежий отпад березы с примесью осины и ели (материал собран поздней осенью). Первый горизонт подстилки (образец 145) состоит из сравнительно мало разложившегося опада предыдущих лет, за которым следует второй горизонт (образец 146)—бесструктурная темная гумусовая масса, перемешанная с сильно разложившимися остатками листьев и веток тех же пород. За подстилкой следует почва, верхний горизонт которой (образец 147) состоит из песка с большим содержанием гумусовых веществ, окрашивающих последний в темный (во влажном виде в черный) цвет. Образцы 154—156 собраны на участке молодого лиственного леса близ д. Марьино (р. Воря, Московской обл.), поросшего березой и ольхой с примесью других лиственных и хвойных пород. Материал собран на слегка пониженном участке леса, где весной, повидному, застаиваются талые воды. Отпад и подстилка слегка уплотнены. Образец 154 (0—1 см)—мало разложившийся отпад прошлого года. Образец 155 (1—3 см)—гумусовая подстилка. Образец 156 (3—7 см)—верхний горизонт почвы с высоким содержанием органических веществ.

Почти во всех случаях были определены количество опада на единицу поверхности леса, а также масса подстилки. Преследуя при сборе специальные задачи, мы не старались выбирать характерные для леса „средние“ участки, вследствие чего количества опада и подстилки в пересчете на гектар часто давали очень высокие цифры—до 44 т на 1 га,—лежащие, впрочем, в пределах, известных для лесов средней полосы. Ниже будут приведены некоторые из полученных нами величин.

Рассматривая приведенные в табл. 7 величины, мы приходим к заключению, что подстилка во всех случаях без исключения содержит больше брома и иода по сравнению с отпадом, из которого она образовалась. Что касается самого опада, то все изученные образцы содержали оба галоида в количестве, равном или несколько повышенном по сравнению с исходным материалом. При оценке данных следует иметь в виду, что весь материал (за исключением образцов 144—147) собирался летом и что, следовательно, отпад уже подвергался более или менее длительному воздействию внешних условий. Интересно, кроме того, отметить, что отпад леса на торфе (Мытищинский лесопарк) содержал заметно больше брома, чем остальные образцы, что, вероятно, связано с некоторым обогащением бромом лесных пород, выросших на богатой бромом почве (торф). Это предположение, вероятное, впрочем, и без доказательств, подтверждается, между прочим, тем, что некоторые растения, произрастающие обычно на торфяных почвах и болотах, содержат несколько больше брома по сравнению с большинством остальных наземных растений. Как пример можно указать багульник (*Leclum palustre* L.), собранный нами на торфянике близ ст. Храпуново и содержащий $3.49 \cdot 10^{-4}\%$ Вг на абсолютно сухое вещество.

Для того чтобы лучше судить об относительном накоплении галоидов органическим веществом почв, мы приводим в табл. 8 пересчеты содержания Cl, Вг и J во всех исследованных нами образцах

Таблица 7
Содержание галлонов в основных древесных породах и в отпаде хвойного и лиственного леса (абсолютно сухое вещество)

№ об- раз- цов	Место сбора	Материал	Органич. С	в п р о ц е н т а х			
				Cl	Br	J	J
—	Болшево, Северная ж. д.	Ель, древесина	—	—	1.95 · 10 ⁻⁴	—	—
—	" "	" иголы	—	—	2.59 · 10 ⁻⁴	—	—
—	" "	Сосна, древесина	—	—	1.84 · 10 ⁻⁴	—	—
—	" "	" иголы	—	—	2.39 · 10 ⁻⁴	—	—
—	" "	Среднее для хвойных пород	—	—	2.19 · 10 ⁻⁴	—	—
135	Соколовская, Северная ж. д.	Отпад смешанного леса	48.93	4.6 · 10 ⁻²	2.44 · 10 ⁻⁴	—	—
136	" "	Лесная подстилка („мор“)	46.73	3.3 · 10 ⁻²	9.39 · 10 ⁻⁴	—	—
137	" "	Верхний минерал, горизонт почвы	3.53	1.2 · 10 ⁻²	2.10 · 10 ⁻⁴	—	—
164	Болшево, Северная ж. д.	Отпад смешанного леса	47.83	1.6 · 10 ⁻²	3.26 · 10 ⁻⁴	—	2.57 · 10 ⁻⁴
165	" "	Лесная подстилка („мор“)	44.38	1.6 · 10 ⁻²	7.42 · 10 ⁻⁴	—	4.44 · 10 ⁻⁴
166	" "	Верхний минерал, горизонт почвы	22.20	1.6 · 10 ⁻²	7.59 · 10 ⁻⁴	—	2.89 · 10 ⁻⁴
157	Мытищинский лесопарк	Отпад смешанного леса	48.94	0.7 · 10 ⁻²	5.00 · 10 ⁻⁴	—	—
158	" "	Гумусовый горизонт	49.69	0.6 · 10 ⁻²	5.02 · 10 ⁻⁴	—	—
159	" "	Рыхлый рассыпчатый торф	43.73	< 0.1 · 10 ⁻²	1.24 · 10 ⁻³	—	—
160	" "	Плотный слежавшийся торф	40.87	< 0.1 · 10 ⁻²	1.03 · 10 ⁻³	—	—
—	Марийская АССР	Береза, древесина	—	—	3.14 · 10 ⁻⁴	—	—
—	" "	" листья	—	—	3.54 · 10 ⁻⁴	—	—
—	Болшево, Северная ж. д.	Осина, древесина	—	—	9.70 · 10 ⁻⁵	—	—
—	" "	" листья	—	—	2.08 · 10 ⁻⁴	—	—
—	" "	Среднее для лиственных пород	—	—	2.43 · 10 ⁻⁴	—	—
—	" "	Отпад смешанного леса	—	—	3.16 · 10 ⁻⁴	—	—
138	" "	Отпад этого года	—	—	1.68 · 10 ⁻⁴	—	8.1 · 10 ⁻⁵
144	Первушинский завод, Московская область	I горизонт подстилки	50.43	3.0 · 10 ⁻²	3.33 · 10 ⁻⁴	—	6.9 · 10 ⁻⁵
145	" "	II горизонт подстилки	47.86	2.2 · 10 ⁻²	4.88 · 10 ⁻⁴	—	2.20 · 10 ⁻⁴
146	" "	Верхний минерал, горизонт почвы	27.51	1.2 · 10 ⁻²	3.25 · 10 ⁻⁴	—	1.76 · 10 ⁻⁴
147	" "	Мало разложившийся отпад	9.54	2.2 · 10 ⁻²	2.40 · 10 ⁻⁴	—	—
154	Дер. Марьино, Московская область	Лесная подстилка	47.81	1.6 · 10 ⁻²	3.05 · 10 ⁻⁴	—	—
155	" "	Верхний минерал, горизонт почвы	38.48	1.3 · 10 ⁻²	3.34 · 10 ⁻⁴	—	—
156	" "	Верхний минерал, горизонт почвы	11.77	—	—	—	—

Таблица 8

Содержание галоидов в органическом веществе почвенной подстилки и лесного опада (абсолютно сухое вещество), в %

№ образцов	Cl	Br	I	№ образцов	Cl	Br	I
135	$5.5 \cdot 10^{-2}$	$2.90 \cdot 10^{-4}$	—	154	$2.7 \cdot 10^{-2}$	$2.91 \cdot 10^{-4}$	—
133	$4.1 \cdot 10^{-2}$	$1.16 \cdot 10^{-3}$	—	155	$2.4 \cdot 10^{-2}$	$4.60 \cdot 10^{-4}$	—
137	$19.7 \cdot 10^{-2}$	$3.46 \cdot 10^{-3}$	—	156	$6.4 \cdot 10^{-2}$	$1.64 \cdot 10^{-3}$	—
164	$1.9 \cdot 10^{-2}$	$3.95 \cdot 10^{-4}$	$3.11 \cdot 10^{-4}$	144	$3.5 \cdot 10^{-2}$	$1.93 \cdot 10^{-4}$	$< 1 \cdot 10^{-5}$
165	$2.1 \cdot 10^{-2}$	$5.93 \cdot 10^{-4}$	$5.93 \cdot 10^{-4}$	145	$2.7 \cdot 10^{-2}$	$4.04 \cdot 10^{-4}$	$8.4 \cdot 10^{-5}$
166	$4.2 \cdot 10^{-2}$	$7.55 \cdot 10^{-4}$	$7.55 \cdot 10^{-4}$	146	$5.7 \cdot 10^{-3}$	$1.03 \cdot 10^{-3}$	$4.65 \cdot 10^{-4}$
				147	$7.3 \cdot 10^{-2}$	$7.98 \cdot 10^{-3}$	$1.07 \cdot 10^{-3}$

на их абсолютно сухое (высушенное при 103—105°) органическое вещество. Количество последнего было получено посредством умножения цифр для органического углерода на коэффициент 1.724 (S. Waksman a. I. Hutchings [22] указывают пересчетные коэффициенты, которыми следует пользоваться в отдельных случаях). Ввиду некоторой условности в выборе коэффициента пересчета для каждого данного образца мы предпочли, однако, пользоваться во всех случаях величиной 1.724, тем более, что небольшое различие в коэффициентах не имеет для нашей цели большого значения. На основании этих данных мы можем вывести следующие заключения: 1) бром и иод накапливаются в органическом веществе почв по мере формирования последнего из растительного опада; 2) накопление иода идет более быстрыми темпами, чем накопления брома, причем относительная концентрация первого из них (по отношению к опаду) значительно превышает ту же величину для брома; 3) содержание хлора почти во всех образцах подстилки ниже, чем содержание его в опаде; органическое вещество почв, напротив, содержит его в несколько большей концентрации, чем опад и подстилка.

Таким образом, процесс накопления галоидов в органических остатках является в той или иной мере общим для каждого из них: он едва лишь выражен для хлора, который на определенной стадии даже вымывается из верхнего горизонта почвы, резко выражен для брома, который накапливается в почвах всегда, и в особенности характерен для иода, дающего здесь обычно высокую концентрацию. Некоторую относящуюся к иоду литературу см. в нашей предыдущей работе [2].

Мы должны теперь постараться выяснить возможные источники хлора и брома в лесных почвах (иод мы оставим пока в стороне ввиду недостатка данных). Для этого произведем подсчеты общего запаса обоих галоидов в опаде и в подстилке. Некоторые необходимые для этого данные приведены в табл. 9.

Нетрудно видеть, что избытки содержания хлора и брома в подстилках, сверх того, что в них вносит равная по содержанию органического вещества масса опада, будут равны:

	№ 135	№ 165	№ 145 и 146	№ 155
Cl в кг/га	— 5.0	0.5	0.7	—0.4
Br , г/га	309	81	50.2	24.4

Таблица 9

Количество хлора и брома, связанного с лесным отпадом и подстилкой

№ образцов	Материал	Количество	Количество органического вещества	Связанный Cl	Связанный Br, в г/га
135	Отпад смешанного хвойного леса	25 300	20 500	11.3	59.5
136	Лесная подстилка	44 000	35 500	14.6	412
164	Отпад смешанного хвойного леса	19 200	15 800	3.0	49.1
165	Лесная подстилка	37 600	28 800	6.0	171
144	Отпад смешанного лиственного леса	2 070	1 800	0.63	3.5
145 } 146 }	Лесная подстилка	15 360	10 200	4.2	70.0
154	Отпад смешанного лиственного леса	14 500	12 000	3.2	35.6
155	Лесная подстилка	21 800	14 500	3.5	66.7

Знак — обозначает, что соответствующее количество хлора вымывается в процессе образования подстилки. В одной из наших предыдущих работ [2] мы уже сообщали среднее содержание брома в атмосферных осадках, которое было получено нами в среднем из 10 анализов снегов, собранных в Большеве под Москвой. Позднее, в течение 1938—1940 гг., эта работа была продолжена, в результате чего были получены уточненные средние величины для содержания хлора и брома в атмосферных (дождь и снег) осадках. Эти результаты будут нами сообщены полностью в другой статье, здесь же приведем лишь средние концентрации обоих галоидов в виде дождя и снега. В среднем из 58 определений было получено: Cl— $9.14 \cdot 10^{-5}\%$ и Br— $4.48 \cdot 10^{-7}\%$. Цифра по бромю практически совпадает с тем, что нами сообщалось ранее. При среднегодовом количестве осадков в Москве, равном 536 мм [18], это составит ежегодный привнос хлора с атмосферными водами в 4.90 кг/га, а привнос брома—в 24.0 г/га. Недостающее в подстилке количество хлора могло бы быть покрыто осадками максимум в 1 год, недостающее количество брома—максимум в 13 лет, считая, что весь хлор и бром осадков полностью задерживаются в подстилках.

Выше было уже указано, что при сборе материалов мы не преследовали задачи получения образцов отпада, характерных для данного леса. Количество как отпада, так и подстилки, найденное нами, является поэтому не более как верхним пределом возможных количеств вещества, накопившегося при особенно благоприятных условиях. Именно поэтому были получены более высокие цифры для массы отпада и подстилки, чем это находят обычно. Так, по данным Е. Ненгу [19] и Е. Еберггауер [20], среднее количество лесной подстилки в сосновом лесу обычно близко к 18 000 кг/га, а для лиственного—к 10 000 кг/га. Избытки брома в подстилках для „среднего“ леса должны быть поэтому более или менее понижены: они, вероятно, не превышают 100—150 г/га Br для почв изученного типа и могут быть покрыты осадками, если в них видеть источник брома почвы за период 5—6 лет или даже за меньший срок.

Все сообщенные данные не дают нам, таким образом, возможности однозначно решить вопрос о вероятном источнике брома почвы. Несомненно, что концентрация брома подстилкой не настолько велика,

чтобы нельзя было объяснить ее частичным разложением органического вещества отпада, но, с другой стороны, атмосферные осадки могут доставить необходимое количество брома в столь короткий срок, что мы не вправе игнорировать и эту возможность.

Желая подойти экспериментально к разрешению некоторых из поставленных выше вопросов, мы поставили в лаборатории ряд опытов с целью выяснить следующее: 1) идет ли в лабораторных условиях поглощение брома, введенного в виде KBr , веществом торфа и лесной подстилки; 2) если этот процесс идет, каков ход его во времени и каковы его особенности. С этой целью мы брали небольшие навески (5 г) воздушно-сухого измельченного вещества подстилки, отпада или торфа, заливали их в склянках 750 мл воды, содержащей отмеренное количество раствора KBr , а затем более или менее продолжительно встряхивали склянку. По окончании опыта раствор фильтровался, и полученный фильтрат подвергался анализу на бром. Адсорбционные опыты, выясняющие поглощающую способность почв по отношению к иоду в различных формах, еще раньше ставились К. Schager и Schwalbold. В отличие от этой работы мы, во-первых, избрали ту форму брома, в которой он с наибольшей вероятностью попадет в почву,—именно KBr и, во-вторых, остановились преимущественно на концентрациях раствора, близких к тем, которые обычны для вод осадков, т. е. 0—10 γ/l .

При проведении работы было замечено, что результаты параллельных определений часто значительно расходятся между собой. Большая часть сообщаемых ниже цифр является поэтому средним из двух или более опытов.

В результате произведенной работы мы могли, прежде всего, установить, что все без исключения исследованные образцы поглощали большее или меньшее количество брома. Было также доказано, что процесс поглощения брома длится часами, после чего только достигается некоторый предел поглощения, различный для отдельных образцов и концентраций. Соответствующие данные для образца 165 сведены в табл. 10, а также графически представлены на рис. 1.

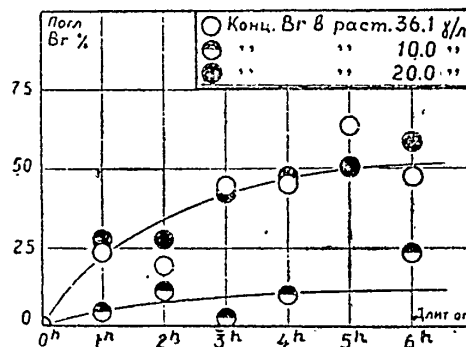


Рис. 1.

Таблица 10

Поглощение брома (в виде KBr) образцом 165 (в зависимости от длительности)

Длительность опыта, в часах	Поглощено $B\gamma'$, в % от взятого при концентрациях		
	10.0 γ/l	36.1 γ/l	20.0 γ/l
1.0	4.4	27.6	23.5
2.0	11.0	27.5	19.5
3.0	2.7	42.3	44.7
4.0	10.0	47.7	45.3
5.0	29.0	50.7	63.3
6.0	23.7	58.4	47.5

Дальнейшие опыты заключались в определении предельных количеств Br' , поглощенных навеской исследуемого образца из раствора KBr различной концентрации. Равновесное состояние достигалось так же, как и раньше, — посредством встряхивания раствора с навеской в течение 8 часов. Полученные данные представлены в табл. 11 и графически на рис. 2 и 3. В обоих случаях цифры показывают количество Br' в γ/l , поглощенное взятой навеской вещества. Знак — обозначает выделение в раствор указанного количества Br' сверх

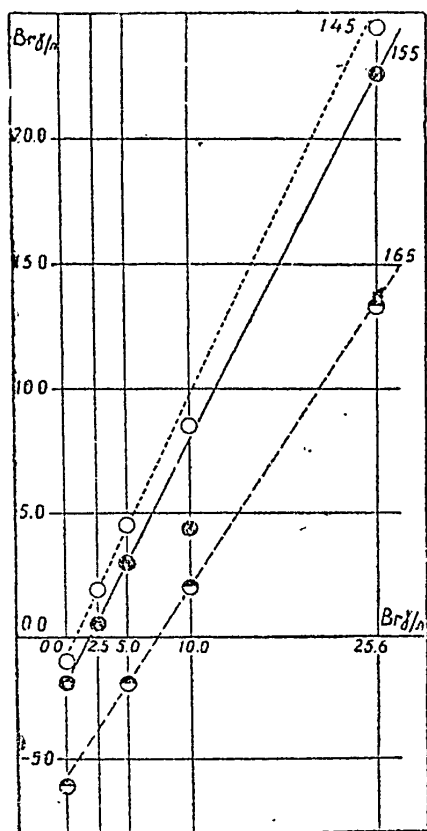


Рис. 2.

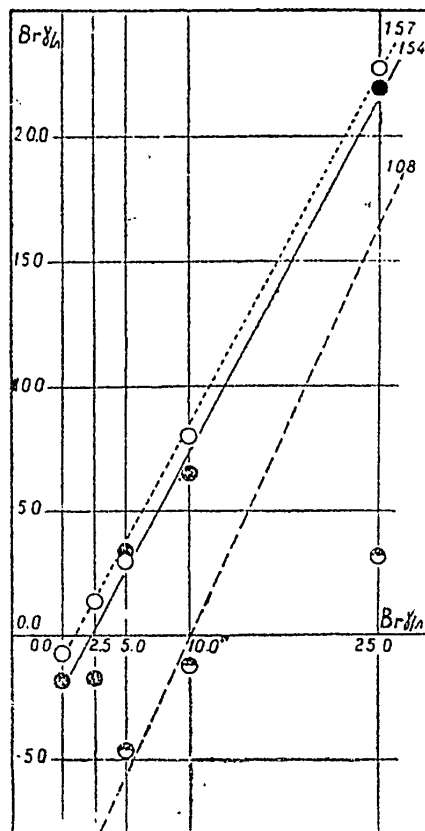


Рис. 3.

взятого для опыта (в пересчете на литр). В этой таблице мы приводим также некоторые данные по абсолютному количеству брома, содержащегося в изученных нами образцах, и другие расчеты.

Как видно из приведенных данных, при обработке образца раствором, не содержащим брома или содержащим последний в малых концентрациях, образец отдает в раствор часть находящегося в нем галоида, приблизительно равную в процентном отношении всему содержанию брома в исследованном материале (см. данные предпоследнего столбца табл. 11). Процесс поглощения брома является, таким образом, сложным, состоящим, с одной стороны, из поглощающего и, с другой стороны, из выделяющего его в раствор. В некоторых случаях выделение его идет, повидимому, быстрее поглощения, вследствие чего требуется значительный промежуток времени для достижения окончательного равновесия, и в природе, в зависимости от условий, преобладает тот или иной процесс. В пределах малых концентраций — от 0.0 до 25.0 γ/l — зависимость между количеством введенного и поглощенного брома во всех случаях, кроме одного (образец

Таблица 11

Количество брома, поглощенное отпадом, подстилкой и торфом из растворов различной концентрации.

№ образцов	Введено Br, в г/л									Br в навеске, в г	Br, отданный навеской в раствор, в %	Равновесная концентрация Br, в г/л
	0.0	2.5	5.0	10.0	20.0	25.0	50.0	100.0	200.0			
165	- 6.0	—	-1.9	2.0	8.3	13.2	19.2	41.8	111.5	34.1	11.7	7.60
145	- 1.0	1.9	4.5	8.5	—	24.5	—	—	—	15.5	6.5	0.90
157	- 0.7	1.4	3.0	8.0	—	22.7	—	—	—	22.3	2.4	1.07
154	- 1.8	- 1.7	3.4	6.5	—	21.9	—	—	—	11.0	16.4	2.00
155	- 1.9	0.5	3.0	4.4	—	22.6	—	—	—	14.1	10.0	2.00
168	-11.8	-10.6	4.6	-1.2	—	3.2	—	—	—	14.3	8.3	10.5

108), можно было выразить с достаточной точностью прямой с общим уравнением вида $y=kx+b$. Здесь y —количество выделившегося в раствор бром-иона в г/л, x —начальная концентрация бром-иона в растворе в тех же единицах, k и b —коэффициенты, различные для каждого образца.

Выводы

В настоящей работе мы излагали данные по содержанию галоидов в торфах, почвах, иловых водах и в водах водоемов, связанных с торфяниками, а также результаты опытов по поглощению Br растительным отпадом и лесной подстилкой из растворов с малой концентрацией KBr. Работа была предпринята с целью изучения особенностей геохимии галоидов—хлора, брома и иода—в районах, характеризующихся скоплениями масс органического вещества, торфа в первую очередь.

В итоге проведенных исследований было установлено, что торфы не оказывают заметного влияния на содержание брома в воде связанных с торфяниками водоемов—рек и озер,—так как порядок содержания брома в воде последних таков же, как и в реках и озерах, не содержащих повышенного количества гумусовых веществ. Случаи повышенной концентрации брома связываются обычно с реками повышенного солевого питания (Кама, Дон).

Определения содержания галоидов в иловых водах пресноводных водоемов показали, что почти во всех случаях они содержали большее количество галоидов, чем поверхностные воды тех же водоемов: для хлора, в среднем, в 1.8 раза, для брома—в 2.5 раза, для иода—в 4.9 раза. Абсолютное количество брома, переходящего из ила в иловую воду, составляет, однако, незначительный (не больше 2.7) процент от общего содержания брома в иле.

Более подробное изучение содержания брома и хлора (а отчасти и иода) в торфах показали, что содержание первого из них в новообразующихся торфах повышается с глубиной, в то время как более глубокие горизонты хорошо разложившейся залежи торфа имеют некоторую тенденцию к потере части брома. Содержание хлора в торфах обоих типов не показывает какой-либо определенной зависимости с глубиной. Отношение Cl:Br в торфах сильно отличается от этой величины для земной коры (условно принято Cl:Br=243) и лежит в пределах от 7.8 до 88. Относительное накопление брома в торфах, повидимому, связано, главным образом, с высоким содержанием брома в растениях-торфообразователях и отчасти с поглощением брома из

вод, промывающих залежь. Отдельные опыты свидетельствуют о том, что некоторые водные растения (*Cladophora Sauteri* Kütz.) содержат большую часть находящегося в них брома в прочной, возможно химической, связи.

С целью более подробного изучения накопления брома и пода в органических остатках были предприняты определения галондов в растительном отпаде хвойного и лиственного леса, а также в лесной подстилке. Было установлено, что по мере разрушения вещества отпада содержание брома и пода в остатках повышается — в отдельных случаях до величины порядка $10^{-3}\%$ для брома $10^{-4}\%$ для пода, в то время как для хлора повышение, когда оно вообще имеется, незначительно. Относительное накопление брома и пода по сравнению с хлором в почвах несколько меньше, чем в торфах, однако и здесь отношение Cl:Br лежит в пределах 21—189 и сильно отличается от той же величины для земной коры. Лесные подстилки во всех случаях содержат большее количество брома и пода, чем в них могла бы внести равная масса растительного отпада; этот избыток брома в среднем составлял около 100 г/га брома и колебался для изученных образцов в пределах от 24.4 до 309 г/га. Хлор в ряде случаев вымывается из подстилки в процессе ее образования. Учитывая, что среднее содержание брома в атмосферных осадках (под Москвой) равно около $5 \cdot 10^{-7}\%$, мы найдем, что указанный избыток брома может быть покрыт ими за период в несколько лет, полагая, что весь содержащийся в осадках бром поглощается почвой.

Изучение явления поглощения Вг-иона веществом подстилки и отпада привело к заключению, что для каждого образца можно определить равновесную концентрацию KBr, при которой бром не поглощается образцом, но и не отдается им в раствор. Как было установлено, эта концентрация во всех случаях была того же порядка, как и содержание брома в водах, промывающих в природных условиях почвы и торфа. Она колебалась в отдельных случаях в пределах от 1.07 до $7.60 \cdot 10^{-7}\%$ Вг. Основной вывод из этих данных тот, что воды атмосферных осадков не являются основным источником брома в почвах и торфах, — главная роль принадлежит, по-видимому, самим растениям, накапливающим бром еще при жизни и далее, вместе с отпадом, переносящим его в лесную подстилку. Таково же происхождение и брома торфов.

Для нашей цели наибольший интерес представляет нахождение такой концентрации брома в растворе, при которой бром, при установившемся равновесном состоянии, не отдается, но и не поглощается образцом. Эта концентрация, которая может быть названа равновесной, легко определяется графически по чертежу или же посредством простого расчета. Для изученных образцов она приведена в последнем столбце табл. 11.

Определение равновесной концентрации Вг' по графику производится нахождением координаты пересечения прямой с абсциссой. Те же данные можно получить, найдя частное значение x при значении y равном 0. Уравнения прямых, соответствующие отдельным образцам, имеют следующий вид:

Образец № 165	$y = 0.757$	$x = 5.75$
" 145	$y = 1.04$	$x = 0.80$
" 157	$y = 0.934$	$x = 1.00$
" 154	$y = 0.948$	$x = 1.90$
" 155	$y = 1.05$	$x = 2.1$
" 108	$y = 1.13$	$x = 10.0$

Важно отметить, что полученные таким образом равновесные концентрации брома близки к содержанию последнего в водах атмо-

сферных осадков, являющихся тем естественным раствором бромидов, которым промываются в природных условиях почвы.

Нам хотелось бы в заключение резюмировать сообщенные в двух предыдущих разделах данные и сделать некоторые общие выводы из этого материала.

В настоящей работе мы впервые подошли к совместному изучению ряда галоидов—хлора, брома и отчасти иода—в одних и тех же объектах. Мы полагаем, что такой подход, который может быть назван сравнительно геохимическим, может дать много ценного при изучении каждого из них в отдельности. Здесь мы хотели бы остановиться только на одной черте, характеризующей хлор, бром и иод: мы имеем в виду отношения этих элементов к естественным адсорбентам—к коллоидной и органической фракциям почв и других скопленных органического вещества в биосфере, прежде всего в торфах. Не пытаясь здесь окончательно разрешить вопрос о характере связи галоидов в почвах и торфах, для чего, как видно из предыдущего, мы не располагаем еще достаточным количеством данных, мы отметим только, что эти связи особенно прочны для иода, относительно слабее для брома и практически отсутствуют для хлора. Этот последний, являясь элементом легко вымываемым отовсюду, куда он вносится со стороны, накапливается поэтому, главным образом, в бессточных областях, откуда он не может быть вынесен водными потоками. Приведенные выше данные дают характерные для него концентрации в объектах, где содержание хлора, казалось бы, должно быть особенно велико, но где на деле его содержание того же порядка или даже ниже обычных для горных пород. Почвы и торфы изученных нами типов обеднены, таким образом, хлором, вымытым из них, несмотря на постоянный принос хлора атмосферными осадками.

Хлор может быть рассматриваем ввиду его свойств как некоторый образец не поглощаемого почвами и торфами элемента. Сравнение его концентрации в каком-либо объекте с соответствующей концентрацией брома или иода дает нам поэтому меру накопления каждого из этих элементов, которая будет характеризоваться отношением $Cl:Br$ или $Cl:I$ в данном объекте. Конечно, не всегда эти отношения будут изменяться за счет одного только накопления брома или иода: дополнительный привнос из того или другого источника, относительно обедненного хлором, также может вызвать нарушение обычных в других случаях отношений. Быть может, именно так обстоит дело с морем, где отношение $Cl:Br$ немного, но заметно отличается от отношения $Cl:Br$ в массивных кристаллических породах [21]. Однако, там, где дополнительный привнос брома или иода отсутствует, соответствующее отношение определяется именно накоплением элемента, вне зависимости от вызвавшей его причины. Источником всех трех галоидов в поверхностных горизонтах почв исследованного нами типа, помимо ежегодно образующегося растительного опада, являются воды атмосферных осадков, а для иода, возможно, также и воздух. Согласно данным, на которые мы уже ссылались, среднее отношение $Cl:Br$ в этих водах равно 246, т. е. практически равно отношению (см. ниже), принятому нами для земной коры. Атмосферные воды не обогащены, следовательно, ни одним из галоидов и вносят их в почвы в тех же пропорциях, в каких они содержатся в земной коре.

При оценке степени накопления в почвах брома и иода мы встречаемся с затруднением в выборе нормальных для земной коры ве-

личии отношений, которые далеко еще нельзя считать для галоидов установленными. В среднем для земной коры они должны лежать между величинами для кристаллических пород, с одной стороны, и морем, — с другой, составляющих вместе более 95% всей ее массы, и приближаться к отношению в первых, так как одни только кристаллические породы составляют почти 90% массы земной коры. К сожалению, как раз горные породы особенно плохо изучены с точки зрения содержания в них брома. На основании немногих и пока единственных определений мы нашли недавно [21] отношение Cl:Br в кристаллических породах равным 243. Отношение Cl:J в них же можно принять в первом приближении равным

$$\text{Cl:J} = 4.8 \cdot 10^{-2} : 3.10^{-5} = 1600.$$

Близкая величина, значительно более точно определенная, характеризует море, где Cl:Br = 293. В отличие от горных пород для моря имеем Cl:J = 400 000. В дальнейшем мы используем отношения для пород, составляющих основную массу земной коры, и достаточно точные для того, чтобы дать порядок явлений.

Вычисляя отношения Cl:Br в исследованных нами почвах, мы получим наибольшие величины для горизонта отпада, где в отдельных случаях они поднимаются до 189. По мере перехода к подстилкам и минеральным горизонтам почв отношение Cl:Br постепенно понижается до наименьшей величины 21 (образец 166); мы здесь не учитываем образцы 157—160, так как органическое вещество в них в значительной мере торфяного происхождения. В среднем для каждого из горизонтов четырех изученных профилей получим отпад — Cl:Br = 127, подстилка — Cl:Br = 46, минеральный горизонт почвы — Cl:Br = 38. То же явление концентрации брома еще более резко выражено для торфов, где в среднем из приведенных в табл. 5 величин (исключая образцы 106 и 151) получим Cl:Br = 26 при максимальной величине 88 и минимальной 8.4. Таким образом, максимальное относительное накопление брома (т. е. 243 Br:Cl) достигает в почвах величины 11.5, а в торфах — 39. Эти цифры не являются, вероятно, предельными для нашего материала, так как у хлора некоторая, хотя и очень слабая, тенденция к накоплению иногда нами наблюдалась (см. выше).

Величины такого же порядка можно получить при обработке немногих наших данных по иоду. Относительное накопление последнего оказывается при этом постоянно выше, чем для брома в тех же образцах. Наибольшие значения накопления одного порядка для почв и торфов: они равны 43—44.

Количество брома, которое может быть поглощено почвой или торфом, определяется, как это следует из наших опытов, концентрацией брома в растворе и условиями, при которых ведется обработка. Важнейший для нас вывод, о котором мы уже упоминали, заключается в том, что равновесные концентрации брома в растворе близки к концентрации его в природных, промывающих почвы и торфы водах. Это обстоятельство значительно удлиняет срок, необходимый для насыщения почвы галоидом, а в ряде случаев, вероятно, даже делает ее индифферентной по отношению к бромом атмосферных осадков. Нужно также отметить, что равновесная концентрация брома практически одинакова для образцов подстилки и отпада и значительно повышена для торфа, что, несомненно, стоит в связи с большей концентрацией брома в промывающих последних водах по сравнению с водами дождя и снега. Соответствующие данные приведены в табл. 11.

Оценивая с геохимической точки зрения результаты адсорбционных опытов, мы приходим к заключению, что наибольшее значение в качестве источника брома почв должен все же иметь сам исходный растительный материал, содержащий в себе достаточно брома для того, чтобы покрыть количество его, содержащееся в разложившемся торфе или в лесной подстилке. Повышение концентрации брома является в таком случае следствием частичного распада составляющих новообразующийся торф или лесной отпад растительных остатков и лишь отчасти результатом адсорбционных явлений. На механизме этого процесса накопления, как он нам представляется, мы уже останавливались как в этой, так и в предыдущих наших работах. Здесь мы добавим только, что процесс насыщения бромом (повидимому, и иодом) протекает почти до предела уже в первых стадиях торфообразования, о чем можно заключить по высокому, характерному для хорошо разложившихся торфов содержанию брома в молодых торфах.

Главной особенностью лесистых и в особенности торфоносных районов является, таким образом, скопление значительных количеств брома и иода, прочно связанных в растительных остатках, не переходящих или переходящих только в незначительной степени в водные растворы. Если в каком-либо районе процессы торфообразования продолжают в данный момент, если в нем идет процесс формирования лесной подстилки, то здесь будут задерживаться дополнительные количества обоих галоидов, вносимые извне атмосферными осадками (иод и бром) или воздухом (иод). Как следствие—неизбежное понижение содержания обоих галоидов в грунтовых водах и верховодках, просачивающихся в какой-то момент своей истории через почвы, откуда они поглощаются растительностью и переходят позднее в подстилку или торф. Обеднение иодом грунтовых вод лесистых и торфоносных районов хорошо известно хотя бы по примеру Марийской АССР. Для брома соответствующих данных, однако, почти вовсе нет, и получение их является нашей ближайшей задачей.

В заключение мы считаем приятным долгом выразить свою искреннюю признательность акад. В. И. Вернадскому и проф. А. П. Виноградову, ценные советы и указания которых помогли нам провести эту работу.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тюремнов С. Торфяные месторождения. М.—Л., 1940.
- 2 и 3. Селиванов Л. С., Тр. Биогеохимической лаборатории, 5, 113 и 123, 1939.
4. Damiens A., Chem. Weekblad., 35, 23, 1938.
5. Waschmann E. a. Portini F., Bol. od bras, sanit. nation (Buenos Aires), 3, 396, 1939.
6. Селиванов Л. и Воловикова Е., Зап. Большевской биол. станции, 11, 57, 1939.
7. Виноградов А. П., Тр. Биогеохимической лаборатории, 5, 19, 1939.
8. Бруевич С. В., Певзник Р., Понизовская В. и Сибиряков М., Гидрохим. матер., 11, 131, 1939; ДАН СССР, XXI, 286, 1938.
9. Бруевич С. В. и Виноградова Е., ДАН СССР, XXVII, 575, 1940.
10. Репа А. Г., Вестн. ДВ филиала АН СССР, № 18, 160, 1936.
11. Vandt H., Gesundheits-Ingenieur, 56, 150, 1933.
12. Chatin A., Journ. f. prakt. Chem., 50, 273, 1850.
13. Straub J., Gilbert's Ann. d. Phys., 66, 249, 1820.
14. Sauer H., Der Balneolog., 3, 180, 1936.
15. Драгоморова М. А., Тр. Биогеохимической лаборатории, т. VII, стр. 5, 1944.
16. Милославский В. и Лось Л., Тр. Экспедиции по изучению эндемии зоба в Марийской обл., ч. 2, стр. 106, 1931; там же, вып. 1, 107, 1929.
17. Селиванов Л., Тр. Биогеохимической лаборатории, 5, 145, 1939.
18. Власов В. (под ред.), Материалы по климатологии Московской губернии, 1914.
19. Henry E. Les sols forestiers. Paris—Nancy, 1908.
20. Ebermayer E. Die gesamte Lehre der Waldstreu. Berlin, 1876.
21. Селиванов Л., ДАН СССР, XXVIII 820, 1940.
22. Waksman S. a. Hutchings I, Soil Sci., 40, 347, 1935.

ТРУДЫ БИОГЕОХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ АКАДЕМИИ НАУК СССР, VII
 TRAVAUX DU LABORATOIRE BIOGÉOCHIMIQUE DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE L'URSS, VII

В. В. ДАНИЛОВА

К ГЕОХИМИИ РАССЕЯННОГО ФТОРА

Метод определения малых количеств фтора. Ст. 1

Настоящая работа имеет целью дать сравнительную оценку методов определения малых количеств фтора и детально изложить принятый нами метод.

Известные в литературе методы [1] определения малых количеств фтора можно разделить на объемные и колориметрические.

Объемные методы

На основании исследований de Boer и позднее Casares R. and Casares, R. Thompson and Taylor, Armstrong M. D., Hosking W. M. and Ferris C. A., D. S. Reynold, Willard H. H. and Winter D. B. (J. M. Sanchis [2, 3, 4, 5, 6, 7, 8]) была использована реакция, заключающаяся во влиянии фтора на окраску (лака), образуемую цирконовыми, ториевыми, цериевыми и другими солями с различными красителями, в водных растворах—пурпурин, оксиантрахион, ализарин красный. На этом принципе основаны многочисленные объемные и колориметрические способы определения малых количеств фтора.

Из упомянутых выше методов определения фтора укажем на метод Willard H. H., Winter D., заключающийся в титровании азотнокислым торием с цирконализариновым индикатором. При наличии в анализируемом веществе различных солей, мешающих определению фтора, автор производил отгон фтора в виде H_2SiF_6 .

При пользовании данным методом определения фтора, встречается ряд затруднений: трудности определения конечной точки титрования из-за неясного перехода окраски титруемых растворов; титрование ведется в сильно разбавленных растворах и малых объемах (5 мл) при строго определенном pH [3,5], что не всегда удается сохранить.

J. M. Kolthoff and Stansbey [9] после дистилляции фтора титровали его азотнокислым торием с цирконпурпуриновым индикатором.

Точность метода ± 0.02 мг. Титрование необходимо проводить в течение 1—2 минут, так как окраска индикатора быстро меняется.

Колориметрические методы

Колориметрический метод J. M. Sanchis определения малых количеств фтора с цирконализариновым индикатором имеет наибольшее преимущество перед способами вышеупомянутых авторов, благодаря наибольшей точности метода и наилучшей концентрации употребляемого им индикатора. Точность метода, полученная автором при работе с чистыми солями—растворов фторида, позволяет определять ± 0.01 мг фтора в 100 мл. Но при наличии солей, мешающих колориметрии, применить этот метод не представлялось возможным.

Метод С. Steiger [10], основанный на образовании при взаимодействии солей титана с фторидами стойкого в кислой среде комплексного соединения Me_2TiF_6 . В кислой среде соли титана окрашиваются перекисью водорода в интенсивно желтый цвет. Под влиянием фторидов окраска исчезает. Это дает возможность по изменению желтой окраски определять фтор. М. G. Foster [11] в 1933 г. опубликовала колориметрический метод определения фтора, заключающийся во взаимодействии хлорного железа, роданистого аммония и фтора с образованием характерной окраски роданистого железа и неокрашенного комплекса FeF_3 . Для определения фтора М. G. Foster пользуется кривой, на которой нанесены определенные количества фтора. Недостатком метода является неустойчивость стандартного раствора железа, а также и то, что при колориметрировании растворов трудно различить небольшую разницу в оттенках окраски, так как окраска быстро меняется. По методу М. G. Foster при определении фтора не всегда получаются повторно одинаковые результаты. Метод позволяет определять от 0.2 до 0.02 мг F в 100 мл.

Вышеизложенные объемные и колориметрические методы определения фтора не удовлетворяли нашим требованиям. Поэтому мы поставили вопрос о разработке метода определения малых количеств фтора со всеми детальными исследованиями дистилляции (или отделения) фтора от солей Si, Ca, Mn, Si и др., мешающих полному выделению фтора и влияющих на окраску индикаторов при колориметрировании. Эти исследования были поставлены в связи с необходимостью иметь точный метод при работе по геохимии рассеянного фтора.

Дистилляция

Мы сравнили преимущества различных конструкций стеклянных приборов для дистилляции фтора и остановились на приборе, изображенном на рис. 1, как наиболее простом и удобном. Прибор состоит из колбы А емкостью 150 мл, с тубусом для термометра и отводной трубки длиной 8 см, соединяющей колбу с холодильником В, ¹ длина которого 15 см. Колба закрыта притертой стеклянной пробкой, заканчивающейся вверху капельной воронкой, через которую вводится раствор, внизу — тонким капилляром, погруженным в жидкость. Дистиллят собирается в приемник К.

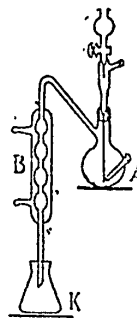


Рис. 1

Ход анализа

В колбу А вносится через воронку анализируемое вещество; воронку смывают несколькими миллилитрами воды, прибавляют 25 мл крепкой серной кислоты (уд. в. 1.84) и 60 мл воды. Смесь в приборе тщательно перемешивается слабым током воздуха, подаваемым водоструйным насосом, скорость которого не более 10—20 пузырьков в минуту. Медленно, в течение часа нагревая колбу, ведут отгон фтора. Жидкость начинает кипеть при температуре 110°, при этом фтор летит в виде фторида кремния. По мере уменьшения количества жидкости в колбе А температуру повышают до 135° (температурные колебания в пределе $\pm 3^\circ$ допустимы). По достижении

¹ Желательно трубку, соединяющую колбу с холодильником, изготовить в виде дефлегматора для предохранения от забрызгивания в приемник капель серной кислоты. Опыт показал, что потери фтора на стенках дефлегматора не происходит.

этой температуры отгон фтора прекращается. Получение первого отгона занимает не более часа. Собранный дистиллят равен 50—70 мл. Колбу охлаждают и снова прибавляют к оставшейся жидкости теплую дистиллированную воду по объему, равному количеству собранного дистиллята. Отгон фтора продолжается в новый приемник. Третий отгон получается так же, как первый и второй. Все три отгона фтора проводятся в течение 3—4 часов при общем объеме дистиллята около 150 мл.

Опыты (табл. 1) показали, что 3-кратной дестилляции фтора достаточно для извлечения его из анализируемого вещества.

Результаты отгона фтора следующие:

Таблица 1

Количество взятого фтора, в мг	Найдено фтора, в мг		
	в первом отгоне	во втором отгоне	в третьем отгоне
0.05	0.02	0.02	нет
0.07	0.04	0.02	"
0.10	0.06	0.03	"
0.12	0.09	0.02	"

Главная масса фтора обычно отгоняется в первые отгоны, и если в третьем (последнем) отгоне обнаруживается фтор, то это указывает, что в исследуемом образце имеются вещества, которые задерживают отгон фтора.

Таким образом, изучая условия дестилляции, мы установили влияние солей Si, Ca, Mn, Cl и др., мешающих полному выделению фтора из исследуемого вещества, а также влияющих на окраску индикатора при колориметрии.

1. Присутствие аморфной кремнекислоты в исследуемом материале обычно затрудняет количественное выделение фтора, образуя, возможно, нелетучее соединение SiOF_2 . Полного выделения фтора можно достигнуть, когда исследуемый материал—почва или порода—будет спекаться с 2-кратным количеством соды, а не 5-кратным, как это обычно употребляется при анализе силикатов. Полученный таким образом спек после обработки его водой не дает кремнекислоты, которая бы пептизировалась.

2. Для отделения фтора от хлор-иона солей, перегоняющего вместе с фтором и влияющего на окраску индикатора при колориметрии, оказалось возможным дестилляцию производить в присутствии сернокислого серебра, причем серебро вносится в зависимости от количества хлористых солей в исследуемом образце. Азотнокислое серебро не может быть употреблено, так как нитраты при определении фтора дают такую же ошибку, как хлориды.

3. Определению фтора мешает присутствие перекисных соединений марганца в породах и почвах. При дестилляции фтора с серной кислотой перекисные соединения марганца окисляют присутствующие в том или ином количестве хлориды, выделяя хлор, который отгоняется вместе с фтором в приемник и мешает колориметрическому определению фтора.

Для устранения этого недостатка мы прибавляли к исследуемому веществу в перегонную колбу сернокислую соль закиси железа до исчезновения розовой окраски, восстанавливая соли марганца до двухвалентного марганца.

Таким образом, устраняется влияние марганца на хлориды, а последние осаждаются в перегонной колбе сернокислым серебром.

4. При дистилляции фтора имеет большое значение кислота, с которой ведется дистилляция. При подборе кислоты для дистилляции мы испытали и сравнили серную кислоту, хлорную и фосфорную и нашли, что наилучшие результаты получаются с серной кислотой. Хорошо также идет дистилляция фтора из хлорной кислоты, но с последней приходится работать в исключительных случаях, когда исследуемый объект содержит много солей кальция.

При дистилляции фтора с фосфорной кислотой получаются неудовлетворительные результаты, увеличиваются время и объем дистиллята, а также часто получаются завышенные результаты при определении фтора.

Таблица 2

Название кислот	Количество взятого фтора, в мг	Общий объем дистилляции, в мл	Количество найденного фтора в мг	Расхождение, в мг
H ₂ SO ₄	0.05	150	0.05	0.00
	0.08		0.07	0.01
	0.10		0.09	0.01
HClO ₄	0.05	150	0.04	0.01
	0.08		0.09	0.01
	0.10		0.09	0.01
H ₃ PO ₄	0.05	200—250	0.07	0.02
	0.08		0.11	0.03
	0.10		0.15	0.05

Колориметрия

При колориметрии фтора мы пользовались цирконализариновым индикатором по прописи, предложенной J. M. Sanchis. Как мы уже отмечали, в основу большинства колориметрических методов определения фтор-иона положена, во-первых, способность последнего давать прочные, растворимые комплексы с различными металлами, в частности с цирконием, и, во-вторых, способность солей циркония образовывать ярко окрашенные растворы—лаки—с органическими красителями. Особенно большое распространение получило соединение ализарин-сульфоновокислого натрия с солями циркония. Этот лак разрушается F⁻, вследствие образования [ZrF₆]²⁻.

Окраска раствора индикатора меняется от прибавления ничтожных количеств фтора от розового до темнозеленого цвета. Нами установлено, что изменение окраски разбавленных растворов индикатора (ализарин-сульфоновокислого натрия и циркония) зависит прежде всего от температуры, при которой ведется колориметрия.

Так, при температуре выше 12° наблюдается такое же изменение окраски индикатора, как в присутствии солей фтора, что дает ошибочные результаты при колориметрировании. Для устранения этого недостатка необходимо перед колориметрированием растворы охлаждать до 10—12°. Охлажденные растворы сохраняют устойчивую окраску.

Для колориметрического определения фтора необходимо иметь следующие растворы:

- 1) стандартный раствор фтористого натрия;
- 2) раствор индикатора; смесь ализарин-сульфоновокислого натрия с азотнокислым цирконием (приготавливается по методу Sanchis'a);
- 3) соляная кислота трехнормальная;
- 4) серная кислота трехнормальная.

Приготовление исходного раствора фтористого натрия

Навеска химически чистой сухой соли (дважды перекристаллизованная, равная 2.21 г) растворяется в 1 л дважды перегнанной дистиллированной воды. Концентрация раствора: 1 мл содержит 1 мг фтора. Берется 1 мл этого раствора и доливается водой до 100 мл. Полученный таким образом раствор идет для приготовления стандартных растворов фтористого натрия. Стандартные растворы готовят в эрленмейеровских колбах, куда вводится вышеуказанный раствор фтористого натрия с содержанием фтора от 0 до 0.3 мг в каждую колбу (0; 0.01; 0.02 и т. д. до 0.3).

В колбы прибавляется из микробюретки 2 мл соляной кислоты трехнормальной, 2 мл серной кислоты трехнормальной и 2 мл индикатора. Последний необходимо прибавлять в холодный раствор, чтобы не выпал лак в осадок, мешающий колориметрии. Раствор доводят водой до 100 мл. Так же как стандартные растворы, готовят испытуемые образцы (отгоны). Приготовленные растворы помещают на песчаную баню, предварительно нагрев ее, доводят растворы до кипения и сейчас же снимают, так как продолжительное нагревание разрушает окраску индикатора. Нагревание продолжается не более 2—3 минут, после этого пробы оставляют в холодном месте не менее 4 часов. Охлажденные растворы доливают водой до 100 мл и колориметрируют в цилиндрах (высота 18—20 см, диаметр 2.5 см, с плоским шлифованным дном) путем сравнения испытуемых растворов с серией стандартных, содержащих фтор от 0.01 до 0.3 мг и отличающихся каждый от последующего на 0.01 мг. Фтор непосредственно определяется отдельно в каждой пробе отгона. Определение фтора по этому методу ведется с точностью ± 0.01 мг в 100 мл. Предел чувствительности метода 0.01 мг.

Точность и чувствительность разработанного нами метода проверялись на чистых солях фтора. Результаты представлены в табл. 3.

Таблица 3

Количество прибавленного фтора, в мг	Количество найденного фтора, в мг	Расхождение, в мг	Ошибка, в %
0.03	0.03	—	—
0.05	0.05	—	—
0.06	0.06	—	—
0.10	0.09	-0.01	-10.0
0.12	0.12	—	—
0.18	0.17	-0.01	-5.5
0.20	0.19	-0.01	-5.0
0.24	0.22	-0.02	-8.3
0.25	0.24	-0.01	-4.0
0.27	0.26	-0.01	-3.7
0.3	0.28	-0.02	-6.7

Вся работа по определению фтора проводилась на дважды перегнанной воде, так как обычная дистиллированная вода содержит следы фтора. Данный метод нами применялся при определении фтора в воде, в золе растений, почвах и других объектах, с которыми приходилось работать.

Определение фтора в воде

Для определения фтора в пресных водах достаточно одного литра воды, реакция которой должна быть щелочной, во избежание потерь фтора при выпаривании. Вода выпаривается досуха в фарфоровой чашке,¹ сухой остаток прокаливается для удаления органических веществ, присутствие которых мешает дальнейшему определению фтора, давая завышенные результаты.

Органическое вещество, присутствующее в воде, должно быть полностью удалено, в противном случае в дистилляционной колбе при его обугливание серной кислотой будет образовываться SO_2 и отгоняться в приемник вместе с фтором. Выделение фтора из сухого остатка воды осуществляется путем отгона его из кислых растворов с H_2SO_4 по вышеописанному методу.

Определение фтора в растениях

При определении фтора в растениях мы пользовались тем же методом, что и для воды, за исключением подготовки материала к анализу. Ссылаясь на опыты D. J. Dahle [12] и свои при определении фтора в золах организмов, мы установили, что для предотвращения потерь фтора при озолении органического вещества необходимо сжигание производить с CaO и озоление вести при температуре около 500° . Навеска в 20—30 г воздушно-сухого растения высушивается при 105° в термостате до постоянного веса, смачивается дистиллированной водой, сюда же прибавляется 1% CaO от веса сухого растения. Смесь тщательно перемешивается и оставляется на 12 часов. После этого проба подсушивается в термостате и подвергается осторожному обугливанию в фарфоровой чашке. Обуглившаяся масса дожигается в муфеле до полного сгорания органических веществ, о чем свидетельствует белый или слегка сероватый цвет золы. Сжигание в муфеле производится при температуре 500° . Предварительно нами было определено содержание фтора в 2 г окиси кальция, в которой в двух пробах было обнаружено в среднем 0.018 мг фтора, или 0.0009%. Поэтому находящийся фтор в добавляемом при озолении кальция всякий раз вычитывался из общей суммы фтора, найденного в образце. Таким образом, прибавление к растениям окиси кальция гарантирует от потери фтора при озолении образца. Для определения фтора в растениях берется навеска золы от 0.2 до 0.4 г, помещается в перегонную колбу, и фтор отгоняется. Дальнейшая операция определения фтора производится обычным путем.

Определение фтора в почвах и породах

Навеска почвы или породы в 2—3 г высушивается до постоянного веса при 105° , потом прокаливается в муфеле при 500° . Для определения фтора берется от 0.2 до 0.3 г прокаленной почвы, спекается в платиновом тигле с двукратным количеством смеси соды и поташа (см. метод), сплав выщелачивается водой, переносится в колбу для

¹ При выпаривании воды в фарфоровой чашке получается обычно на 0.01 мг фтора в 1 л больше, чем в платиновой чашке; такое количество фтора совершенно не имеет практического значения при количественном определении фтора в воде, поэтому вполне допустимо вести выпаривание воды в фарфоровой чашке.

отгона фтора, нейтрализуется серной кислотой и перегоняется. Дальнейшая операция ведется, как указано выше.

Таблица 4

Навеска поч- вы или породы	Найдено фтора (сплавление с N_2CO_3), в мг	Найдено фтора (без сплавления), в мг
0.2	0.05	0.03
0.3	0.06	0.04
0.3	0.05	0.02
0.2	0.04	0.02

Таблица 4 указывает на необходимость вести определение фтора в почвах после сплавления ее с Na_2CO_3 .

Выводы

1. Детально изучен метод определения малых количеств фтора, причем в основу разработанного нами метода был положен принцип дистилляции фтора из кислот, освобождающей фтор от различных солей, мешающих его определению.

2. Найдено, что определению фтора мешают различные соли—Si, Ca, Mn, Cl и др.—и предложены способы их устранения:

а) для устранения вредного влияния на дистилляцию коллоидного кремния применен способ спекания образцов почв или породы с двукратным количеством соды, что в дальнейшем не мешало выделению фтора и не увеличивало объема дистиллята;

б) при больших количествах солей кальция дистилляция фтора велась из хлорной кислоты;

в) при дистилляции фтора из исследуемого вещества может также выделяться свободный хлор, который влияет на окраску индикатора; для устранения этого необходимо дистилляцию вести в присутствии сернистого серебра;

г) присутствующие в исследуемом образце перекисные соединения марганца совместно с хлоридами удаляются прибавлением к образцу сернистой соли закиси железа до восстановления марганца; затем хлориды осаждаются в перегонной колбе сернистым серебром.

3. Предложена наиболее совершенная конструкция прибора для дистилляции фтора.

4. Показано влияние температуры на изменение окраски индикатора при колориметрии и указаны оптимальные температурные условия ($10-12^\circ$).

5. Даны условия подготовки материала для анализа на фтор в воде, организмах и почвах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Виноградов А. П., Данилова В. В., Селиванов Л. С., ДАН, XIV, 1937, стр. 361.
2. De-Boer J. H., Chem. Weekblad, 21, 404—405, 1924; Chem. Abstracts, 19, 793, 1925.
3. Thompson and Taylor H., J. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 5, 87—89, 1933.
4. Armstrong M. D., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 5, 300—302, 1933.
5. Hosking W. M. and Ferris C. A., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 28, 4384, 1936.
6. Reynolds D. S., Y., Assoc. of official Agr. Chem., 18, 110, 1935.
7. Willard H. M. and Winter C. R., Ind. Eng. Anal., 5—7—10, 1933.
8. Sanchis J. M., Ind. Eng. Chem. Anal., 6, 134, 1934.
9. Kolthoff I. M. and M. C. Stansbey, Ind. Eng. Chem. Anal., 12, 118—121, 1931.
10. C. Steiger, J. Am. Chem. Soc., 30, 219, 1908.
11. M. G. Foster, J. Am. Chem. Soc., 54, 4464—65, 1932.
12. D. J. Dahle, J. Assoc. of official Agr. Chem., v. 18, № 2, 194, 197, 1938.

ТР
ТРАжи
с мопр
опр
в 18стен
ств

тени

ни
занив бо
рабо

турн

рядк

соде

по с

1.7

фтор

варь

ими

9 · 1

такж

С

ряд

в на
новил
имуштаты
где у
3.68
на аб
растен
и в о
На
фтора
групп
ными
делити

6*

В. В. ДАНИЛОВА

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФТОРА В РАСТЕНИЯХ. Ст. 2

Систематических данных по содержанию фтора в растительных и животных организмах далеко недостаточно. Это, очевидно, связано было с методической трудностью определения малых количеств фтора.

В настоящее время уже имеется ряд достаточно точных методов определения фтора в самых разнообразных объектах. Из работ по определению фтора в растениях отметим работу Müller and Blake [1] в 1845 г., где впервые указано качественно нахождение фтора в растениях. Количественно определить фтор автору не удалось из-за отсутствия точного метода. Wilson [2] качественно определил фтор в растениях из Gramineae и Equisetaceae. Ost [3], исследуя растения, нашел в них около 0.1% фтора. В литературе имеется еще ряд указаний о нахождении фтора в растениях, но полученные результаты в большинстве случаев ошибочны. Позднее была проведена большая работа Gautier A. и Clausmann [4] по исследованию 64 образцов культурных растений, причем фтор найден во всех исследуемых образцах порядка $10^{-3}\%$. Gautier A. и Clausmann отмечают относительно высокое содержание фтора в листьях деревьев—от $3 \cdot 10^{-3}$ до $14 \cdot 10^{-3}\%$ —по сравнению с количеством фтора в древесине—от $0.36 \cdot 10^{-3}$ до $1.7 \cdot 10^{-3}\%$. Mayerhofer, Schneider and Wasitzky [5] также определили фтор в культурных растениях, в которых найденное количество фтора варьировало от $6 \cdot 10^{-5}$ до $4 \cdot 10^{-4}\%$ на живой вес. Исследованные ими листья чая содержали фтора $5.8 \cdot 10^{-3}\%$; в листьях томата— $9 \cdot 10^{-3}\%$. О содержании фтора в различных сортах чая указывает также Н. С. Lockwood [6], который нашел $6 \cdot 10^{-3}\%$ фтора.

С целью изучения распространения фтора в биосфере мы провели ряд определений фтора в водных и наземных растениях, а также в насекомых. При подборе материала для исследования мы остановились на наиболее распространенных организмах, собранных преимущественно в Московской и Киевской областях. Полученные результаты по содержанию фтора в растениях приведены в табл. 1 и 2, где указано среднее количество фтора для наземных растений, равное $3.68 \cdot 10^{-3}\%$ на абсолютно сухой вес и для пресноводных— $4.05 \cdot 10^{-3}\%$ на абсолютно сухой вес. Среднее содержание фтора в пресноводных растениях несколько выше, чем в наземных, что наблюдается также и в отношении других галоидов [7].

Нами также исследовались образцы чая, где найденное количество фтора равно $7 \cdot 10^{-3}\%$ на абсолютно сухой вес. Мы пока не нашли группы и отдельных видов растений, которые были бы относительно высокими концентраторами фтора. Помимо растений мы попытались определить фтор в насекомых, питающихся растениями, но в них количе-

ственно определить фтор не удалось, так как содержание его в насекомых, очевидно, меньше $n \cdot 10^{-5}/_0$ (табл. 1). Литературные данные

Таблица 1
Содержание фтора в наземных растениях (и насекомых)

В и д	Семейство	Фтор, в %, на абсолют-но-сухой вес	Фтор, в %, на живой вес	Место сбора
<i>Achillea millefolium</i> L.	Compositae	$5.2 \cdot 10^{-4}$	$1.04 \cdot 10^{-3}$	Болшево Москов-ской области
<i>Plantago media</i> L.	Plantagina- ceae	$2.4 \cdot 10^{-3}$	$0.42 \cdot 10^{-3}$	
<i>Plantago major</i> L.	" "	$2.7 \cdot 10^{-3}$	$0.60 \cdot 10^{-3}$	" "
<i>Datura Stramonium</i> L.	Solanaceae	$4.4 \cdot 10^{-3}$	$0.35 \cdot 10^{-3}$	Верхняя Сванетия
<i>Angelica silvestris</i> L.	Umbelliferae	Фтора меньше $n \cdot 10^{-5}$		Батумский бота- нический сад
<i>Origanum vulgare</i> L.	Labiatae			
<i>Trifolium pratense</i> .	Leguminosae			
<i>Zea mays</i>	Gramineae	Фтора меньше 10^{-5} ниже предела чувстви- тельности метода		} Марийская АССР Кожла-Сола, 1936
<i>Vicia cracca</i>	Leguminosae			
<i>Lupinus angustifolius</i>	" "			
<i>Phleum pratense</i> . .	" "			
<i>Medicago falcata</i> . .	" "			
<i>Laurus</i>	Lauraceae			} Ст. Красный Маяк Московской обла- сти
<i>Raphanus</i>	Cruciferae			Батумский ботани- ческий сад
<i>Prunus</i>	Rosaceae			
<i>Iris germanica</i> . . .	Iridaceae			Московская обл.
<i>Hyoscyamus niger</i> .	Solanaceae			Верхняя Сванетия

Насекомые: *Polyphylla fullo*, *Bothynoderes*, *Apis mellifera*, *Calliptamus*, *Dytiscus marginalis*.

Таблица 2
Содержание фтора в пресноводных растениях

В и д	Семейство	Фтор, в %, на абсолют-но-сухой вес	Фтор, в %, на живой вес	Место сбора
<i>Ceratophyllum de- mersum</i> L.	Ceratophyl- laceae	$4.3 \cdot 10^{-3}$	$0.27 \cdot 10^{-3}$	Болшево Москов- ской обл.
<i>Equisetum limosum</i> L.	Equisetaceae	$6.87 \cdot 10^{-3}$	$0.97 \cdot 10^{-3}$	
Сено болотное	Gramineae	$3.5 \cdot 10^{-3}$	$0.58 \cdot 10^{-3}$	Забайкальск р-и, р. Зола Левый берег р. Гандыбой Правый берег р. Саранчи
Смесь: <i>Calamagro- stis</i> и <i>Trisetum</i> . .		$3.07 \cdot 10^{-3}$	$0.68 \cdot 10^{-3}$	
Сено болотное		$1.57 \cdot 10^{-3}$	$0.50 \cdot 10^{-3}$	
<i>Elodea canadensis</i> Rich.	Hydrocha- ridaceae	$4.9 \cdot 10^{-3}$	$0.67 \cdot 10^{-3}$	} Староселье, 1936.
<i>Nuphar luteum</i>	Nymphaeaceae	10^{-5} фтора меньше пре- дела точности метода		
<i>Nymphaea alba</i> L. . .				
<i>Phragmites</i> comm. . .	Gramineae			
<i>Sagittaria sagittifolia</i>	Alismataceae	$3.5 \cdot 10^{-3}$	$0.29 \cdot 10^{-3}$	
<i>Stratiotes aloides</i> L. .	Hydrocha- ridaceae	$4.7 \cdot 10^{-3}$	$0.4 \cdot 10^{-3}$	

о содержании фтора в насекомых почти отсутствуют. Есть указания F. Aronsson [8] о нахождении следов фтора в *Apis mellifera*, но это не было подтверждено другими авторами.

По мнению Gautier A. и Clausmann P. фтор в растительных организмах всегда, как будто, сопровождает фосфор и варьирует в них пропорционально содержанию фосфора в ткани, тогда как в животных организмах содержание фтора не пропорционально содержанию фосфора. Исследованные нами растения не подтвердили корреляции фтора и фосфора. Так, не во всех исследованных нами образцах растений был найден фтор. Не было найдено фтора в *Nymphaea alba*; *Nuphar luteum* и др. (табл. 1 и 2), а также не найдено фтора в растениях, богатых фосфором, как *Zea mays*, *Vicia cracca*. Нахождение фтора в растительных и животных организмах свидетельствует, повидимому, об определенной роли фтора в жизнедеятельности организма и в особенности животных, в частности в скелете. Основным источником фтора в растениях являются почвы, из которых растения поглощают фтор и передают его животным; последние, кроме того, получают его из питьевой воды. При определении фтора в растительных и животных организмах мы пользовались методом, изложенным выше.

Выводы

1. Проведены анализы 28 образцов растений на содержание в них фтора.

2. В наземных растениях фтора найдено в среднем $3.38 \cdot 10^{-3}\%$; в пресноводных—в среднем $4.05 \cdot 10^{-3}\%$.

3. Среднее содержание фтора в пресноводных растениях несколько выше, чем в наземных.

Приношу благодарность академику В. И. Вернадскому и профессору А. П. Виноградову за руководство работой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Müller and Blake. Met. Prac. Chem. Soc. London, 2, 179, 1845.
2. Wilson G., Trans. Roy. Soc. Edi., 16, 145, 1844.
3. Ost U., Chem. Ltd., 20, 165, 1896.
4. Gautier A. and Clausmann, R. Acad. Sci., 162, 105, 1916.
5. Mayerhofer J., Schneider C. and Wasitzky. Bloch. J., 251, 70, 1932.
6. Lockwood H. C. The Analyst № 74, 162, 1937.
7. Селиванов Л. С., Тр. Биохимической лаборатории, т. V, 9, 1937.
8. Aronsson F., C. R., 152, 1183, 1911.

ТРУДЫ БИОГЕОХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ АКАДЕМИИ НАУК СССР, VII
TRAVAUX DU LABORATOIRE BIOGÉOCHIMIQUE DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE L'URSS, VII

Д. П. МАЛЮГА

К ОПРЕДЕЛЕНИЮ МЕДИ В ПОРОДАХ, ПОЧВАХ и ОРГАНИЗМАХ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Пытаясь применить полярографический метод при различного рода биогеохимических исследованиях, которыми занимается наша лаборатория, мы разработали соответствующий метод для определения меди в породах, почвах и организмах.

Работами Я. Гейровского [1] и его многочисленных учеников было установлено, что этот новый физико-химический метод, основанный на измерении так называемых токов выделения элементов на ртутном капельном катоде, обладает огромными преимуществами перед многими существующими аналитическими методами определения малых количеств меди, висмута, свинца, кадмия, никеля, кобальта, цинка и других элементов.

К сожалению, этот весьма интересный метод еще не всеми аналитиками в достаточной степени оценен и далеко не всеми аналитическими лабораториями применяется. Вот почему, несмотря на свое свыше чем десятилетнее существование, несмотря на огромную литературу по этому вопросу, полярографический метод все еще мало испытан на конкретном исследовательском материале, и имеется еще относительно малое количество данных, полученных с помощью полярографа.

Вопреки некоторым представлениям, полярографический метод, несмотря на свои преимущества перед другими методами, все же не является таким универсальным методом, при помощи которого можно анализировать непосредственно любые вещества, вне зависимости от их состава. Поэтому перед полярографическим определением необходимо произвести ряд подготовительных химических операций, как то: переведение вещества в раствор, разделение элементов по аналитическим группам (с точки зрения полярографического анализа) и др. Так, Suchy K. [2] рекомендует при полярографическом определении тяжелых металлов производить их разделение при помощи сероводорода. Hohn H. [3], Thanheiser G. и Maassen G. [4] производили отделение Fe, Mn, Al, Pb и других от меди, никеля, кобальта, кадмия и цинка при помощи аммиака в присутствии хлористого аммония и полярографически определяли содержание металлов в каждой из этих двух групп. Наконец, Heller K. [5], Резников А. [6], Stout P. [7] и др. стали применять для разделения металлов по полярографическим группам дитизон (дитиокарбазон), извлекая последовательно их комплексы хлороформом и другими органическими растворителями в присутствии или в отсутствии кислот.

Пытаясь произвести целый ряд определений меди в породах, почвах и организмах, в которых содержание меди иногда может быть крайне незначительным и притом при самом разнообразном сочетании с другими элементами, мы пришли к убеждению, что из всех существующих в настоящее время методов полярографического определения меди наиболее подходящим для нас был дитизоновый метод

Heller'a. Однако многократное извлечение дитизиновых комплексов металлов, необходимое в этом случае, делает этот метод слишком неприятным в практике. Кроме того, даже многократное извлечение хлороформом не дает гарантии полноты разделения металлов, что отмечается самыми авторами этого метода. Учитывая эти последние обстоятельства, мы попытались разработать более простой метод полярнографического определения малых количеств меди применительно к отмеченному выше исследовательскому материалу.

В основу своего метода мы положили отделение меди рубеановой кислотой от Fe, Mn, Ti, Al и других в слабоаммиачной среде в присутствии лимонной кислоты и дальнейшее полярнографирование меди при этих же условиях. Как мы увидим из дальнейшего описания, такой метод является довольно быстрым и позволяет определять медь при любом ее содержании в исследуемом материале.

Описание метода

1. Подготовка пробы. Подготовка пробы для полярнографического определения меди может производиться обычными, известными для этой цели в аналитической химии приемами. Тем не менее мы попытались внести некоторые дополнительные приемы, которые, как нам кажется, позволяют полностью отказаться от длительного сжигания органических веществ в кислотах, применяемого во избежание потерь меди при подготовке исследовательского материала к анализу. Для этой цели навеска сухого органического материала сжигается на слабом огне железной газовой горелки в специально обработанной фарфоровой чашке.¹ Образовавшаяся углистая зола обрабатывается 5% серной кислотой, подсушивается на горячей плитке и прокаливается в электрическом муфеле при температуре не выше 450—500°. Обработка золы серной кислотой перед окончательным прокаливанием устраняет всякую возможность потери меди во время этой операции, так как серная кислота замещает летучие карбонаты и галоидные соединения меди более устойчивыми сернокислыми соединениями, которые обладают той особенностью, что при сильном прокаливании разрушаются, давая нелетучие окислы меди, и тем самым позволяют избежать всякую потерю меди при работе с органическими веществами. Сжигание органических веществ при недостаточном доступе кислорода, как это показали Зелинский Н. Д. [8] и Bertrand G. [9], приводит к образованию летучего карбонильного соединения меди, следовательно, может привести к некоторой потере меди. Поэтому для устранения этой потери необходимо первоначальное озонирование производить в открытых чашках, при хорошем доступе кислорода и на слабом огне.

Зола, полученная после сжигания органического материала, растворяется в соляной кислоте с добавлением 1—2 мл HNO_3 для окисления Fe и Mn, и раствор после разбавления фильтруется обычным путем через бумажный беззольный фильтр. В случае анализа пород или почв навеска сухого материала весом около 1 г сплавляется с пятикратным количеством специально очищенного бисульфата калия.² Сплав растворяется небольшим количеством горячей воды, раствор выпаривается досуха, обрабатывается крепкой HCl , кислота удаляется

¹ Для этой цели берется сработанная фарфоровая чашка, с которой уже сошла глазурь, наполняется 20% HCl , накрывается сверху такой же чашкой и подогревается на водяной бане в течение нескольких часов.

² Нужно избегать щелочного сплава, так как он может привести к потере некоторой части меди.

сначала на водяной бане, затем в термостате при 130° , и сухой остаток растворяется небольшим количеством воды, подкисленной HCl . Раствор фильтруется для отделения SiO_2 и служит для дальнейшего отделения меди рубановой кислотой.

2. Осаждение меди рубановой кислотой. Рубановая кислота, которую мы использовали в своем методе, известна еще со времени знаменитых химиков середины XIX столетия—Либиха и Велера. С тех пор она исследовалась многими учеными с точки зрения выяснения ее строения, взаимодействия ее с другими веществами и т. п. В 1926 г. [P. Ray а. R. Ray, 10] рубановая кислота была применена как реактив для определения Cu , Ni и Co . Ими было установлено, что в отличие от других элементов осаждение меди рубановой кислотой происходит даже в кислой среде, а в присутствии ацетата натрия или при незначительном подщелачивании аммиаком реакция наступает моментально. Соединение меди с рубановой кислотой почти не растворимо в воде (менее 1:2 000 000) и позволяет выделять медь из чрезвычайно разбавленных растворов.

Перед осаждением меди в растворы, полученные после соответствующей подготовки пород, почв и организмов, прибавляется достаточное для удержания в растворе полученных окислов тяжелых металлов количество лимонной кислоты (10—20 мл 10% лимонной кислоты), аммиака до слабо щелочной реакции, и 2—5 мл 0.5% рубановой кислоты в 96% этиловом спирте. Раствор оставляется стоять на ночь и на второй день отфильтровывается через беззольный фильтр. Осадок вместе с фильтром переносится в кварцевую чашку, слегка просушивается, разрушается несколькими каплями крепкой серной кислоты и прокаливается в электрическом муфеле при $450\text{—}500^{\circ}$. Зольный остаток растворяется 4—8 каплями HCl и воды, и раствор полярографируется.

3. Полярографическое определение меди. Прежде чем снимать полученные растворы, мы произвели полярографические снимки стандартных растворов. Для этой цели был приготовлен раствор с определенным содержанием меди. В 1 мл нашего стандартного раствора заключалось 0.4494 мг меди. Кроме меди, снимаемый раствор содержал в качестве фона 0.02 N NaCl , 0.5% лимонную кислоту и 0.1 N аммиак и 3 капли 0.5% агар-агара. Была получена следующая полярограмма (см. рис. 1 на стр. 89).

Рис. 1 изображает снимок стандартного раствора меди при различной чувствительности гальванометра.

Из полярограммы было установлено, что при этих условиях электролиза потенциал полуволны выделения меди на ртутном капельном катоде близок к 0.32 вольта ($\text{P} = -0.32 \text{ V}$). Специальное измерение потенциалов выделения меди при этих условиях путем прямого определения потенциала дна (анодного потенциала) при помощи нормального элемента и каломельного электрода показало, что величина потенциала выделения меди в присутствии аммонийных солей, лимонной кислоты и небольшого количества аммиака¹ равна 0.35 вольта (-0.32 вольта, соответствующих потенциалу полуволны выделения меди + $[-0.03]$ вольта потенциала дна электролизера). Следовательно, выделение меди в этом случае происходит при более

¹ Избыток аммиака удаляется при пропускании водорода через раствор.

высоком потенциале, чем в случае электролиза меди в 9% растворе сегнетовой соли, где $\Pi = -0.14$ вольта.

Такое положение потенциала позволяет определять медь даже в присутствии некоторого количества кислорода. Количество меди в растворе определяется величиной диффузионного тока, или „высотой волны“, которая тем выше, чем больше концентрация меди в растворе.

В 1935 г. нами был предложен графический способ измерения высоты волны, позволяющий точно измерить волну независимо от ее кривизны. Пользуясь этим методом, мы определили, что волна 2 (на рис. 1) при $S = \frac{1}{100}$ имеет высоту 15 мм. Чтобы иметь возможность производить дальнейшие расчеты на содержание меди в испытуемом материале на основе полученной полярограммы, необходимо

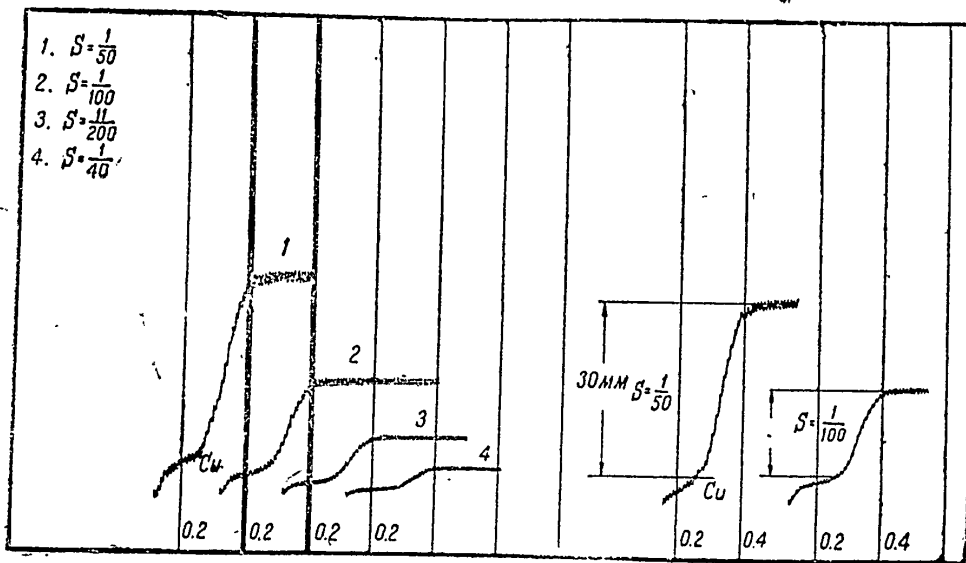


Рис. 1.

0.4494 мг Cu 2 мл + 0.4N NaCl 0.5 мл + 10% лимонной кислоты 0.5 мл + 10% HCl 0.5 мл + 25% NH_4OH 0.5 мл + H_2O 6.0 мл; всего 10 мл.

знать, какому количеству меди соответствует высота волны стандарта, равная $H=1$ мм при $S = \frac{1}{1}$; это легко удастся рассчитать при помощи следующей простой формулы:

$$C = \frac{C_1 \cdot 2}{10 \cdot S \cdot H},$$

где C_1 обозначает титр раствора меди, равный 0.4494 мг,

S —чувствительность гальванометра, равная $\frac{1}{100}$,

H —высота волны, равная 15 мм.

Число 2 соответствует количеству взятого стандартного раствора в миллилитрах и число 10—разбавление раствора до 10 мл.

Заменяя буквы в формуле числовыми значениями

$$C = \frac{0.4494 \cdot 2 \cdot 1}{10 \cdot 15 \cdot 100} = 0.00006 \text{ мг},$$

получим величину C , т. е. количество меди, соответствующее высоте

¹ S —чувствительность гальванометра.

волны $H=1$ мм. Это значение H в каждом отдельном случае при определении меди подставляется в формулу:

$$C = \frac{0.00006 \cdot H}{S}$$

Таким образом получим истинное содержание меди в 1 мл испытуемого раствора.

4. Проверка метода определения меди. Совершенно очевидно, что все эти расчеты основаны на том положении Гейровского [1], что „высоты волн“, являясь пропорциональными скорости диффузии из раствора к катоду, будут пропорциональны концентрациям выделяющихся ионов“. Это положение является тем постулатом, который позволяет широко применить полярографический метод в аналитической химии. Но, как известно, целый ряд факторов: скорость истекания ртути из капилляра, температура, плотность, характер других ионов, находящихся в растворе и др., тем или иным известным образом влияет на высоту волны и, следовательно, может нарушать постоянство первоначально полученных результатов. Придерживаясь строго определенных условий, как это делали мы в настоящей работе, можно добиться совершенно точной зависимости высоты волны от концентрации элемента в растворе в широких пределах. Это особенно легко удается при работе с чистыми растворами, вопреки ошибочному мнению некоторых авторов [11]. По этому поводу мы считаем совершенно правильной критику К. Н. Варасовой работы Павлова. Эта пропорциональность высоты волны в зависимости от концентрации очень хорошо иллюстрируется на примере меди. На рис. 2 мы показываем эту зависимость рядом полярографических кривых.

На рис. 2 изображено несколько полярографических кривых, снятых при различных концентрациях меди в растворе. Токи выделения меди скомпенсированы при помощи реостата до одинакового значения.

Полярограммы, полученные для растворов с различными концентрациями меди, имеют совершенно одинаковые значения H , в первом случае 34 мм и во втором случае—8.5 мм. Токи выделения в каждом отдельном случае скомпенсированы. Нам кажется, и это не подлежит никакому сомнению, что эту цепочку полярограмм (5, 6, 7, 8, 9, и 10), имеющих одинаковые значения H , при соответствующем увеличении концентрации меди и компенсации токов выделения, можно было бы и еще дальше раздвинуть вправо и влево в еще более широких пределах разностей концентраций. Дальнейшая проверка метода определения меди состояла в том, что раствор золы организма или почвы, подготовленный для полярографического определения меди, делился пополам и первая половина раствора снималась без добавки меди, а вторая часть снималась после добавки определенного количества меди.¹ Целью этой проверки являлось узнать, насколько согласуется увеличение высоты волны с увеличением концентрации меди в данных условиях после прибавления известного количества меди. В качестве образца для подобного рода проверки служил раствор золы *Pecten islandicus* (морской гребешок).

Для иллюстрации результатов проверки приводим полярограммы на рис. 3 (стр. 92).

¹ Никель из раствора был высажен при помощи диметилглиоксима.

На рис. 3 изображены 6 полярограмм. Три первые получены из раствора золы *Pecten* без добавки меди и три следующих из того же раствора после прибавления 1 мл стандартного раствора меди.

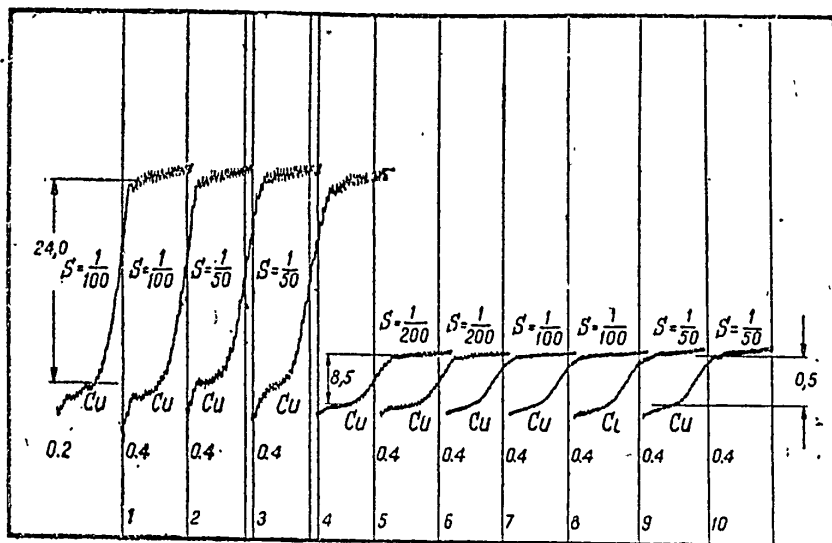


Рис 2.

1 и 2. 0.4494 мг Cu 4 мл + 0.4N NaCl 0.5 мл + 10%
лимонная кислота 0.5 мл + 10% HCl 0.5 мл + 25%

NH_4OH 0.5 мл + H_2O 4.0 мл при $S = \frac{1}{100}$.

3 и 4. 0.4494 мг Cu 2 мл + 0.4N NHCl 0.5 мл + 10%
лимонная кислота 0.5 мл + 10% HCl 0.5 мл + 25%

NH_4OH 0.5 мл + H_2O 6.0 мл при $S = \frac{1}{50}$.

5 и 6. 0.4494 мг Cu 2 мл + 0.4N NaCl 0.5 мл + 10%
лимонная кислота 0.5 мл + 10% HCl 0.5 мл + 25%

NH_4OH 0.5 мл + H_2O 6.0 мл при $S = \frac{1}{200}$.

7 и 8. 0.4494 мг Cu 1 мл + 0.4N NaCl 0.5 мл + 10%
лимонная кислота 0.5 мл + 10% HCl 0.5 мл + 25%

NH_4OH 0.5 мл + H_2O 7.5 мл при $S = \frac{1}{100}$.

9 и 10. 0.4494 мг Cu 0.5 мл + 0.4N NaCl 0.5 мл + 10%
лимонная кислота 0.5 мл + 10% HCl 0.5 мл + 25%

NH_4OH 0.5 мл + H_2O 7.5 мл при $S = \frac{1}{50}$.

На основе расчета высот волн, полученных без добавки и с добавкой меди, после приведения числовых значений к одинаковой чувствительности гальванометра, удалось установить, что высота волны меди первого раствора при $S = \frac{1}{100}$ равна 5.2 мм, а второго раствора при той же чувствительности гальванометра $H = 13$ мм. Вычитая из 13 мм 5.2, получим то увеличение волны, которое произошло за счет прибавки 1 мл раствора меди во второй раствор. Оно равно 7.8 мм.

Сравнивая эту величину H , полученную за счет добавки в 10 мл испытуемого раствора 1 мл стандарта с полярограммой стандартного раствора на рис. 1, мы видим, что 2 мл стандартного раствора меди при

чувствительности гальванометра равной $\frac{1}{100}$ дает волну высотой в 15 мм, а 1 мл меди, следовательно, дает волну в 7.5 мм. Вычитая из 7.8 мм 7.5 мм, получим 0.3 мм. Эта разница находится в пределах ошибки измерения.

Количество меди *Pecten islandicus*, вычисленное на основе полученной полярограммы на рис. 3, мы приводим в табл. 2 (стр. 95).

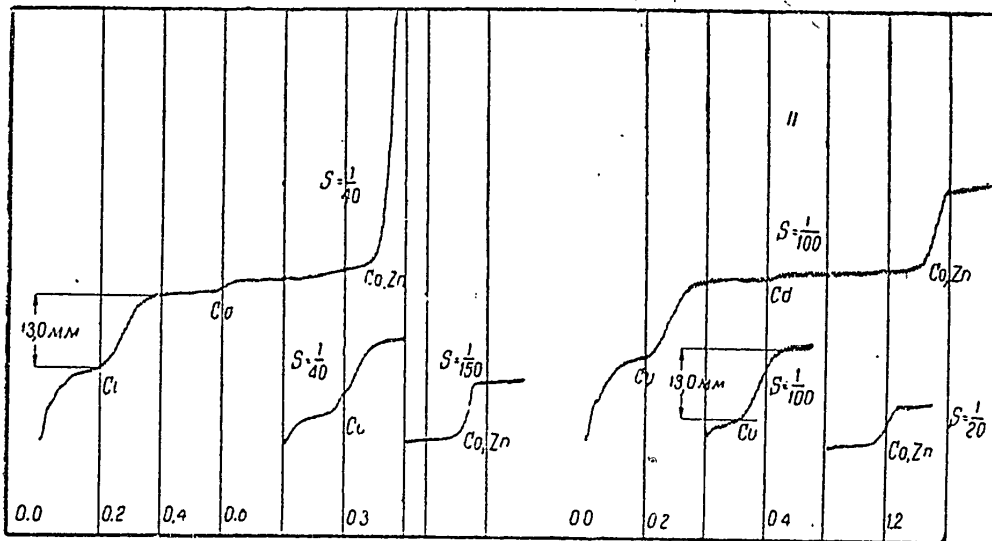


Рис. 3.

- I. Раствор зола *Pecten* 2 мл + 10% HCl 0.5 мл + 0.4N NaCl 0.5 мл + 10% лимонная кислота 0.5 мл + 25% NH₄OH 0.5 мл + H₂O 6 мл; всего 10 мл.
- II. Раствор зола *Pecten* 2 мл + 10% HCl 0.5 мл + 0.4N NaCl 0.5 мл + 10% лимонная кислота 0.5 мл + 25% NH₄OH 0.5 мл + стандартный раствор меди 1 мл + H₂O, 5 мл; всего 10 мл.

Подобного рода проверка была еще произведена на растворе почвы из Пушкино (суглинистая подзолистая почва гор. А от 0.5 см) под Москвой. Были сняты следующие полярограммы.

Рис. 4 (стр. 93) изображает две первые полярограммы, снятые без добавки меди в раствор почвы, и вторые две с добавкой 1 мл стандарта меди.

В этом случае, как и в случае анализа *Pecten islandicus*, результаты были получены удовлетворительные и показали пропорциональность возрастания кривых с изменением концентрации меди в растворе.

Никель в обоих случаях был удален из раствора при помощи диметилглиоксима. Поэтому, как показывают рис. 3 и 4, волна никеля на обеих полярограммах отсутствует. Волна кобальта + Zn присутствует в обоих случаях. Волна кадмия заметна в полярограмме *Pecten islandicus* и отсутствует в полярограмме почвы.

Последняя проверка была произведена с целью проконтролировать наличие или отсутствие потерь меди при сжигании материала. Для этого часть плодов *Trapa natans* была сожжена без добавки меди, и равная часть была сожжена с добавкой 1 мл стандартного раствора меди. Снятые полярограммы мы приводим на рис. 5 (стр. 93).

Рис. 5 изображает первые 5 кривых, снятых на материале без добавки меди, и 5 вторых после добавки меди. Расчет показал чрезвычайно близко сходимость количества меди в первом и втором случаях после вычета прибавленной меди из второй пробы. Так, в первом случае содержание меди в *Trapa natans* равно $1.2 \cdot 10^{-3} \%$ на сухой вес; во втором случае $1.1 \cdot 10^{-3} \%$.

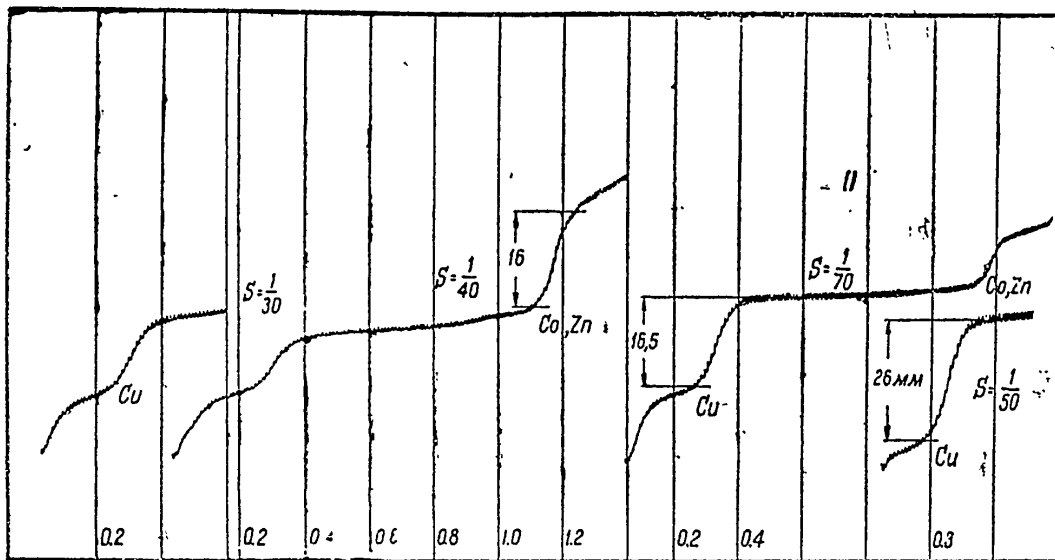


Рис. 4.

- I. Раствор почвы 5 мл + 10% HCl 0.5 мл + 0.4 N NaCl 0.5 мл + 10% лимонная кислота 0.5 мл + 25% NH₄OH 0.5 мл + 3 мл H₂O; всего 10 мл.
- II. Раствор почвы 5 мл + 10% HCl 0.5 мл + 0.4 N NaCl 0.5 мл + 10% лимонная кислота 0.5 мл + 25% NH₄OH 0.5 мл + стандартный раствор меди 1 мл + H₂O 2 мл; всего 10 мл.

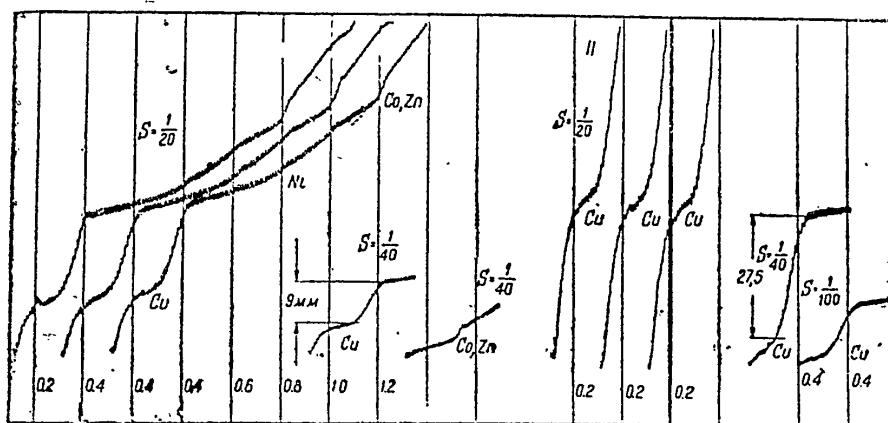


Рис. 5.

- I. Раствор *Trapa natans*, 5 мл + 10% HCl 0.5 мл + 0.4 N NaCl 0.5 мл + 10% лимонная кислота 0.5 мл + 25% NH₄OH 0.5 мл + H₂O 3 мл; всего 10 мл
- II. То же самое (в материал прибавлено 1 мл раствора меди).

После произведенной проверки в ряде случаев способ подготовки к полярографическому определению меди и сам метод определения не представляли уже для нас никаких сомнений. Это позволило нам про-

известии ряд предварительных определений меди в материале, который имелся в нашем распоряжении, и в первую очередь в человеческих органах.

5. Определение меди в человеческих органах, организмах, почвах и др. Приступая к непосредственному определению меди, мы стремились выработать такие условия электролиза, при которых можно было бы снимать одновременно на одной и той же полярограмме еще ряд других интересующих нас элементов, а именно: кадмия, никеля и кобальта. Это нам удалось достигнуть следующим образом. После выделения цинка, кадмия, кобальта и никеля рубеновой кислотой нам удалось, таким образом, отделить эти элементы от других присутствовавших в растворе элементов Fe, Mn, Ti и др. Далее мы пытались заснять всю эту группу элементов на полярограмму при тех условиях, которые были описаны на стр. 89, т. е. в слабо аммиачной среде в присутствии лимонной кислоты. В качестве материала нам послужили растворы золы органов человека, умершего после тяжелого отравления органическим свинцом.

Хотя настоящая работа не ставит себе цели разработать метод одновременного определения с медью цинка, кадмия и кобальта, тем не менее мы сочли необходимым об этом здесь сделать замечание, так как приведенные полярограммы содержат волны этих элементов спутников. Приводим одну из полярограмм, полученных при анализе органов (рис. 6).

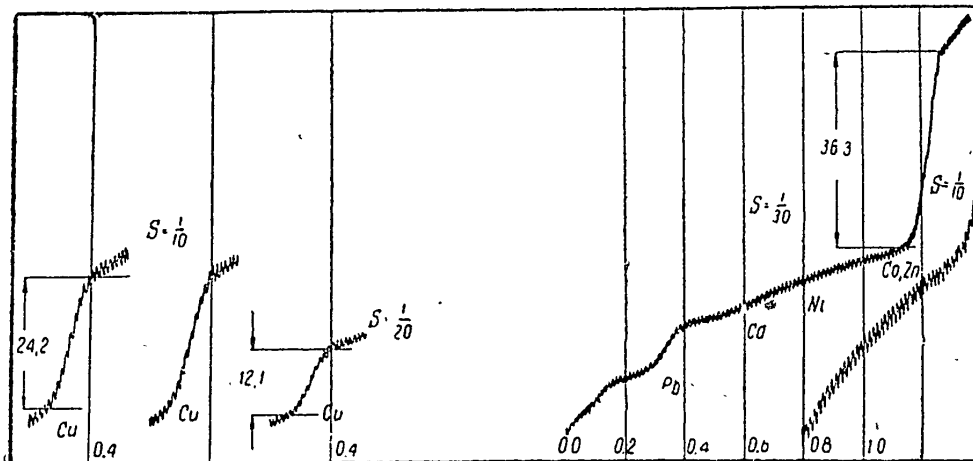


Рис. 6.

Раствор золы органа 5 мл + 10% HCl 0.5 мл + 0.4 N NaCl 0.5 мл + 100% лимонная кислота 0.5 мл + 25% NH₄OH 0.5 мл + H₂O 3 мл; всего 10 мл.

Рис. 6 показывает кривые содержания меди в селезенке человека, умершего после тяжелого отравления свинцом. Полярограммы сняты на одном и том же растворе при различной чувствительности гальванометра.

Остальные полярограммы при анализе других органов: мочевого пузыря, грудных мышц, тонких кишок и др., мы здесь не приводим, и ограничиваемся данными, полученными при расчете кривых на содержание меди в этих органах. Все данные по содержанию меди в человеческих органах мы приводим в табл. 1.

К ОПРЕДЕЛЕНИЮ МЕДИ В ПОРОДАХ, ПОЧВАХ И ОРГАНИЗМАХ

95

Таблица 1

Название органов	Навеска сырого материала, в г	Значение S	Значение h	Количество Си в 1 кг сырого материала, в мг	Количество Си в сыром материале, в %
Продолговатый мозг . Большой головной мозг	90,33	1/40	8.0	21,24	2,1 · 10 ⁻³
Мочевой пузырь	173,28	1/40	11,5	15,906	1,6 · 10 ⁻³
Семенные железы	73,95	1/40	12,0	12,154	1,2 · 10 ⁻³
Печень	33,30	1/10	20,0	10,266	1,0 · 10 ⁻³
Панкреатическая железа	224,0	1/50	23,2	9,698	9,7 · 10 ⁻⁴
Селезенка	93,75	1/10	25,0	4,994	5,0 · 10 ⁻⁴
Сердце	102,35	1/10	24,2	4,428	4,4 · 10 ⁻⁴
Почки	234,07	1/40	14,0	3,584	3,6 · 10 ⁻⁴
Легкие	271,60	1/20	23,5	3,240	3,2 · 10 ⁻⁴
Толстый кишечник	265,9	1/20	20,8	2,928	2,9 · 10 ⁻⁴
Грудные мышцы	579,44	1/40	19,5	2,574	2,6 · 10 ⁻⁴
Тонкий кишечник	231,20	1/10	5,3	1,373	1,4 · 10 ⁻⁴
Плечевая кость	395,34	1/10	15,0	1,137	1,1 · 10 ⁻⁴
	96,60	1/5	4,4	0,853	8,5 · 10 ⁻⁵

Дальнейшая работа велась по определению меди в различного рода наземных и морских организмах. Целью этой работы было проверить применимость нашего метода для определения меди в подобных объектах,

Таблица 2

Название организма	Навеска сухого вещества, в г	Значение S	Значение h	Количество Си в 1 кг сухого вещества, в мг	Количество Си в сухом веществе, в ‰
<i>Eupagurus pubescens</i> (рак-отшельник) .	102,31	1/100	6,0	17,570	1,8 · 10 ⁻³
<i>Pecten islandicus</i> (морской гребешок)	94,00	1/70	13,0	11,602	1,2 · 10 ⁻³
<i>Trapa natans</i> сем. Опаграсеае	9,01	1/40	9,0	11,98	1,2 · 10 ⁻³
<i>Fucus inflatus</i> сем. Фуцасеае (морская водоросль)	55,65	1/10	7,5	10,094	1,0 · 10 ⁻³
<i>Solanum tuberosum</i> L. сем. Соланасеае (картофель—стебли)	40,89	1/40	13,0	7,620	7,6 · 10 ⁻⁴
<i>Lemna</i> сем. Лемнасеае (ряска, смесь) . .	114,5	1/40	36,0	7,364	7,4 · 10 ⁻⁴
<i>Polytrichum commune</i> L. сем. Асросарпи (мох, кукушкин лен)	50,47	1/30	13,5	4,809	4,8 · 10 ⁻⁴
<i>Silena inflata</i> L. сем. Согуорхиласеае (смолевка)	41,32	1/10	5,0	2,266	2,3 · 10 ⁻⁴
<i>Picea exelsa</i> Link сем. Пинасеае (иглы ели)	225,25	1/30	10,5	1,525	1,5 · 10 ⁻⁴
<i>Acer platanoides</i> L. сем. Сапидасеае (листья клена) . .	111,42	1/7	10,0	0,376	3,8 · 10 ⁻⁵

в которых содержание различных других элементов, как то: кальция, железа, марганца и др., чрезвычайно варьирует. Определение меди выше чем в 10 пробах различных организмов показало, что, несмотря на самое незначительное содержание меди в некоторых организмах (до $1.0 \cdot 10^{-6} \%$), определение меди в этих объектах не встречает никаких затруднений. Подобные же результаты были получены и при исследовании другого рода материала, а именно—при определении меди в различных почвах и породах.¹

Табл. 2 включает количество меди, найденное нами в ряде организмов морского и наземного происхождения.

Данные, приводимые в табл. 3, показывают содержание меди в некоторых почвах СССР.

Таблица 3

Название почв	Содержание Си в сухой почве, в %
Буряя черноземная лесная почва гор. А от 0 до 5 см (ст. Тульская, Майкопская обл.)	$7.3 \cdot 10^{-4}$
Суглинистая подзолистая почва гор. А от 0 до 5 см (Пушкино под Москвой)	$4.8 \cdot 10^{-4}$
Глинистая черноземная почва гор. А от 0 до 5 см (Каменноостепная опытная станция, Воронежская обл.)	$1.7 \cdot 10^{-3}$

Все определения меди, произведенные нами на довольно разнообразном материале, показали, что метод, которым мы пользовались, позволяет определять медь вне зависимости от ее содержания в материале и независимо от характера материала (организмы, почвы и др.).

Выводы

1. Задача настоящей работы—выработать полярографический метод для определения меди в породах, почвах, организмах и др.

2. Известные в настоящее время методы полярографического определения меди К. Suchy, К. Heller и др. не являются достаточно точными и практичными, а также недостаточно чувствительными для всех случаев, с которыми приходится сталкиваться исследователю.

3. Применение группового реактива, рубановой кислоты, в качестве осадителя позволяет выделить медь из очень разбавленных растворов 1 : 2000 000 и тем самым дает возможность полярографического определения Си при самом незначительном ее содержании в породах, почвах и организмах.

4. Слабо аммиачный раствор меди, содержащий 0.5% лимонной кислоты, 0.02 N NaCl, представляет чрезвычайно удобные условия для определения меди. Потенциал выделения меди при этом равен 0.35 вольта.

5. Произведенная нами проверка пропорциональности тока выделения меди в зависимости от величины ее концентрации показала полную их согласованность как на растворах чистых солей, так и с пробами, с которыми была произведена проверка.

6. Ряд определений меди в органах человека показал содержание меди от $8.5 \cdot 10^{-5}$ в плечевой кости до $2.1 \cdot 10^{-3}$ в продолгова-

¹ Данные по определению меди в некоторых породах—известняках, глинах и др.—будут приведены в специальной работе.

² См. полярограммы на рис. 4.

том мозгу; $1.8 \cdot 10^{-3}$ в *Eupagurus pubescens*; $3.8 \cdot 10^{-5}$ в листьях клена и в почвах от $4.8 \cdot 10^{-4}$ (в глинистой лесной подзолистой почве из Пушкина под Москвой) до $1.7 \cdot 10^{-3}$ (в глинистой черноземной почве Каменноостепной опытной станции Воронежской области).

ЛИТЕРАТУРА

1. Гейровский Я. Полярографический метод, теория и практическое применение. Л., 1937.
2. Suchy K. Chem. News, 143, 213, 1931.
3. Hohn H. Die polarographische Analyse des Messings. Z. Elektrochem., Bd. 43, № 2, 1937.
4. Thanheiser G. u. G. Maassen. Die polarographische Bestimmung von Kupfer, Nickel u. Kobalt nebeneinander in Stählen. Arch. Eisenhüttenwes., 10, 441—62, 1937.
5. Heller K., Kuhla G., Machek F. Methode zur Bestimmung von Schwermetallspuren in Mineralwässern. Mikrochem., Bd. 18, 193, 1935.
6. Резников А. К. Полярографическое определение меди и цинка в природных водах. Матер. ЦНИГРИ, Геохимия, сб. 3, стр. 36, 1938.
7. Stout P. K. a. Levy J. Collection Czechosl. Chem. Commun., 10, 136—41, 1938.
8. Зелинский Н. Д. R., 177, 1041, 1923.
9. G. Bertrand, Sur le transport du cuivre à l'état gazeux et sur le cuivre, carbonyle. Bull. de la Soc. Chim. de France, 4 sér., t. 98, p. 41, 1924.
10. P. Ray a. R. Ray, Quarterly Journ. Indian. Chem. Soc., 3, 118, 1926
11. Павлов. Заводская лаборатория, № 5, 1937.

ТРУДЫ БИОГЕОХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ АКАДЕМИИ НАУК СССР, VII
 TRAVAUX DU LABORATOIRE BIOGÉOCHIMIQUE DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE L'URSS, VII

К. Г. КУНАШЕВА

СОДЕРЖАНИЕ РАДИЯ В РАСТИТЕЛЬНЫХ И ЖИВОТНЫХ ОРГАНИЗМАХ

Введение

В течение ряда лет нами производились систематические определения содержания радия в организмах. Частично эти данные уже опубликованы [1, 2, 3]. В настоящей статье приводятся новые данные, которые войдут в диссертационную работу, где будет подробно рассмотрен вопрос о радии в организмах. Но так как и сами эти данные представляют интерес, то мы решили их опубликовать, приводя здесь только результаты исследованного материала, и ограничиваемся лишь некоторыми общими выводами. Ко всем этим вопросам мы еще вернемся в диссертации.

Сбор материала, обработка его и способ измерения

Сбор материала производился согласно инструкции, выработанной в лаборатории [4]. Видовые определения произведены специалистами. Места сбора материала указаны в каждом отдельном случае. Для анализа на радий собиралось обычно 5—6 кг живого веса каждого вида организма. Растительный материал высушивался до воздушно-сухого состояния. Животные организмы высушивались в термостате при 100° или фиксировались спиртом или формалином. В последнем случае при взятии пробы на анализ жидкий фиксатор предварительно выпаривался. Озоление сухого вещества производилось в фарфоровых чашках до получения „сырой“ золы. Сильно прокаливать не следует во избежание спекания золы. Эта предосторожность особенно необходима при озолении морских организмов. Зола растиралась в фарфоровой ступке и просеивалась через металлическое сито для удаления песка; захваченного, несмотря на тщательный отбор, корневой системой растений. Из общей массы просеянной золы отвешивалось необходимое для анализа ее количество. Радий в исследованных объектах определялся эманационным методом [5]. Измерение проводилось на электрометрах Шмидта, предельная чувствительность которых была $5 \cdot 10^{-12}$ г Ra. Этим обуславливался вес пробы, составлявший обычно 1—2 кг на живое вещество. Обработка материала для радиоактивного анализа в основном сводилась к следующему. Необходимое количество золы обрабатывалось HCl. Так как при простом растворении золы в HCl чрезвычайно затруднено фильтрование вследствие присутствия значительного количества кремнекислоты, то введено было предварительное выпаривание золы с HCl для обезвоживания. С этой целью зола в фарфоровой чашке смачивалась HCl до прекращения выделения CO₂. Затем вся масса выпаривалась на песчаной бане досуха и, наконец, прокаливалась. После охлаждения сухой остаток обрабатывался HCl и нагревался под стеклом на бане до

растворения образовавшихся при прокаливании окислов, затем разбавлялся кипящей H_2O и фильтровался. После такой операции раствор обычно хорошо фильтруется на бюchnerовской воронке под насосом. В большинстве случаев значительная часть золы при этом переходит в раствор. В табл. 1 представлены некоторые примеры выщелачива-

Таблица 1

В и д	В г р а м м а х			
	Живой вес взятого материала	Воздушно-сухой вес	Вес „сырой“ золы	Вес остатка золы после обработки HCl
<i>Bertero incana</i> L.	1380	—	40.7	4.0
<i>Panicum crus galli</i> L.	2010	536	50.9	18.0
<i>Synodon dactylon</i> Pers.	2000	480	41.5	8.6
<i>Hydrocharis morsus ranae</i>	2000	135	20.0	2.0
<i>Typha latifolia</i>	2000	257	20.0	1.0
<i>Phragmites communis</i>	2000	1000	34.5	21.8
<i>Helodea canadensis</i>	2037	297	60	14
<i>Juncus atratus</i> Krock	2000	704	75	50
<i>Sparganium ramosum</i>	2138	213	22	1.3
<i>simplex</i>	2208	190	25.5	2.8
<i>Gadus morrhua</i> (мальки)	2932	—	105.7	2.5
(взрослые)	2999	—	92.6	2.7
<i>Hyas araneus hocki</i>	3090	—	265.0	16.4
<i>Fucus serratus</i>	3000	—	143.0	10
<i>vesiculosus</i>	2966	—	198.0	18
<i>inflatus</i>	1947	—	101.0	6.3
<i>Rhodymenia palmata</i>	1593	—	54	0.9
<i>Perca</i>	3000	—	150	3.6

ния золы HCl . Там же даны для сравнения живой и воздушно-сухой вес. Не всякая зола, как видно из таблицы, давала большой отход в HCl -раствор, но даже и в таких случаях обработка HCl имела смысл, так как после этого остаток можно было спокойно прокалывать до конца. Остаток от фильтрования можно было спокойно прокалывать в железном тигле с 7-кратным количеством смеси щелочей, которая приготавливалась следующим образом: 2-кратное количество Na_2CO_3 + 5-кратное количество KOH + 0.1 г $BaCl_2$ проплавлялось до спокойного состояния в железном тигле. После остывания плавня в тигель вносился нерастворимый остаток золы и сплавлялся до жидкого состояния. Для облегчения выщелачивания сплава расплавленная масса выливалась из тигля в железную чашку, которая охлаждалась затем в холодной воде. Застывшая масса при этом легко отстает от стенок чашки и хорошо растворяется в кипящей воде. Тигель и крышка также обмывались горячей водой. Водная вытяжка отфильтровывалась от осадка. Осадок промывался горячим раствором 1% Na_2CO_3 до исчезновения реакции на SO_4^{2-} и растворялся в HCl . В случае большого содержания кремневой кислоты солянокислый раствор выпаривался в фарфоровой чашке. Сухой остаток обрабатывался HCl и SiO_2 отделялась фильтрованием. Фильтрат сливался с первым солянокислым раствором, полученным при растворении золы. Из общего раствора, нагретого до кипения, радий выделялся вместе с Ba при прибавлении горячей разбавленной H_2SO_4 . Этот способ высачивания радия, основанный на изоморфности солей бария и радия, дает возможность количественно соосадить радий из раствора вместе с барием [4]. Сернокислые соли радия-бария переводились

в растворимое соединение сплавлением с 5—6-кратным количеством Na_2CO_3 в платиновом тигле. Сплав выщелачивался горячей водой, отфильтровывался на обычной воронке и промывался горячим раствором 1% Na_2CO_3 до исчезновения реакции на SO_4^{2-} . Углекислые соли растворялись на фильтре небольшим количеством (20—30 мл) разбавленной HCl . Раствор переносился в барботер емкостью 60—80 мл. Концы трубок сосуда запаивались и записывалось время начала накопления эманации в замкнутом сосуде. В зависимости от активности пробы накопление длилось от 7 дней до 1 месяца.

Переведение эманации в ионизационную камеру проводилось вакуумным методом. С этой целью воздух из камеры откачивался водоструйным или масляным насосом. Боковой конец барботера присоединялся при помощи кусочка каучуковой трубки к хлоркальциевой трубке, соединенной с краном ионизационной камеры. Запаянный кончик барботера надламывался внутри каучуковой трубки, кран камеры немного приоткрывался, надламывался второй кончик барботера, и под давлением воздуха эманация поступала в камеру. Ток воздуха пропускаться в течение 15 мин. После этого кран камеры закрывался, а барботер снова запаивался для повторного измерения. Через $3\frac{1}{2}$ часа после введения эманации в камеру, когда должно было наступить равновесие между продуктами распада эманации, производилось измерение ионизационного тока по скорости спадания заряженного до определенного деления шкалы листочка электроскопа. Содержание радия в пробе вычислялось путем сравнения активности препарата с активностью эталона, содержащего определенное количество радия. В нашем распоряжении было два эталона:

- 1) с содержанием $= 3.33 \cdot 10^{-9}$ г Ra (Physikalisch-technische Reichsanstalt в Шарлоттенбурге),
- 2) „ $= 4.32 \cdot 10^{-10}$ г Ra (из Радиевого института АН СССР).

Точность метода выражалась 2—10%, в зависимости от активности пробы. На определение радия брались 2—3 параллельных пробы, которые несколько раз промерялись на электрометре.

Далее в таблицах приведены средние числа из всех повторных измерений для каждого образца.

Рассмотрение и обсуждение результатов

В табл. 2 (стр. 101) даны результаты определений радия в двудольных растениях *Dicotyledones*, собранных в заповеднике Петергофского естественно-научного института под Ленинградом в 1931—1932 гг. Как видно, взятые виды принадлежат к разным семействам. Однако содержание радия в них представляет довольно однообразную картину. Наибольшие отклонения лежат в пределах одной декады. Так, самое низкое значение для *Impatiens noli tangere* $= 0.9 \cdot 10^{-12}$ ‰, а самое высокое для *Calluna vulgaris* $= 9.4 \cdot 10^{-12}$ ‰ радия на живой вес. Водное растение *Cerathophyllum demersum* было собрано на р. Клязьме в 1935 г. Вода, взятая там же, дала $3.2 \cdot 10^{-14}$ ‰ Ra. Из этих данных следует, что радий концентрируется растением порядка 100 раз. Помимо травянистых двудольных растений были взяты на исследование карликовые береза и ива, собранные на побережье Кольского залива в 1938 г. Для них получились следующие данные:

$$\begin{aligned} \textit{Betula nana} &= 5.5 \cdot 10^{-12} \text{ ‰ Ra,} \\ \textit{Salix glauca} &= 3.5 \cdot 10^{-12} \text{ ‰ Ra.} \end{aligned}$$

СОДЕРЖАНИЕ РАДИЯ В РАСТИТЕЛЬНЫХ И ЖИВОТНЫХ ОРГАНИЗМАХ

101

Таблица 2

В и д	Семейство	Место и время сбора	Содержание Ra, в $10^{-12}\%$ на живой вес
<i>Impatiens noli tangere</i> L.	Balsaminaceae	Старый Петер-гоф, 1932	0.9
<i>Symphitum officinale</i>	Borraginaceae		5.0
<i>Myosotis palustris</i> With	"	То же, 1931	3.5
<i>Lichnis flos cuculi</i> L.	Caryophyllaceae		1.3
<i>Crepis paludosa</i> Moench	Compositae	То же, 1932	1.2
<i>Matricaria discoides</i> D. C.	"		1.9
<i>Centraurea Jacea</i> L.	"	То же, 1932	3.3
<i>Berteroa incana</i> D. C.	Cruciferae		3.6
<i>Cardamina amara</i> L.	"	Челябинск. обл., курорт Сунгуль	3.2
<i>Calluna vulgaris</i> Salisb.	Ericaceae		9.4
<i>Geranium palustrae</i> L.	Geraniaceae	Старый Петер-гоф, 1932	3.5
<i>Brunella vulgaris</i> L.	Labiatae		2.9
<i>Lythrum virgatum</i> L.	Lythraceae	Старый Петер-гоф, 1932	2.0
<i>Epilobium angustifolium</i> L.	Onagraceae		2.8
<i>Chelidonium majus</i> L.	Papaveraceae	Старый Петер-гоф, 1931	1.6
<i>Polygonum tomentosum</i> L.	Polygonaceae		2.1
<i>Lisimachia vulgaris</i> L.	Primulaceae	Старый Петер-гоф, 1931	4.4
<i>Filipendula Ulmaria</i> Maxim.	Rosaceae		5.1
<i>Galium Mollugo</i> L.	Rubiaceae	Старый Петер-гоф, 1931	4.3
<i>Trifolium arvense</i> L.	Papilionaceae		1.2
<i>Ranunculus acer</i> L.	Ranunculaceae	Старый Петер-гоф, 1931	4.1
<i>Melampyrum pratense</i> L.	Scrophulariaceae		4.2
<i>Antriscus silvestris</i> Hoffm.	Umbelliferae	Болшево, 1935	3.5
<i>Cerathophyllum demersum</i> L.	Cerathophyllaceae		2.0

Содержание радия того же порядка, что и для травянистых растений.

В табл. 3 дано содержание радия в однодольных цветковых растениях, собранных в заповеднике АН УССР под Киевом (Староселье) в 1936 г.

Таблица 3

Вид	Семейство	Место и время сбора	Содержание Ra, в $10^{-12}\%$ на живой вес
<i>Panicum crus galli</i> L.	Gramineae	Староселье, под Киевом, 1936	2.0
<i>Cynodon dactylon</i> Pers.	"		0.7
<i>Phragmites communis</i> Trin	"		0.9
<i>Juncus atratus</i> Krock.	Juncaceae		1.8
<i>Allium angulosum</i> L.	Liliaceae		2.3
<i>Scyrrus lacustris</i> L.	Cyperaceae		1.6
<i>Typha latifolia</i> L.	Typhaceae		0.4
<i>Alisma plantago</i> L.	Alismataceae		1.0
<i>Sagittaria sagittifolia</i> L.	"		0.6
<i>Butomus umbellatus</i> K.	Butomaceae		0.8
<i>Calla palustris</i> L.	Araceae		1.3
<i>Najas major</i> All.	Najadaceae		1.4
<i>Sparganium ramosum</i> L.	Sparganiaceae		0.7
<i>simplex</i> L.	"		2.8
<i>Helodea canadensis</i> Rich.	Hydrocharitaceae		3.7
<i>Hydrocharis morsus ranae</i> L.	"	0.5	
<i>Stratiotes aloides</i> L.	"	0.3	

В среднем содержание радия в этих растениях несколько ниже, чем в двудольных. Отклонения между крайними числами лежат также в пределах одной декады. Так, наименьшее значение дает *Stratiotes aloides* $= 0.3 \cdot 10^{-12}\%$, а наибольшее — *Helodea canadensis* $- 3.7 \cdot 10^{10}/\text{Ra}$. Интересно отметить, что оба эти растения взяты из одного водоема, с содержанием радия порядка $10^{-140}/\text{o}$. Следовательно, степень концентрации радия, повидимому, у разных видов различна. Аналогичное явление наблюдалось нами ранее для разных видов *Л е п н а е* [1].

На примере однородных растений нам представилась возможность исследовать содержание радия в различные периоды роста. С этой целью мы взяли два вида пшениц — чистые линии *Prelude* и *Ferruginea*. Пшеницы были выращены на опытном участке Петергофского естественно-научного института. Из табл. 4 видно, что наименьшее содержание радия — в семенах. Затем, по мере развития растения, коли-

Т а б л и ц а 4

<i>Triticum</i>	<i>Prelude</i>	<i>Ferruginea</i>
	Содержание Ra, в $10^{-120}/\text{o}$ на живой вес	
Семена	0.66	0.57
I стадия интенсивного роста	1.31	0.83
II " цветения	1.32	1.33
III " колосения	1.40	1.61

чество радия увеличивается. Таким образом, к концу развития в массе растения содержится наибольшее количество радия. Подобное же явление наблюдалось нами на *Pisum sativum*, выращенном на искусственной питательной среде с добавлением солей радия.

Табл. 5 дает содержание радия в ряде других представителей наземной растительности, грибах и т. д., собранных из разных мест. Наи-

Т а б л и ц а 5

Вид	Порядки	Место и время сбора	Содержание Ra, в $10^{-120}/\text{o}$ на живой вес
<i>Juniperus sibirica</i>	Голосемянные	Мурманское побережье, 1938	0.8
<i>Equisetum silvaticum</i> L.	Высшие споровые	Ст. Петергоф, 1931	2.8
<i>Struthiopteris germanica</i> Wild.	Мхи	1932	2.7
<i>Polytrichum commune</i> L.		1931	0.8
<i>Fontinalis antipyretica</i> L.		Урал, Челябинск. обл., курорт Сунгуль, 1940	5.4
<i>Hepaticae</i>	Печеночные мхи	Ст. Петергоф, 1931	4.7
<i>Boletus edulis</i> L.	Грибы	Староселье, под Киевом, 1936	0.22
<i>Polyporus fomentaris</i>		Звенигород, Московская обл., 1936	1.7

меньшее содержание радия наблюдается у *Boletus edulis* — $2.2 \cdot 10^{-13}/\text{o}$ живого веса.

В табл. 6 приводятся данные по содержанию радия в морских водорослях. Среднее значение для водорослей примерно того же по-

СОДЕРЖАНИЕ РАДИЯ В РАСТИТЕЛЬНЫХ И ЖИВОТНЫХ ОРГАНИЗМАХ

103

Таблица 6

Вид	Семейство	Место и время сбора	Содержание Ra, в $10^{-12}\%$ на живой вес
<i>Alaria esculenta</i> L.	Phaeophyceae	Кольский залив, Баренцево море, 1938	1.1
<i>Ascophyllum nodosum</i> L.			0.64
<i>Fucus inflatus</i>			0.8
<i>serratus</i>			1.1
<i>vesiculosus</i>			1.2
<i>Laminaria saccharina</i>	"	"	0.3
<i>f. linearis</i>			0.44
<i>Phyllaria dermatodea</i>	Rhodophyceae	"	1.94
<i>Rhodomenia palmata</i>			0.22
<i>Lithothamnium</i>			3.0
<i>Microcystis aeruginosa</i>	Cyanophyceae	"	3.2

рядка, что и для однодольных растений. Наименьшее содержание дает *Rhodomenia palmata* = $2.2 \cdot 10^{-13}\%$ живого веса. Но мы должны заметить, что и эти количества радия в водорослях на один порядок выше, чем содержание радия в морской воде, где мы нашли $3 \cdot 10^{-14}\%$.

В табл. 7 дано содержание радия в некоторых пресноводных и морских животных. Количество радия в животных на порядок ниже,

Таблица 7

	Вид	Семейство	Место и время сбора	Содержание Ra, в $10^{-13}\%$
Пресноводные	<i>Cybister laterimarginalis</i> Degeer ♀♀	Ditiscidae	Под Киевом, 1929	1.5
	" " ♂♂		" " 1936	5.2
	Perca	Percidae	Москва, 1936	0.9
Морские	<i>Asterias rubens</i>	Asteridae	Кольский залив, 1928	3.7
				3.9
	<i>Clupea harengus</i> (4—5 лет)	Clupeidae	То же, 1938	1.5
	<i>Gadus morrhua</i> L. (мальки)	Gadidae		5.2
	" " (взрослые)	"		3.6
	" <i>aglefinus</i> L.	"		5.5
	<i>Pholis gunellus</i> L.	Pholididae	То же, 1928	1.6
	<i>Pleuronectes platessa</i>	Pleuronectidae		6.5
	<i>Balanus balanoides</i>	Balanidae		11.6
	<i>Cucumaria frandosa</i>	Cucumariidae		3.0
<i>Strongilocentrolus droebochensis</i>	Echinidae	4.9		
"	"	6.1		
<i>Hyas araneus hocki</i> Bir.	"	То же, 1938	7.0	

поэтому цифры выражены в $10^{-13}\%$ живого веса. Только *Balanus balanoides* дает величину, равную $1.16 \cdot 10^{-12}\%$. Здесь мы также имеем концентрацию радия организмами. На концентрацию радия водными организмами мы давно обратили внимание. В ряде работ нашей лаборатории этот факт был подчеркнут. В настоящее время на это обратили внимание и другие исследователи, как, например, Evans [6], Wiesner [6].

Что касается наземных растений, то вопрос концентрации ими радия еще не доказан. Имеющиеся данные по содержанию радия в почвах [7] порядка 10^{-10} — $10^{-11}\%$ дают валовое его количество. Эти цифры не могут быть непосредственно сравниваемы с содержанием радия в живом организме, так как не весь радий в почве находится в усвояемой для растений форме. Если выразить содержание радия в растениях в процентах на золу, то получим 10^{-10} — $10^{-11}\%$, т. е. тот же порядок, что и содержание радия в почве. Повышенное количество радия в почве отражается и на содержании его в растении, которое на данной почве развивалось. Так, J. Stoklasa указывает на повышенное содержание радия в соке растений, выросших недалеко от радиевого завода в Йохимстале [8].

Не входя в детали относительно схожести в содержании радия в разнообразных организмах, мы в настоящее время можем сделать некоторые общие выводы. Во-первых, во всех исследованных нами организмах мы всегда находим то или другое количество радия.

В общем, содержание радия как в пресноводных, наземных, так и морских растениях колеблется в пределах $10^{-12}\%$ на живой вес. Однако среди этих растений есть виды более богатые и менее богатые радием. Предстоит еще решить, в какой мере это связано с их видовыми особенностями или характером почв и водоемов, в которых они обитают.

Интересно, что морские животные и особенно рыбы содержат радия на один порядок меньше, чем морские водоросли, но все же выше (на один порядок), чем содержание радия в морской воде.

Из опытов с пшеницами следует, что радий накапливается с ростом организмов.

Если сопоставить данные по содержанию радия в биосфере, то мы получим следующую картину:

	в процентах
Породы кислые	10^{-9} — 10^{-10}
" основные	10^{-10}
Илы	10^{-9} — 10^{-11}
Почвы	10^{-10} — 10^{-11}
Растения	10^{-12}
Животные	10^{-13}
Воды рек и морей	10^{-12} — 10^{-14}

Как видно из сопоставления, организмы стоят на последнем месте по содержанию в них радия. Принимая во внимание, однако, их огромную массу, равную 10^{15} т, способность роста, размножения и передвижения, необходимо признать за ними значительную роль в миграции этого элемента в биосфере.

Выводы

1. Разработан метод обработки растительного и животного материала для определения в нем радия.
2. Доказано, что радий содержится во всех как растительных, так и животных организмах.
3. На примере более 100 видов организмов выяснен порядок содержания радия: для растений $n \cdot 10^{-12}\%$, для морских животных $n \cdot 10^{-13}\%$ на живой вес.
4. Для водных организмов показана способность их концентрировать радий из той среды, в которой они развиваются.

5. Показано, что радий накапливается в организме в процессе роста.

В заключение приношу мою искреннюю благодарность академику В. И. Вернадскому за руководство работой и профессору А. П. Виноградову за ценные указания и помощь при оформлении работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вернадский В. И., ДАН, 1929, № 2, 33; ДАН, 1930, № 20, 539.
2. Бруновский Б. К. и Кунашева К. Г., ДАН—А, 1930, № 20, 537. Тр. Биогеохимической лаборатории АН СССР, 1932, II, 9. — Бруновский Б. К. и Кунашева К. Г., Тр. Биогеохимической лаборатории АН СССР, 1935, III, 31.
3. Виноградов А. П. Химический элементарный состав организмов моря. Тр. Биогеохимической лаборатории АН СССР, III, 1935; IV, 1937; VI, 1944.
4. Виноградов А. П. Наставления для определения геохимических постоянных. Лен. изд. АН СССР, 1927, 3, 4, 5.
5. См. руководства по радиоактивности: Meyer St. и Schweidler E. „Radioaktivität“. Leipzig, 1927; „Радиоактивные геофизические методов в приложении к геологии“, Гор. Гео-нефт. изд., 1934; „Радиохимический анализ“ Старики Н. Е. в книге „Анализ минерального сырья“. Онти, Химтеорет, Л., 1936.
6. Evans R., Kir A., Moberg E., Americ. Journ. of Sc. 1938, 214, 241. Wiesner R., Acad. d. Wissenschaften in Wien, 1938, 147, 9—10, вып. 521.
7. Баранов В. И. и Цейтлин С. Г., ДАН 1941, XXX, № 4.
8. Stoklasa J. и Penkava. Biologie des radiums und uraniums. Berlin, 1932, 177.

ТРУДЫ БИОГЕОХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ АКАДЕМИИ НАУК СССР, VII
 TRAVAUX DU LABORATOIRE BIOGÉOCHIMIQUE DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE L'URSS, VII

К. Г. КУНАШЕВА

СОДЕРЖАНИЕ РАДИЯ И ТОРИЯ В ИЛАХ БАРЕНЦОВА МОРЯ

В настоящей статье мы кратко излагаем данные по содержанию Ra и Th в илах Баренцова моря, взятых на различных расстояниях от берега, примерно вдоль 32 меридиана. Эти данные являются первыми в цикле работ, поставленных Биогеохимической лабораторией по изучению радиоактивных элементов (Ra, Th, U и др.) в различных илах и, в частности, морских глубоководных. Эти вопросы излагаются в статье „Рассеянные химические элементы в морской воде“ А. П. Виноградова.¹

В нашем распоряжении было 15 образцов илов,² любезно предоставленных нам старшим научным сотрудником ВНИРО М. В. Кленовой, с характеристикой грунтов, координатами расположения станций и с указанием глубины опускания дночерпателя.

Определения радия и тория в указанных образцах проводилось эманационным методом. Обработка материала в основном сводилась к следующему. Образцы илов высушивались в термостате при 105° до постоянного веса. На этот вес и производился дальнейший расчет. Если позволяло количество материала, брались две параллельные пробы одного образца по 20 г. Навеска озолалась в фарфоровой чашке в муфеле. Далее обработка велась хорошо разработанным методом радиохимического анализа горных пород, т. е. проба сплавлялась со смесью щелочей (2-кратное количество Na_2CO_3 + 5—7-кратное KOH + 0.1 г BaCl_2). Сплав выщелачивался горячей водой, фильтровался и промывался содой. Осадок растворялся в 5% HCl . Солянокислый раствор нагревался до кипения, и в нем осаждались изотопы радия вместе с барием при прибавлении горячей разбавленной H_2SO_4 . Сернокислые соли переводились в растворимое состояние сплавлением с 5—6 кратным количеством Na_2CO_3 . Углекислые соли растворялись небольшим количеством (25—30 мл) разбавленной HCl и переводились в барботер.

Измерения активности торона в пробе производились сейчас же после перевода исследуемого раствора в барботер. Измерения были сделаны на одноститном электрометре с компенсированной камерой при постоянном токе воздуха—0.6 л в минуту. Содержание ThX вычислялось путем сравнения активности пробы с активностью эталона, содержащего $5 \cdot 10^{-3}$ г Th.

Измерения на содержание радия проводились на электрометрах Schmidt'a, которые были проградуированы эталоном с содержанием $4.32 \cdot 10^{-10}$ Ra (из Радиевого института АН СССР).

В приводимой таблице даны средние значения из параллельных измерений.

¹ Успехи химии, т. XIII, вып. 1, 1944.

² Механический и химический состав этих илов изучен сотрудницами ВНИРО. См. Труды Всесоюзного научно-исследовательского института морского рыбного хозяйства и океанографии.

СОДЕРЖАНИЕ РАДИЯ И ТОРИЯ В ИЛАХ БАРЕНЦОВА МОРЯ

107

Таблица

№ стан-ций	Координаты (сев. шир. и вост. д.)	Глубина, в м	Характеристика грунта	Содержание Ra, в 10^{-11} %	Содержание Th, в 10^{-4} %
1813	69°37.2' 32°04.2'	122	Илистый песок, зеленовато-серый . . .	4.7	5.9
1825	69°36.4' 32°15.6'	195	Песчанистый ил, зеленовато-серый . .	5.6	7.3
1831	69°35' 32°27'	198—204	" "	6.0	8.5
1846	69°32'5" 32°45'7"	270	" "	6.9	8.8
1530	69°30' 33°30'	275	То же, отжатая проба	4.0	6.0
			То же, трубка 3—6 см	4.0	5.5
1531	70°00'5" 33°34'	163	Песчанистый ил, зеленовато-серый .	4.2	5.4
1533	71°0'0' 33°30'	223	Песчанистый ил, желтовато-серый . .	5.1	6.6
1534	71°31'9" 33°44'	261	" "	4.2	6.6
1535	72°00'2" 33°38'5"	275	Песчанистый ил, зеленовато-серый .	4.9	7.3
1536	72°30' 33°30'	290	" "	7.0	7.6
1537	72°59'5" 33°30'	225	" "	5.3	7.6
1541	73°30' 33°15'	287	Ил зеленовато-серый	5.8	7.9
1562	76°22'2" 31°33'	326	" "	9.2	8.4
2813	71°02' 8°48'5"	443	Илистый песок, серый	9.9	8.1
Екатерининская гавань ст. В	середины	42	Песчанистый ил, зеленовато-серый, отжатая проба	4.5	4.8

Четыре первых образца взяты из Мотовского залива. Образцы с 5 по 13 взяты из Баренцова моря. Станция 2813 расположена в Норвежском море. Этот ил дал наиболее высокое содержание радия и тория. Вообще же содержание радия в исследованных илах лежит в пределах одного порядка, от $4 \cdot 10^{-11}$ до $9.9 \cdot 10^{-11}$, что соответствует данным прежних исследователей морских терригенных илов и содержанию в осадочных горных породах. Содержание тория в этих илах также лежит в пределах одного порядка, от $4.8 \cdot 10^{-4}$ до $8.8 \cdot 10^{-4}\%$. В дальнейшем при разрешении нашей задачи мы еще вернемся к этим вопросам.

ТРУДЫ БИОГЕОХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ АКАДЕМИИ НАУК СССР, VII
TRAVAUX DU LABORATOIRE BIOGÉOCHIMIQUE DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE L'URSS, VII

С. А. БОРОВИК и М. Г. БРАЖНИКОВА

О ВЛИЯНИИ РАСТВОРОВ NaCl, KCl, HCl и CH₃COOH НА ИНТЕНСИВНОСТЬ ЛИНИЙ ЛИТИЯ

Целью нашего исследования было выяснение поведения линий лития ($\lambda=6708$) в растворах солей и кислот.

В качестве источника возбуждения употреблялась конденсированная искра, полученная установкой Феснера. Наблюдения производились визуальным способом. Источником сравнения вначале бралось пламя спиртовой горелки, в спирт которой прибавлялся литий произвольной концентрации,—пламя окрашивалось парами лития. Однако горение пламени было непостоянным, ввиду чего сравнение затруднялось, и поэтому горелка была заменена неоновой лампой, спектр которой оставался постоянным. Сравнение интенсивности линии лития производилось с линией неоновой лампы ($\lambda=6688$), причем спектр последней располагался над исследуемым спектром. Линия лития ослаблялась при помощи клина, помещаемого перед щелью спектрографа и передвигаемого перпендикулярно щели по миллиметровой шкале. Клин заполнялся раствором метиленовой синьки произвольной концентрации.

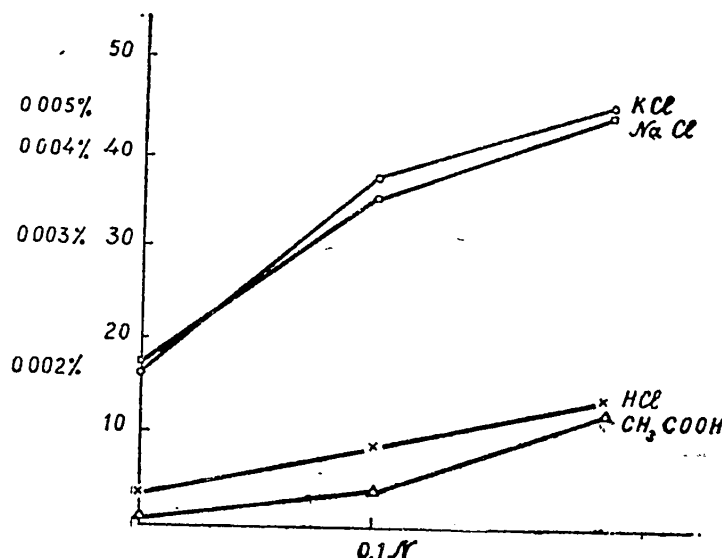
Нижний электрод представлял собой стеклянную чашечку с ножкой; в чашечку впаивалась платиновая проволока, один конец которой выходил наружу и обматывался медной проволокой вокруг ножки, а другой—в чашечке образовывал петлю, в которую вставлялся угольный электрод. Вначале нижний, угольный электрод, имеющий 5—6 мм длины, просверливался насквозь, и по этому каналу жидкость, которая наливалась в сосудик, выходила на поверхность электрода, делая ее постоянно влажной; верхний электрод заострялся на конус. Затем для достижения большого постоянства горения форма электродов была изменена, а именно: верхний и нижний электроды заострялись клином, причем в нижнем электроде вдоль острия клина делалась прорезь вплоть до половины электрода, вследствие чего жидкость капиллярными силами поднималась к поверхности.

Опыты производились следующим образом: готовился ряд растворов KCl, NaCl, HCl и CH₃COOH 0.01 N, 0.1 N и 1 N, содержащие 0.001% лития. Предварительно соли и кислоты проверялись на содержание лития. Контролем служил 0.001% водный раствор лития, интенсивность которого принималась за 0. В стеклянный сосудик наливались последовательно растворы возрастающей концентрации, причем после каждого раствора электроды менялись. Интенсивность линии лития уравнивалась с интенсивностью неоновой линии клином. Опытами было выяснено, что вышеуказанные вещества увеличивают интенсивность линии лития. Результаты опытов приведены на рисунке в виде кривых. По абсциссе откладывался логарифм концентрации растворов, а по ординате—разница между интенсивностью линий лития в исследуемом растворе и интенсивностью в водном растворе, т. е. ΔI , выраженная в миллиметрах шкалы, по которой передвигается клин.

Концентрация лития везде одна и та же. При рассмотрении кривых можно заметить следующее:

- 1) все эти вещества усиливают интенсивность линий лития;
- 2) при возрастании концентрации соответствующих веществ в растворе интенсивность линий лития увеличивается;
- 3) исследуемые вещества неодинаково увеличивают интенсивность, а именно: NaCl и KCl гораздо сильнее, чем HCl и CH_3COOH .

При больших концентрациях лития, а именно при 0.005%, наблюдается меньшее увеличение интенсивности, чем при концентрации 0.001%. Для большей наглядности миллиметровая шкала была програ-



дуирована для водных растворов лития различных концентраций от 0.001 до 0.005%, причем интенсивность при концентрации лития 0.001% вычиталась из интенсивности другой концентрации и лежала, таким образом, в начале координат. Из кривых следует, что NaCl и KCl при концентрации 1 N увеличивают интенсивность в 5—6 раз, в то время как кислоты при этой же концентрации дают увеличение около 2 раз.

Чисто методически это явление интересно потому, что оно увеличивает порог чувствительности и позволяет открывать литий в растворах этих солей в таких концентрациях, которые в водных растворах не могут быть открыты. Так, например, в водном растворе лития 0.00025% линия лития не видна, в то время как в растворах NaCl и KCl она видна отчетливо.

ТРУДЫ БИОГЕОХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ АКАДЕМИИ НАУК СССР, VII
 TRAVAUX DU LABORATOIRE BIOGEOCHIMIQUE DE L'ACADEMIE DE SCIENCES DE L'URSS, VII

С. А. БОРОВИК и Т. Ф. БОРОВИК-РОМАНОВА

О РАСПРЕДЕЛЕНИИ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В РАЗЛИЧНЫХ ЧАСТЯХ ПЛОДОВ И СЕМЯН

Ramage H. в ряде работ изучал состав различных частей растений при помощи спектрального анализа. Им было констатировано резкое различие в концентрации ряда элементов, содержащихся в очень малых количествах (так называемых микроэлементов). Он показал те большие преимущества, которые дает спектральный анализ для оценки концентрации таких элементов, как Mo, Ga, Ti, Cr, Sr, Ba.

В настоящей работе была поставлена задача: применяя метод спектрального анализа, исследовать, какие элементы и в какой степени накапливаются и разделяются в таких резко отличающихся по внешнему виду, составных частях плодов и семян, как скорлупа, эндосперм и внутренние оболочки.

Для анализа тщательно разделялись и подвергались озолению при температуре около 500°. Затем полученная зола вводилась в углубление спектрально-чистого угольного электрода и сжигалась в дуге постоянного тока (100 вольт, 8 ампер). Спектрограммы снимались на кварцевом спектрографе Цейсса Q-24. Большинство элементов определялось по линиям в ультрафиолетовой области, только для Ba, Sr, Ca использованы были линии в видимой области.

Ниже приводится таблица данных для тех микроэлементов, наличие которых обнаружено было с полной несомненностью. Анализировались, но не были обнаружены ни в одном случае следующие элементы: Bi, In, Ge, W, Au, Be, As, Te, Tl, Sb, Cd, V.

Данные этой таблицы показывают, что различные части семян—внешняя, внутренняя оболочки, эндосперм—заметно отличаются по содержанию таких микроэлементов, как Mo, Ga, Ti, Cr, Zn, Ag, Pb, Cu, Ba, Sr. Молибден, медь, цинк, никель концентрируются в эндосперме; во внешней оболочке концентрируются галлий, титан, хром, стронций, барий; во внутренней оболочке обнаружена преимущественная концентрация свинца и серебра.

В работе не ставилась задача получения количественных данных. Мы имели в виду констатировать самый факт накопления того или другого элемента. Эта задача вполне удовлетворительно выполняется качественным спектральным анализом, который был применен в данной работе.

Что касается элементов, содержащихся в большом количестве, то здесь спектральный анализ находится в менее выгодном положении, чем по отношению к микроэлементам, но все же удалось подметить резкую разницу в содержании фосфора, который концентрируется в ядре.

Таблица распределения микроэлементов в различных частях плодов и семян
 P K Na Ca Mg Si Al Fe Mn Ni Co Mo Cr Zl Cu Ag Pb Ga Sr Ba Ti Zr

очень сильные линии слабые линии отсутствие элементов
 очень сильные линии очень слабые линии
 сильные линии слабые линии
 выше средних линий следы линий
 средние линии средние линии

- Эндосперм
- Оболочка
- Эндосперм
- Внутренняя оболочка
- Наружная оболочка
- Эндосперм
- Оболочка
- Эндосперм
- Оболочка
- Эндосперм
- Внутренняя оболочка
- Наружная оболочка
- Желток
- Белок
- Белковая оболочка
- Скорлупа
- 30%
- 75%

- Подсолнух
- Каштан конский
- Грецкий орех
- Тыква
- Земляной орех
- Яйцо курицы
- Мука пшеничная

О РАСПРЕДЕЛЕНИИ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В РАЗЛИЧНЫХ ЧАСТЯХ ПЛОДОВ И СЕМЯН 113

Кальций ведет себя так же, как стронций и барий,—накапливается во внешней оболочке.

С этими данными можно сопоставить результаты, полученные при анализе двух сортов пшеничной муки—30 и 75%; 30% мука дала повышенное по сравнению с 75% мукой содержание молибдена, меди, цинка.

отсутствие
элементов

следы линий

очень слабые
линии

слабые линии

С. А. БОРОВИК и С. К. КАЛИНИН

О ХИМИЧЕСКОМ СОСТАВЕ МОЛОКА ПО ДАННЫМ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

Молоко матери в известном возрасте у млекопитающих является единственным продуктом питания, и различные элементы поступают в организм только за счет их содержания в молоке. Однако изучению элементарного состава молока уделено недостаточное внимание.

Литература по этому вопросу ограничивается небольшим числом работ. Очень мало данных о содержании в молоке микроэлементов. Для определения последних особенно ценным является применение спектрального анализа, — он дает возможность обнаружить присутствие ряда элементов, содержание которых чрезвычайно незначительно. Между тем в целом ряде случаев эти микроэлементы играют очень важную роль в процессах жизни.

Главными составными частями молока являются натрий, калий, кальций, магний, фосфор, хлор, которые были определены химическим анализом. Концентрация этих элементов следующая:

В мг на 100 г	Na	K	Ca	Mg	P	S	Cl
Молоко женщины . . .	24	84	73	4	39	—	55

Задачей спектрального анализа является изучение не главных составных частей, а так называемых микроэлементов, концентрация которых зачастую меньше 0.01% по отношению к весу молока; присутствие этих элементов спектральный анализ констатирует с полной несомненностью.

Методика, примененная в данной работе, состояла в следующем.

Было взято 14 различных проб женского молока вполне здоровых женщин в первый период лактации. Молоко для анализа собиралось непосредственно в стеклянные сосуды, затем оно выпаривалось досуха в фарфоровых чашках и прокаливалось до полного озоления в электрической муфельной печи. Зола в среднем составляла 0.2—0.3% от веса цельного молока.

Для получения спектрограмм применялся кварцевый спектрограф Q-24 фирмы Zeiss. Образцы золы вводились в дугу между двумя электродами из спектрально-чистых углей. Сила тока—8 ампер. Для каждого образца золы приготавливали две спектрограммы: одна при условии, что уголь, содержащий анализируемый образец, являлся отрицательным полюсом, вторая—положительным. Изучение спектрограмм велось в интервале между 2350 до 4600 Å на 48 элементов, дающих в этой области спектра чувствительные линии. При этом не были обнаружены следующие элементы: Be, Sb, Te, Bi, Cd, Ga, Ge,

In, Tl, W, Co, Zr, V, Au, элементы платиновой и редкоземельной группы.

Обнаруженные элементы могут быть разбиты на три группы.

1-я. Главные составные части, о которых упоминалось выше: натрий, калий, кальций, магний, фосфор. Линии этих элементов получились на спектрограмме очень яркими и не давали заметных колебаний яркости в различных пробах.

2-я. Элементы, которые дают сравнительно слабые линии, но обнаружены во всех пробах. В порядке убывающей концентрации они располагаются следующим образом: кремний, железо, медь, марганец, свинец, цинк, алюминий, серебро, молибден, литий.

Наиболее значительные концентрации для этой группы элементов могут быть оценены, как 0.05 до 0.01% (кремний, медь, марганец) к весу золы, при содержании свинца, цинка в пределах от 0.01 до 0.005%. Остальные элементы этой группы содержались в наших образцах в количестве от 0.005 до 0.001%.

3-я. Элементы Ni, Ba, Sr, Ti, Cr, B, Sn содержались в концентрациях меньше 0.001% и обнаружены были не во всех пробах.

Обращает на себя внимание тот факт, что колебание в концентрациях различных элементов неодинаковы, в то время как марганец, медь и отчасти цинк почти не меняют свою концентрацию во всех пробах, содержание серебра, кремния, свинца и никеля значительно колеблется.

В заключение следует обратить внимание на наличие в составе молока женщин таких элементов, как молибден, серебро, литий, являющихся постоянными составными частями. В данной работе было исследовано молоко вполне здоровых и нормально развитых женщин. Представляло бы интерес сравнить, какие изменения будут наблюдаться в составе молока при наличии каких-либо патологических явлений или процессов в организме, и провести параллель с содержанием микроэлементов в молоке других млекопитающих.

ТРУДЫ БИОГЕОХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ АКАДЕМИИ НАУК СССР, VII
 TRAVAUX DU LABORATOIRE BIOGÉOCHIMIQUE DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE L'URSS, VII

М. С. СКАНАВИ-ГРИГОРЬЕВА

К ВОПРОСУ О ХИМИЧЕСКОМ ЭЛЕМЕНТАРНОМ СОСТАВЕ РЫБ

II. СОСТАВ ИКРЫ ОЗЕРНОЙ ФОРЕЛИ

Salmo trutta morpha lacustris

(Свирская форель)

Продолжая работу по химическому элементарному составу *pisces*¹, мы произвели определение состава икры форели. При выборе материала мы руководствовались необходимостью брать испытуемый материал в возможно большем числе экземпляров, чтобы можно было с большей достоверностью судить о среднем элементарном составе. Само собой разумеется, что икринки являются для этой цели совершенно незаменимым объектом, так как их легко достать в большом числе экземпляров. В частности, икра форели представляет значительное преимущество благодаря сравнительно крупным размерам икринок, что очень облегчает точный подсчет их.

Икра была получена нами от Свирского государственного рыбного завода. Она была оплодотворена на месте 1 ноября 1936 г. и была доставлена нам в особой упаковке живой (с глазком) 23 апреля 1937 г.

Нами был произведен точный подсчет икринок. Их оказалось 14 260.

Для определения живого веса взвешивание производилось на аналитических весах с точностью до 3-го знака. Для определения влаги часть материала была взвешена до 4-го знака.

Для взвешивания отсчитывалось при помощи пинцета с костяными наконечниками по 200—400 икринок в бюксы для взвешивания. Всего было сделано 40 взвешиваний, причем колебания в весе наблюдались совершенно незначительные. Суммарный живой вес получился равным 1383.34 г, средний вес одного экземпляра равен 0.0970 г, колебания в весе между наименьшим (0.0957) и наибольшим (0.0996 г) равны 0.0039.

Принимая во внимание то обстоятельство, что высушивание живого вещества при температурах близких к 100° сопровождается несомненной потерей части летучих органических составных частей, мы сушили икру очень осторожно при температуре, не превышающей 25°. Для высушивания икра была распределена в один слой на марлевой сетке, натянутой на деревянные рамки. Сверху на икру направлялось при помощи рефлектора тепловое излучение лампы накаливания, расстояние которой от икры легко можно было регулировать так, чтобы температура не превышала 25°. Снизу время от времени продувался сухой, слегка подогретый воздух.

В течение нескольких суток икра была высушена до постоянного веса. Потеря влаги при этих условиях равнялась 65.83%. После этого

¹ См.: Сканави-Григорьева, Труды Биогеохимической лаборатории, вып. V.

икра (по случайным обстоятельствам) сохранялась в течение целого года в полуоткрытых сосудах, и потеря влаги увеличилась за этот долгий срок всего лишь до 66.15%.

Для проверки часть материала была высушена нами при 75° до постоянного веса, потеря в весе при этих условиях получилась приблизительно на 1.5—2% больше. Среднее из трех определений оказалось равным 67.78%.

Нами было определено содержание следующих элементов: С, Н, N, P, S, Cl, Si, Na, K, Mg, Ca, Fe, Mn.

Ввиду того, что высушенную икру можно было путем растирания (растирание производилось нами в агатовой ступке) привести в состояние полной гомогенности, результаты параллельных определений получились хорошо совпадающими между собой.

Далее приводятся следующие результаты определений.

О п р е д е л е н и е в л а г и

При 25°

Взятое количество икринок	Вес, в г	Потеря в весе, в г	В %	Среднее, в %
13 660	1324.35	870.95	65.83	66.15
То же количество	—	876.15	66.15	

Через 1 год при 75°

I	200	19.8852	13.4740	67.76	67.78
II	200	19.6784	13.3404	67.79	
III	200	19.4228	13.1723	67.81	

О п р е д е л е н и е у г л е р о д а

Навеска, в г сух. вещ.	CO ₂ , в г	С, в г	В %	Среднее, в %	
I	0.1054	0.1968	0.0537	50.95	50.42
II	0.1056	0.1935	0.0528	50.00	
III	0.1912	0.3527	0.0962	50.31	

О п р е д е л е н и е в о д о р о д а

	H ₂ O, в г	Н, в г			
I	0.1054	0.0753	0.0084	7.97	7.95
II	0.1056	0.0760	0.0085	8.05	
III	0.1912	0.1341	0.0150	7.84	

О п р е д е л е н и е а з о т а

N, в г

I	1.2292	0.1294	10.53	10.32
II	0.9935	0.1004	10.11	
III	1.1175	0.1155	10.33	

О п р е д е л е н и е ф о с ф о р а

	Молибден. соединение	P, в г			
I	3.4669	1.9600	0.0324	0.93	0.89
II	4.5378	2.3960	0.0396	0.88	
III	4.4583	2.4802	0.0410	0.92	
IV	4.3602	2.2691	0.0375	0.86	

О п р е д е л е н и е с е р ы

	BaSO ₄	S, в г	В %		
I	4.2304	0.1327	0.0182	0.43	0.43
II	4.3899	0.1406	0.0193	0.44	
III	4.0088	0.1155	0.0163	0.41	

118

М. С. СКАНАВИ-ГРИГОРЬЕВА

Определение хлора

Навеска, в г сух. вещ.		Cl, в г	В %	Среднее, в %
I	4.1381	0.0171	0.41	0.40
II	3.9972	0.0157	0.39	
III	4.9068	0.0201	0.41	
IV	5.1654	0.0207	0.40	

Зола

I	5.0978	0.1964	3.85	3.87
II	5.7484	0.2231	3.88	

Определение кремния

		SiO ₂	Si, в г		Среднее, в %
I	5.0978	0.0019	0.0009	0.0174	1.82 · 10 ⁻²
II	5.7484	0.0024	0.0011	0.0191	

Определение натрия

		Тройная соль	Na, в г		Среднее, в %
I	3.4569	0.3863	0.0058	0.176	0.17
II	4.5378	0.5174	0.0077	0.170	
III	4.4583	0.3708	0.0055	0.124	
IV	4.3602	0.5140	0.0077	0.176	

Определение калия

		Комплексная соль	K, в г		Среднее, в %
I	6.2284	0.2080	0.0373	0.59	0.51
II	6.8046	0.2010	0.0340	0.53	
III	4.5378	0.1049	0.0188	0.42	

Определение магния

		Mg пирофосфат	Mg, в г		Среднее, в %
I	5.0978	0.0197	0.0043	0.084	0.08
II	5.7484	0.0224	0.0049	0.085	

Определение кальция

		CaO	Ca, в г		Среднее, в %
I	5.0978	0.0134	0.0096	0.188	0.19
II	5.7484	0.0102	0.0106	0.184	

Определение железа

		Fe, в г		Среднее, в %
	6.5982	8.8 · 10 ⁻⁴	1.3 · 10 ⁻²	1.2 · 10 ⁻²
	5.7484	6.0 · 10 ⁻⁴	1.1 · 10 ⁻²	

Определение марганца

		Mn, в г		Среднее, в %
I	6.5982	9.5 · 10 ⁻⁵	4.4 · 10 ⁻³	1.27 · 10 ⁻³
II	5.7484	6.3 · 10 ⁻⁵	1.1 · 10 ⁻³	

Средний процентный состав икры *Salmo trutta morpha lacustris*
(Свирской форели)

Потеря при высушивании

при 25° — 66.15

при 75° — 67.78

Потеря при прокаливании (темнокрасное каление)
(органическая часть)

29.98%

Зола в высушенном веществе

3.87%

Элементы	На сухое вещество	На живой вес
C	50.42	17.07
H	7.94	10.09
N	10.32	3.49
P	0.89	0.30
S	0.43	0.14
Cl	0.40	0.14
Na	0.17	0.06
K	0.51	0.17
Mg	0.08	0.02
Ca	0.19	0.06
Si	$1.84 \cdot 10^{-2}$	$6.2 \cdot 10^{-3}$
Fe	$1.20 \cdot 10^{-2}$	$4.0 \cdot 10^{-3}$
Mn	$1.27 \cdot 10^{-3}$	$4.3 \cdot 10^{-4}$
O (по разности)	28.62	68.45

Чтобы сопоставить полученные нами результаты с данными, приведенными в соответственных работах других авторов, мы свели в таблицу имеющиеся в литературе сведения по химическому составу икры семейства *Salmonidae* — *Salmo fario*, *Salmo trutta*, *Salmo fontinalis* и *Salmo salar* (стр. 121). К сожалению, не все авторы приводят точное название вида исследованного ими материала и дают анализы просто под общим собирательным названием: „форели“; „лосось“.

Данных по химическому элементарному составу икры семейства *Salmonidae* имеется очень мало, и имеющиеся данные колеблются у различных авторов для различных видов *Salmo* в значительных пределах. Даже в определениях воды заметны большие расхождения. Большинство работ относится к сравнительно давнему времени.

Наблюдаемые отклонения можно объяснить, помимо неизбежных ошибок опыта, во-первых, различием в примененных методах определений и, во-вторых, истинным различием в составе, вызываемом локальными условиями, которые связаны с пищевым режимом водоемов, местом сбора, возрастом организмов и, главное, различием в способах взятия живого веса, что является одним из важнейших условий для возможности унифицировать результаты определения.

Приведенные выше анализы проведены по определенной системе со строгим соблюдением указанных в нашей статье I условий и могут считаться поэтому довольно близко отвечающими среднему химическому составу икры форели, разводимой на Свирском рыбном заводе.

В заключение выражаю мою благодарность Е. С. Товбиной за помощь в производстве анализов.

Химический элементарный состав икры рыб семейства Salmonidae

Вид Бес 1 экз., в г	H ₂ O	Зола		C		N		P		Fe		Автор
		Свеж.	Сух.	Свеж.	Сух.	Свеж.	Сух.	Свеж.	Сух.	Свеж.	Сух.	
Форели <i>Salmo trutta</i>												
0.0882	66.12	—	—	18.97	4.7	—	—	—	—	—	—	Tangl F. a.
0.0889	66.67	—	—	18.59	4.1	—	—	—	—	—	—	Farkas K.
0.0863	66.08	—	—	18.94	4.10	—	—	—	—	—	—	
		Оплодотворенная										
0.0833	65.06	—	—	19.66	4.28	—	—	—	—	—	—	König J. a. Grossfeld J.
<i>Salmo trutta</i> (?)	63.85	1.63	4.51	—	4.45	12.89	—	—	—	—	—	Pearse A.
(Trout)	67.17	1.25	3.8	—	—	—	—	—	—	—	—	Mc Clendon
0.062	72.6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Fauré-Frémiét E. et
Trout (?)	58.50	1.25	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Garrault H.
<i>Salmo fario</i>	63.0	—	—	—	—	—	—	0.74	3.70	0.022	0.064	Paton D.
<i>Salmon</i> (?)	—	—	—	—	—	—	—	0.42	—	—	—	Vageler H.
Trout (?)	60.90	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Milroy F.
<i>Salmo trutta</i>	56.70	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Kronfeld P. a.
Trout (?)	68.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	S. Schemnizki F.
<i>Salmon</i>	66.2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
<i>Salmo fario</i>	61.40	0.87	2.26	—	—	—	—	—	—	—	—	Balland M.
<i>Salmon</i> (?)												
	Зола	Cl	Na	K	Mg	Ca						
<i>Salmo fontinalis</i>	1.51	0.163	0.025	0.218	0.060	0.047						Bialescewicz K.
<i>Salmo salar</i>	1.57	0.119	0.018	0.239	0.045	0.103						

ЛИТЕРАТУРА

- Сканин-Григорьева М. С., Тр. Биохимической лаборатории АН СССР.
 Needham, Chemical Embryology, 1921, 1.
 Tangl F., Farkas K., Pflügers. Arch. f. d. ges. Physiol, 1904, 104, 624, 627.
 Pearse A., Ecology, 1925, 9, 7.
 Bialescawicz K., Ann. Physiol. Physchim. Biol., 1928, 4, 190.
 König J., Grossfeld, Journ. Biochem. Zeitschr., 1913, 54, 351; Zeitschr. f. Untersuch
 Nahrungs u. Genuss-Mittel, 1914, 27, 502.
 Mc Clendon, T. Americ. Journ. Phys, 1915, 38, 73.
 Fauré-Frémiét E., Garrault, Journ., Bull. Soc. chim. biol., 1922, 4, 379, 429;
 C. R 1922, 174, 1375.
 Vageler H., Biochem. Zeitschr., 1909, 17, 213.
 Milroy T., Ann. Rep. Scott Fish., 1898, 16, 135.
 Paton D., Labor. Rep. of the Royal. coll. phys. Edin., 1900; Ann. Rep. Scott. Fish.,
 1898, 18, 1; Journ. Physiol., 1897, 22, 333.
 Kronfeld P., Schemnizki F., Arch. f. Entwicklungs mech., 1926, 107, 129.
 Balland M., C. R., 1898, 126, 1728.
 Boureel P., C. R., 1898, 128, 1120.
 Stock A., Cucuel F., Naturwissensch., 1934, 4, 22/24, 392.
 Fellenberg T., Biochem. Zeitschr, 1924, 152, 116—190.
 Greig E., Journ. Physiol., 1897, 22, 393; Labor. Rep. of the Royal coll. phys. Edin.,
 1900, 17.

ТРУДЫ БИОГЕОХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ АКАДЕМИИ НАУК СССР, VII
 TRAVAUX DU LABORATOIRE BIOGÉOCHIMIQUE DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE L'URSS, VII

Т. И. ГОРШКОВА

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА КРАСНОГО КЛЕВЕРА

Материалом для данного исследования послужил красный клевер *Trifolium pratense* (Sativum serotinum), собранный в 1932 г. на полях Шатиловской областной сельскохозяйственной опытной станции, расположенной в Новосильском районе Тульской области. Собранный клевер представлен местными нечистосортными посевами, взятыми с хозяйственных полей станции.

Вся работа по сбору растений велась по заданию акад. В. И. Вернадского под руководством проф. А. Н. Лебеяднца. Подробное описание всей работы А. Н. Лебеяднца дает в своей статье, озаглавленной „Определение геохимических постоянных для некоторых сельскохозяйственных растений северной половины центральной части черноземной полосы“, напечатанной в „Трудах Биогеохимической лаборатории“, т. I, 1930 г.

Прежде чем приступить к описанию химического анализа, я позволю себе дать краткое описание методики сбора материала, заимствованное из статьи А. Н. Лебеяднца.

Работа по сбору материала состояла из ряда последовательных манипуляций, окончившихся подготовкой материала к анализу. Операции эти были следующие.

1. Определение K_3 — средней густоты произрастания растений в их наиболее благоприятном развитии.

Для клевера были выделены две площадки размером 2×2 м.

После фиксации площадки производилось удаление всей сорной растительности путем пропалывания руками, а затем выкапывали все учитываемые растения. Обозначая площадь выбитой площадки через S , число найденных растений через N , получали $K_3 = \frac{S}{N}$.

2. Определение m — среднего веса растения.

При выкапывании растений отмечалось время начала и конца выкапывания, причем все выкапывание велось так, чтобы занять не больше 25 мин. Выкопанные растения после пересчета поступали на обрезку корней. Корни собирались количественно и поступали на весы Беранже. Взвешивались отдельно стебли и отдельно корни, причем последние перед взвешиванием еще раз старательно очищались от земли, приставшие комочки которой, если нужно было, разминались пальцами. Полученный вес растений с площадки d , деленный на число растений с площадки N , дает $m = \frac{d}{N}$. Отдельное взвешивание корней и стеблей было вызвано тем обстоятельством, что в то время как надземную часть можно было собрать очень точно, сбор корней всегда производился только частично и, как указывает А. Н. Лебеяднец, не превышал 70% от общего числа.

3. Определение q — среднего числа семян на одно растение.

Обмолот клевера производился таким образом, что все головки обрывались, подсушивались около печи и пропускались через модельную терку селекционного отдела по три раза. Отделение зерен от мякины производилось на ситах и легким отдуванием из коробок. Мякина количественно собиралась и присоединялась к соломе. Полученное число семян N , деленное на число растений n , дает:

$$q = \frac{N}{n}$$

На основании величин K_3 , m и q были вычислены еще три величины:

- λ —коэффициент темпа размножения,
- v_3 —скорость распространения в м/сек,
- I_3 —кинетическая геохимическая энергия.

Все данные, полученные для красного клевера, приведены в табл. 1.

Таблица 1

	К о н с т а н т ы					
	K_3	m	q	λ	v_3	I_3
	Площадь, занимаемая растением, в см ²	Вес в земле растения с корнями, в г	Число семян на 1 растение	Кoeffициент темпа размножения	Скорость распространения, в м/сек	Кинетическая геохимическая энергия
<i>Trifolium pratense</i>	190.0	23.50	406	0.0237	20.1	4 410
var <i>folioum</i>	224.3	24.30	407	0.0237	20.2	4 800
Среднее	207.2	23.90	406.5	0.0237	20.1	4 600

Химический анализ

Несмотря на то, что при химическом исследовании клевера перед нами стояла задача дать химический состав всего клевера, отнесенный к живому растению, т. е. растению, находящемуся в почве, анализ был проведен отдельно для всей надземной части растения (мякина, солома и семена) и обязательно для корней, а затем, складывая данные двух этих анализов, мы вычисляли средний состав живого вещества клевера.

Причиной такого разделения послужили, во-первых, то отмеченное нами уже выше обстоятельство, что корни не все полностью были взяты из земли, а, во-вторых, то, что на корнях оставалось сравнительно много земли, поэтому, прежде чем анализировать корни, их приходилось обмывать дистиллированной водой, а затем снова подсушивать. Такое обмывание водой, возможно, извлекает из корней некоторую часть растворимых солей, и потому анализ корней клевера всегда дает не вполне точные результаты.

Для химического анализа надземной части красного клевера материал был взят с двух делянок, и обе пробы проанализированы отдельно. Корни проанализированы только со второй делянки. Так как до анализа части клевера—солома, мякина, семена и корни—хранились отдельно, то перед анализом они все были взвешены, также каждая отдельно. Затем был сложен вес соломы, мякины и семян и вычислен процент влажности всей надземной части. Корни клевера были взвешены отдельно, и для них также вычислен процент влажности.

Чтобы получить среднюю пробу для анализа, бралась определенная часть всех составных частей; крупные части, как солома и корни,

измельчались ножницами и затем пропускались через кофейную мельницу.

Из приготовленной пробы часть поступала на анализ С, N, H и S, а часть шла на озоление.

Чтобы получить золу как надземной, так и подземной части, сухое вещество помещалось в фарфоровую чашку, смачивалось серной кислотой и затем постепенно прокаливалось. В силу такой обработки была получена зола, представляющая собой по преимуществу сернокислые соли различных элементов.

Полученная зола взвешивалась и вычислялся множитель для пересчета золы на сухое вещество. Все данные по взвешиванию всех составных частей в различном состоянии даны в табл. 2

Таблица 2

№ пробы	Живой вес клевера, в г		Вес сухого вещества в момент анализа, в г		Потеря при высушивании, в %		Множитель для пересчета сухого на живое		Множитель для пересчета золы на сухое
	Надземная часть	Корни	Надземная часть	Корни	Надземная часть	Корни	Надземная часть	Корни	
1	9 999	1 265	5 010	438	49.9	65.37	1.9955		10.288
2	9 171	1 040	5 041	340	45.03	66.5	1.8189	3	10.457

Таблица 3

	Данные анализов, в % к золе								
	Надземная часть						Корни		
	I делянка			II делянка			II делянка		
	I	II	Среднее	I	II	Среднее	I	II	Среднее
SiO ₂	15.02	14.84	14.94	16.53	16.21	16.38	22.06	21.92	21.99
TiO ₂	0.10	0.13	0.12	0.13	0.13	0.13	0.63	0.73	0.68
Mn	0.13	0.13	0.13	0.08	0.10	0.09	0.03	0.03	0.03
P ₂ O ₅	3.91	4.27	4.09	4.08	3.77	3.94	5.54	5.25	5.39
Al ₂ O ₃	1.03	0.85	0.94	1.67	1.58	1.63	0.52	0.37	0.44
Fe ₂ O ₃	1.96	1.96	1.96	1.86	1.70	1.78	0.41	0.41	0.41
CaO	18.74	18.76	18.75	17.69	17.99	17.83	11.27	10.98	11.13
MgO	8.19	8.75	8.33	7.55	7.79	7.69	14.01	13.79	13.84
K ₂ O	9.13	8.91	9.02	9.82	10.04	9.93	8.95	9.13	9.04
Na ₂ O	2.87	2.96	2.91	2.94	2.74	2.84	14.09	13.74	13.92
SO _B			38.93			38.64			
			100.10			100.01			76.87

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА КРАСНОГО КЛЕВЕРА

125

Все данные анализов были пересчитаны на элементы, приведенные в табл. 4.

Таблица 4

	Данные анализов, в % к золе								
	Надземная часть клевера						Корни		
	I делянка			II делянка			II делянка		
	I	II	Сред- нее	I	II	Сред- нее	I	II	Сред- нее
Si . . .	7.05	6.96	7.01	7.76	7.61	7.69	10.35	10.28	10.31
Ti . . .	0.06	0.078	0.069	0.078	0.078	0.078	0.378	0.438	0.408
Mn . . .	0.13	0.13	0.13	0.08	0.10	0.09	0.03	0.03	0.03
P . . .	1.71	1.87	1.79	1.78	1.68	1.73	2.42	2.29	2.36
Al . . .	0.55	0.45	0.50	0.89	0.84	0.86	0.27	0.19	0.23
Fe . . .	1.37	1.37	1.37	1.30	1.19	1.25	0.28	0.28	0.28
Ca . . .	13.30	13.50	13.40	12.65	12.86	12.75	8.05	7.85	7.95
Mg . . .	4.94	5.10	5.02	4.56	4.70	4.63	8.41	8.27	8.34
K . . .	7.61	7.37	7.48	8.15	8.34	8.24	7.43	7.58	7.50
Na . . .	2.12	2.20	2.16	2.22	2.07	2.14	10.45	10.19	10.32
S . . .	15.60	15.54	15.57	15.35	15.55	15.45			
O . . .	45.47	45.73	45.60	45.82	45.65	45.82			
Сумма зольных элементов	100.01	100.20	100.01	100.70	100.65	100.66			
	38.94	38.93	38.94	39.53	39.46	39.39	48.06	47.40	47.73

При пересчете на сухое вещество получили данные, приведенные в табл. 5:

Таблица 5

	Данные, в % на сухое вещество								
	Надземная часть клевера						Корни клевера		
	I делянка			II делянка			II делянка		
	I	II	Сред- нее	I	II	Сред- нее	I	II	Сред- нее
Si . . .	0.69	0.67	0.68	0.742	0.727	0.735	0.517	0.519	0.518
Ti . . .	0.0058	0.0075	0.0067	0.0074	0.0074	0.0074	0.0189	0.0219	0.020
Mn . . .	0.0126	0.0126	0.0126	0.0077	0.0095	0.0086	0.0005	0.0005	0.0005
P . . .	0.166	0.181	0.173	0.176	0.154	0.165	0.121	0.114	0.1175
Al . . .	0.058	0.038	0.048	0.086	0.079	0.082	0.0135	0.0095	0.011
Fe . . .	0.133	0.133	0.133	0.124	0.114	0.12	0.014	0.014	0.01
Ca . . .	1.292	1.312	1.312	1.209	1.229	1.219	0.4025	0.3925	0.397
Mg . . .	0.480	0.495	0.487	0.436	0.449	0.442	0.4205	0.4135	0.416
K . . .	0.739	0.716	0.72	0.779	0.797	0.788	0.3715	0.379	0.375
Na . . .	0.206	0.213	0.21	0.212	0.198	0.204	0.522	0.509	0.5157
Сухие золь- ные элементы			(3.77)			(3.77)			(2.3888)
C . . .	41.77	41.77	41.77	40.47	40.68	40.58	40.32	42.36	41.34
N . . .	1.89	1.86	1.88	1.88	1.98	1.93	0.889	0.790	0.839
H . . .	4.76	5.13	4.95	4.90	5.00	4.95	5.53	5.55	5.54
S . . .	0.12	0.14	0.13	0.13	0.13	0.13			0.32
O . . .	по-разн.		48.24			48.64			49.58
Сумма . .			100.74			100.0			100.0

При пересчете на живое вещество получили данные, приведенные в табл. 6.

Таблица 6

	Данные, в % на живое вещество								
	Надземная часть кл. вера						Корни		
	I делянка			II делянка			II делянка		
	I	II	Среднее	I	II	Среднее	I	II	Среднее
Si . . .	0.345	0.337	0.341	0.407	0.400	0.403	0.1725	0.173	0.1727
Ti . . .	0.0029	0.0038	0.0036	0.0041	0.0011	0.0041	0.0053	0.0073	0.0068
Mn . . .	0.0063	0.0063	0.0063	0.0042	0.0052	0.0047	0.00017	0.00017	0.0017
P . . .	0.083	0.091	0.087	0.0967	0.085	0.090	0.010	0.038	0.039
Al . . .	0.029	0.019	0.024	0.0467	0.044	0.045	0.0045	0.032	0.0039
Fe . . .	0.0667	0.0667	0.0667	0.0683	0.063	0.0656	0.0047	0.0047	0.0047
Ca . . .	0.643	0.637	0.650	0.665	0.676	0.67	0.1340	0.1308	0.1325
Mg . . .	0.240	0.248	0.244	0.239	0.247	0.243	0.1400	0.1378	0.1357
K . . .	0.376	0.359	0.367	0.428	0.438	0.433	0.1238	0.1263	0.1285
Na . . .	0.103	0.107	0.105	0.116	0.108	0.112	0.174	0.167	0.1719
Сумма зольных элементов . . .			(1.895)			(2.1072)			0.7951
C . . .	20.98	20.98	20.98	22.25	22.36	22.30	13.44	14.12	13.78
N . . .	0.957	0.932	0.947	1.02	1.01	1.015	0.296	0.263	0.279
H . . .	2.55	2.39	2.47	2.69	2.93	2.81	1.84	1.84	1.84
S . . .	0.066	0.076	0.071	0.071	0.071	0.071			7.39
O . . .	по разн.		68.15			66.69			0.1066
Cl . . .			Следы			Следы			75.81
			100.0			100.0			100.0

Чтобы получить анализ, отнесенный ко всему растению, данные надземной части и корней II делянки сложены и разделены на 2.

Полученные результаты приведены в табл. 7.

Таблица 7

	Данные, в % на живое вещество всего клевера		
	I	II	Среднее
Si . . .	0.29	0.29	0.29
Ti . . .	0.0052	0.0057	0.0054
Mn . . .	0.00218	0.0026	0.0024
P . . .	0.058	0.0601	0.065
Al . . .	0.0256	0.0236	0.03
Fe . . .	0.0365	0.0338	0.04
Ca . . .	0.401	0.403	0.40
Mg . . .	0.189	0.1924	0.19
K . . .	0.26	0.282	0.28
Na . . .	0.145	0.138	0.14
Сумма зольных элементов			1.43
C . . .	17.85	18.24	18.05
N . . .	0.65	0.64	0.65
H . . .			8.55
S . . .			0.69
O . . .	по разн.		71.24
			100.0

Анализ золы был проведен обычным методом силикатного анализа. Определение С и Н велось в печи для элементарного анализа. N определялся по Кюельдалю.

ТРУДЫ БИОГЕОХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ АКАДЕМИИ НАУК СССР, VII
 TRAVAUX DU LABORATOIRE BIOGEOCHIMIQUE DE L'ACADEMIE DES SCIENCES DE L'URSS, VII

С. Г. ЦЕЙТЛИН

СОДЕРЖАНИЕ РАДИОАКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В НЕКОТОРЫХ ПОЧВАХ КРЫМСКОГО ПОЛУОСТРОВА, ВЗЯТЫХ ПО ВЕРТИ- КАЛЬНОМУ РАЗРЕЗУ

В 1941 г. Биогеохимической лабораторией была поставлена работа по изучению радиоактивных элементов в почвах по вертикальному разрезу до подстилающей породы.

Работа эта имела целью выяснить на хорошо изученных почвах Союза ССР условия миграции радиоактивных элементов в связи с почвообразованием.

Для этой цели были взяты некоторые образцы крымских почв, хорошо изученные И. Н. Антиповым-Каратаевым и любезно предоставленные для нашей работы.

Образцы почв и подстилающих пород переводились в раствор следующим образом.

Средняя проба в 15 г прокаливалась для удаления органических веществ и сплавлялась в железном тигле со смесью, состоящей из 5-кратного количества КОН, 2-кратного количества соды и 0.1 г $BaCl_2$. Сплав выщелачивался горячей водой. Нерастворимый остаток отфильтровывался (фильтрат практически не содержал изотопов радия), тщательно промывался 10% раствором соды для лучшего удаления кремневой кислоты и растворялся в HCl (1:1). Обычно весь нерастворимый в воде остаток переходил в раствор; если же оставалась небольшая нерастворимая часть, то она отфильтровывалась, прокаливалась, сплавлялась с содой, выщелачивалась горячей водой и HCl и присоединялась к общему солянокислому раствору.

В растворе обычным методом осаждался $BaSO_4$, который затем отфильтровывался, промывался горячей водой, прокаливался и сплавлялся с содой для перевода сернокислого бария, а вместе с ним Ra и ThX в углекислые соединения. Содовый сплав выщелачивался водой, отфильтровывался, тщательно промывался 10% раствором соды и растворялся в слабой HCl (1:8).

Раствор, содержащий изотопы радия (Ra, MsTh, ThX), концентрировался до нужного объема (50—60 см³) и переносился в промывалку-барботер для измерения по эманации Ra и ThX. Измерения радия производились на струнном электрометре Лютц—Эдельмана с ионизационной камерой объемом в 1.5 л.

Количество ThX определялось по Th на том же электрометре методом непрерывного тока воздуха, по сравнению с эталонным раствором Th. Из количества ThX вычислялось количество равновесного с ним Th, причем учитывался распад ThX в течение времени измерения раствора.

Результаты измерения радиоактивности приведены в табл. 1.

Количество Ra и Th бралось среднее из измерений двух параллельных проб.

128

С. Г. ЦЕЙТЛИН

Таблица 1

Количество Ra и Th в почвах

№ по порядку	№ разреза почвы, по Ангинову-Карагаеву	Название почвы	Глубина, в см	Среднее количество Th, вычисленное по Th, в %	Среднее количество Ra, в %	Отношение содержания Th в почве к содержанию Th в подстилающей породе	Отношение содержания Ra в почве к содержанию Ra в подстилающей породе
1	15	Бурая лесная почва на диоритах; гора Чамны-Бурун-Урага	0-10a	$2.20 \cdot 10^{-4}$	$3.16 \cdot 10^{-11}$	3.7	3.1
2	15	То же	50-55	$2.10 \cdot 10^{-4}$	$2.18 \cdot 10^{-11}$	3.5	2.0
3	15	Диорит	—	$0.6 \cdot 10^{-4}$	$1.09 \cdot 10^{-11}$	—	—
4	36	Краснозем на известняке; икитский сад, урочище Красный Чаир	0-11	$6.47 \cdot 10^{-4}$	$19 \cdot 10^{-11}$	43	6.5
5	36	То же	20-30	$12.10 \cdot 10^{-4}$	$13.4 \cdot 10^{-11}$	80	4.5
6	36	"	35-50	$9.10 \cdot 10^{-4}$	$8.27 \cdot 10^{-11}$	60	2.9
7	36	Известняк	—	$0.15 \cdot 10^{-4}$	$2.89 \cdot 10^{-11}$	—	—
8	38	Выщелоченный чернозем на изверженных породах Карадаг . .	0-11	$5.60 \cdot 10^{-4}$	$4.10 \cdot 10^{-11}$	1.7	0.8
9	38	То же	20-26	$4.69 \cdot 10^{-4}$	$3.5 \cdot 10^{-11}$	1.4	0.7
10	38	Порода	—	$3.3 \cdot 10^{-4}$	$5.18 \cdot 10^{-11}$	—	—
11	144	Бурая лесная почва на диорите; гора Кастель	0-10a	$3.20 \cdot 10^{-4}$	$9.2 \cdot 10^{-11}$	0.8	4.4
12	144	То же	40-60	$2.25 \cdot 10^{-4}$	$6.01 \cdot 10^{-11}$	0.56	2.9
13	144	Диорит	—	$4 \cdot 10^{-4}$	$2.11 \cdot 10^{-11}$	—	—

Таблица 2

Элементы	Диорит	.Бурая лесная почва на диорите (разрез № 15)		
		0-10 см	10-18 см	50-55 см
SiO ₂	53.16	48.82	55.32	54.49
TiO ₂	0.31	0.51	0.68	0.57
Al ₂ O ₃ + P ₂ O ₅	17.34	12.20	16.45	17.42
Fe ₂ O ₃	11.91	10.01	11.16	1.88
MnO	0.58	0.92	0.72	0.70
CaO	9.05	2.38	1.62	1.70
MgO	1.82	1.67	1.89	2.31
K ₂ O	1.08	0.65	0.62	0.68
Na ₂ O	3.12	1.33	1.51	1.89
H ₂ O	2.42	11.41	5.90	6.00
Потеря при прокаливании	2.42	22.39	10.80	7.45
Гумус	—	10.98	4.90	1.45
Ra	$1.09 \cdot 10^{-11}$	$3.4 \cdot 10^{-11}$	—	$2.8 \cdot 10^{-11}$
Th	$0.6 \cdot 10^{-4}$	$2.20 \cdot 10^{-4}$	—	$2.10 \cdot 10^{-4}$
Ra/CaO	$1.2 \cdot 10^{-12}$	$0.93 \cdot 10^{-12}$	—	$1.23 \cdot 10^{-12}$
Th/R ₂ O ₃	$2 \cdot 10^{-6}$	$10 \cdot 10^{-6}$	—	$7 \cdot 10^{-6}$

СОДЕРЖАНИЕ РАДИОАКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В НЕКОТОРЫХ ПОЧВАХ КРЫМСКОГО П-ОВА 129

Из приведенной таблицы видно, что все взятые для анализа почвы обогащены Ra и Th по сравнению с подстилающей породой, причем несколько более обогащенными являются верхние горизонты почвы.

Наиболее обогащенной Ra и Th относительно подстилающей породы является почва на известняке (разрез № 36). При этом почва обогащена Th во много раз больше, чем радием.

Для объяснения условий обогащения почвы радиоактивными элементами необходимо сопоставить химический состав почвы и подстилающей породы.

В табл. 2 и 3 приводятся данные химического анализа двух образцов почвы (разрезы № 15 и 36), по данным И. Н. Антипова-Каратаева, и полученные нами данные радиохимического анализа.

Особенный интерес представляет почва на известняке (разрез № 36), благодаря резкому различию как в содержании радиоэлементов, так и в химическом составе породы и почвы.

Естественно было предположить, что Ra будет следовать за Ca, а Th за R_2O_3 .

Действительно, отношение Th/R_2O_3 выдерживается более постоянно, нежели его абсолютное содержание в почве. Отношение Ra/CaO менее постоянно.

При разрушении известняка происходит значительная потеря Ca, тогда как Ra остается на месте. Естественно высказать предположение, что Ra и Th связаны с акцессорными минералами известняка, которые переходят в terra rossa; в то время как почва на диорите не отличается резко от подстилающей ее породы как по своему химическому составу, так и по содержанию Ra и Th.

Таблица 3

Элементы	Известняк	Краснозем на известняке (разрез № 36)		
		1—11 см	20—30 см	35—50 см
SiO ₂	1.64	55.29	57.21	56.99
TiO ₂	—	—	—	—
Al ₂ O ₃ + P ₂ O ₅	0.72	17.01	21.15	21.05
Fe ₂ O ₃	0.51	5.88	7.65	7.92
MnO	Следы	Следы	Следы	Следы
CaO	53.84	2.74	2.12	2.20
MgO	0.87	1.17	1.54	1.51
K ₂ O	0.04	1.03	0.78	0.76
Na ₂ O	0.29	0.44	0.26	0.30
H ₂ O	0.40	10.59	6.82	6.92
Потеря при прокаливании	42.99	15.71	9.47	9.05
Гумус	0.12	4.96	2.57	2.13
Ra	$2.9 \cdot 10^{-11}$	$19.0 \cdot 10^{-11}$	$13.4 \cdot 10^{-11}$	$8.3 \cdot 10^{-11}$
Th	$0.15 \cdot 10^{-4}$	$6.47 \cdot 10^{-4}$	$12.1 \cdot 10^{-4}$	$9.10 \cdot 10^{-4}$
Ra/CaO	$0.54 \cdot 10^{-12}$	$69 \cdot 10^{-12}$	$61.4 \cdot 10^{-12}$	$37.7 \cdot 10^{-12}$
Th/R ₂ O ₃	$2.5 \cdot 10^{-6}$	$28 \cdot 10^{-6}$	$41.8 \cdot 10^{-6}$	$31.4 \cdot 10^{-6}$

Ш. Е. КАМИНСКАЯ
 К НАХОЖДЕНИЮ ТИТАНА В ОРГАНИЗМАХ
 СООБЩЕНИЕ II

В настоящей работе подверглись исследованию на содержание Тi растительные и животные организмы, сухопутные и водные, собранные из различных местностей, принадлежащие к различным биоценозам.

Определение Тi велось по методу, основанному на принципе Weller'a, проверка которого, как и самый метод, описаны в предыдущей работе.

Сухопутные растения представлены преимущественно злаками, бобовыми, овощами и плаунами (табл. 1).

Содержание Тi у злаков колеблется в пределах двух порядков: 10^{-3} — 10^{-4} от $3.8 \cdot 10^{-3}\%$ у *Phleum pratense* L. до $1.4 \cdot 10^{-4}\%$ у *Calamagrostis epigeios* Roth. Бобовые дают более высокое содержание Тi. Преобладающий порядок— 10^{-3} . В случае *Pisum sativum* L. найдено $6.3 \cdot 10^{-4}\%$ Тi, ближе стоящее также к порядку 10^{-3} .

Можно считать, что бобовые относятся к числу растений, относительно более богатых Тi. Однако обогащение клубеньков бобовых растений титаном, на что указывали некоторые авторы, не подтвердилось в случае с *Lupinus angustifolius* L., так как разница между $2.2 \cdot 10^{-3}$ Тi у клубеньков по сравнению с $2.1 \cdot 10^{-3}\%$ у целых растений незначительна и должна быть отнесена за счет ошибки определения.

Высокое содержание Тi обнаруживают и представители других групп растений: хвощей, плаунов, мхов. Все они находятся в порядке 10^{-3} или приближаются к нему, имея порядок 10^{-4} с высоким коэффициентом.

Из наземных животных организмов исследованы только насекомые. Они обнаруживают устойчивое содержание Тi, порядка 10^{-4} с небольшими колебаниями коэффициента, за исключением *Geotrupes stercorarius* L., который достигает $10^{-3}\%$.

Различный характер питания этих насекомых, повидимому, не сказывается на содержании в них Тi.

Хищник *Aeschna cyanea* Müll. имеет $2.5 \cdot 10^{-4}\%$ Тi и питающийся сахарной свеклой вредитель *Bothynoderes punctiventris* Germ. $4.7 \cdot 10^{-4}\%$ Тi *Orthoptera*, питающиеся, по преимуществу, злаками также не обнаруживают какого-либо отклонения от обычных норм содержания Тi.

Обращает лишь на себя внимание содержание Тi у *Geotrupes stercorarius* L., навозного жука, на целый порядок выше— $4.9 \cdot 10^{-3}\%$.

ви.
п

го

ра
(та

ше
от

яв

п

alc

зна
яв

(10

у

вес

Н

bai

ше

тел

мед

(1.3

авт

с д

(3.1

сле

зир

дим

по

жд

опь

ван

вид

у В

сод

С

ное

зна

инт

ски

9

Колебания коэффициента можно заметить у насекомых одного вида, но разных сборов (разных местностей), при сохранении одного и того же порядка.

Так *Apis mellifera* L. в одном случае обнаружила $2.5 \cdot 10^{-4}\%$, в другом $5-1 \cdot 10^{-4}\%$ Ti.

Водные организмы — как пресных водоемов, так и морские, как растения, так и животные — обнаруживают большее разнообразие (табл. 2).

Хотя большинство исследованных видов имеет содержание Ti, лежащее в обычных пределах, однако, среди них чаще встречаются и отклонения.

Среди пресноводных растений встречаются концентраторы, каким является, повидимому, род *Cladophora*, содержащие $n \cdot 10^{-3}\%$ и даже $n \cdot 10^{-2}\%$ Ti, и наряду с ними обедненные титаном, как *Stratiotes aloides* L., имеющие лишь $10^{-5}\%$ Ti.

Различные виды исследованных морских водорослей не имеют значительных различий в содержании Ti. Среди них более богатыми являются *Chara hispida* и *Bangia fuscopurpurea*.

У водных животных на фоне обычного порядка содержания Ti ($10^{-4}\%$ живого веса) наблюдаются отклонения в сторону повышения у губок как морских, так и пресноводных.

Пресноводная *Spongilla* sp. имеет $5.2 \cdot 10^{-3}\%$ Ti воздушно-сухого веса, морская *Flustrella hispida* $26 \cdot 10^{-2}\%$ Ti воздушно-сухого веса. Но самое высокое содержание обнаружила пресноводная *Lubomirskia baicalensis*— $2.4 \cdot 10^{-2}\%$ Ti живого веса организма. Быть может, повышенное содержание Ti в этих организмах объясняется структурой их тела, допускающей наличие включений, среди которых могут иметь место илстые и глинистые частицы, богатые титаном.

Обеднение титаном обнаружилось в телах у *Anodonta cygnea* ($1.3 \cdot 10^{-5}\%$ живого веса), что вполне согласуется, по некоторым авторам (L. C. Maillard et F. Etori, В. Т. Чуйко и А. О. Войнар и др.), с данными анализов Ti в отдельных тканях.

Понижение содержания Ti дают и *Cybister laterimarginalis* Deg. ♀♀ ($3.1 \cdot 10^{-5}\%$ живого веса).

При рассмотрении данных по содержанию Ti у тех из исследованных видов животных организмов, у которых были анализированы самцы и самки, не всегда можно обнаружить полдвой диморфизм.

Самки и самцы речного рака *Astacus fluviatilis* не отличаются по содержанию в них Ti друг от друга, так как имеющееся расхождение между соответствующими данными лежит в пределах ошибки опыта.

Но и в тех случаях, когда наличие полового диморфизма у исследованных наземных и водных насекомых, по содержанию в них Ti, очевидно, изменчивость эта не имеет постоянного направления. Если у *Dytiscus marginalis* и *Calliptamus italicus* имеет место повышение содержания Ti у самок, в последнем случае даже в 2 раза, то у *Chorthippus parallelus* и *Cybister laterimarginalis* наблюдается обратное: самки беднее Ti, нежели самцы, и у последнего вида — очень значительно.

С точки зрения выяснения вопросов миграции Ti представляет интерес проследить перемещение Ti в сочетании с другими химическими элементами.

Среди исследованных в настоящей работе организмов имеется группа обогащенных Са водных животных, из числа которых *Astacus fluviatilis*, *Mytilus edulis* и *Pecten islandicus* содержит Ti в количествах, не превышающих обычного порядка (10^{-4} ‰), и только в раковинах *Anodonta cygnea* оно повышается.

Таким образом, наблюдение, произведенное над водорослью *Lithothamnium*, в которой обогащение Са сопровождалось повышением количества Ti, не повторяется над всеми кальциевыми организмами.

Наряду с этим можно отметить, что организмы, богатые Si, как злаки, хвощи, имеют и содержание Ti в обычных пределах более высокое.

Выяснение механизма перехода Ti из неорганического вещества биосферы в живое представляет очень большой интерес. Несомненно, что Ti извлекается организмами из растворов окружающей их среды. Для наземных, в первую очередь растительных организмов, таким раствором является почвенный раствор.

В почвенных выжимках, по определению автора этой работы, содержание Ti составляет $7 \cdot 10^{-6}$ ‰. Для водных организмов надо искать источник Ti в природных водах. Немногие данные, имеющиеся в литературе (В. И. Вернадский, В. Т. Чуйко), указывают для них 10^{-6} — 10^{-7} ‰ Ti.

В данной работе также были исследованы вода Москвы-реки в двух точках и водопроводная вода в г. Москве.

	Ti в 100 см ³ , в г
Вода Москвы-реки у Звенигорода	$4.1 \cdot 10^{-6}$
Вода Москвы-реки у Рублево	$8.2 \cdot 10^{-7}$
Вода водопроводная	$2.2 \cdot 10^{-6}$

Полученные данные хорошо согласуются с имеющимися в литературе. Таким образом, подтверждаются высказанные акад. В. И. Вернадским положения. Почвенные растворы и природные воды содержат в сотни и тысячи раз меньше Ti, чем организмы, извлекающие его из них. Последние, получая и накапливая в себе Ti из природных растворов его, являются, по отношению к этим растворам, концентраторами Ti и имеют, по сравнению с природными растворами, кларк Ti положительный.

Выводы

1. Порядок содержания Ti в организмах, наметившийся первоначально в пределах 10^{-3} — 10^{-4} ‰ от живого веса организма, является преобладающим, но допускает отклонения до 10^{-2} и 10^{-5} ‰ Ti.

Среди растений, как наземных, так и водных, чаще встречается повышенное содержание Ti ($n \cdot 10^{-3}$ ‰), чем у животных.

Некоторые организмы, обогащенные Са, Si, Fe (предыдущая работа), имеют и повышенное содержание Ti, сопутствующего, повидимому, этим элементам.

2. Величины содержания Ti в природных растворах, известные до сих пор, находятся в пределах 10^{-6} — 10^{-7} ‰.

Все организмы, содержащие Ti в указанных выше пределах, накапливая его путем извлечения из природных растворов, являются концентраторами Ti.

Сухопутные организмы

Таблица 1

Названия организмов	Содержание Тi, в % воздушно-сухого веса	Содержание Тi, в % живого веса
I. Растения		
Gramineae		
<i>Calamagrostis epigeios</i> Roth.	—	$1.4 \cdot 10^{-4}$
<i>Phragmites communis</i> Trin.	—	$1.8 \cdot 10^{-4}$
<i>Panicus crus galli</i> L.	—	$2.0 \cdot 10^{-3}$
<i>Phleum pratense</i> L.	—	$3.8 \cdot 10^{-3}$
<i>Cynodon dactylon</i> Pers.	—	$4.1 \cdot 10^{-4}$
Leguminosae		
<i>Vicia sativa</i> L.	—	$2.7 \cdot 10^{-3}$
<i>Pisum sativum</i> L.	—	$6.3 \cdot 10^{-4}$
<i>Lupinus angustifolius</i> L.	—	$2.1 \cdot 10^{-3}$
Клубеньки люпина <i>Lupinus angustifolius</i>	—	$2.2 \cdot 10^{-3}$
II. Разные семейства		
<i>Equisetum silvaticum</i> L.	—	$9.6 \cdot 10^{-4}$
<i>Equisetum limosum</i> L.	—	$5.0 \cdot 10^{-3}$
<i>Equisetum arvense</i> L.	—	$8.5 \cdot 10^{-4}$
<i>Lycopodium clavatum</i> L.	—	$9.0 \cdot 10^{-4}$
<i>Lycopodium selago</i> L.	—	$2.0 \cdot 10^{-3}$
<i>Cladonia rangiferina</i> Web.	—	$3.2 \cdot 10^{-3}$
<i>Boletus edulis</i>	$1.1 \cdot 10^{-3}$	—
III. Insecta		
<i>Chorthippus parallelus parallelus</i> Zett. ♂♂	$5.5 \cdot 10^{-4}$	—
<i>Chorthippus</i> " " ♀♀	$4.2 \cdot 10^{-4}$	—
<i>Calliptamus italicus</i> L. ♂♂	$1.7 \cdot 10^{-3}$	—
<i>Calliptamus</i> " " ♀♀	$3.4 \cdot 10^{-3}$	—
<i>Apis mellifera</i> L.	—	$\left. \begin{array}{l} 2.5 \cdot 10^{-4} \\ 5.1 \cdot 10^{-4*} \end{array} \right\}$
<i>Vespa crabro</i> L.	—	$3.5 \cdot 10^{-4}$
<i>Aeschna cyanea</i> Müll.	—	$2.5 \cdot 10^{-4}$
<i>Chalcophora mariana</i>	—	$2.7 \cdot 10^{-4}$
<i>Geotrupes stercorarius</i> L.	—	$4.9 \cdot 10^{-3}$
Bombini terrestres	—	$5.5 \cdot 10^{-4}$
<i>Bothynoderes punctiventris</i> Germ.	—	$4.7 \cdot 10^{-4}$
<i>Polyphylla fullo</i> L. ♂♂	—	$3.0 \cdot 10^{-4}$

* Сбор из другой местности.

Водные организмы

Таблица 2

Названия организмов	Содержание Ti, в % воздушно- сухого веса	Содержание Ti, в % живого веса
Пресноводные		
I. Растения		
<i>Elodea canadensis</i> Rich.	$4.2 \cdot 10^{-3}$	$6.2 \cdot 10^{-4}$
<i>Cladophora Sauteri</i>	—	$1.8 \cdot 10^{-3}$
<i>Cladophora glomerata</i>	—	$3.2 \cdot 10^{-2}$ (дно р. Золы, Забайкалье)
<i>Hydrocharis morsus ranae</i> L.	—	$1.2 \cdot 10^{-4}$
<i>Stratiotes aloides</i> L.	—	$7.2 \cdot 10^{-5}$
II. Животные		
<i>Spongilla</i> sp. (бодяга)	$5.2 \cdot 10^{-3}$	—
<i>Radix</i> Montfort	—	$2.0 \cdot 10^{-4}$
<i>Astacus fluviatilis</i> ♂♂	$4.2 \cdot 10^{-4}$	—
<i>Astacus</i> ♀♀	$4.0 \cdot 10^{-4}$	—
<i>Anodonta cygnea</i> (тела)	—	$1.3 \cdot 10^{-5}$
<i>Anodonta</i> (раковины)	$1.8 \cdot 10^{-3}$	—
<i>Lubomirskia batcalensis</i>	—	$2.4 \cdot 10^{-2}$ (оз. Байкал)
<i>Dytiscus marginalis</i> ♂♂	—	$4.2 \cdot 10^{-4}$
<i>Dytiscus</i> ♀♀	—	$5.6 \cdot 10^{-4}$
<i>Notonecta glauca</i> L.	—	$7.4 \cdot 10^{-4}$
<i>Cybister laterimarginalis</i> Deg. ♂♂	—	$2.0 \cdot 10^{-4}$
<i>Cybister</i> ♀♀	—	$3.1 \cdot 10^{-5}$
Морские		
I. Растения		
<i>Chara hispida</i>	$9.3 \cdot 10^{-3}$	—
<i>Bongia fuscopurpurea</i>	—	$5.2 \cdot 10^{-4}$
<i>Fucus serratus</i>	$4.4 \cdot 10^{-4}$	—
<i>Ascophyllum nodosum</i>	—	$1.4 \cdot 10^{-4}$
<i>Phyllaria dermatodea</i>	$4.2 \cdot 10^{-4}$	—
II. Животные		
<i>Flustrella hispida</i>	—	$2.6 \cdot 10^{-2}$
<i>Calanus finmarchicus</i>	—	$9.1 \cdot 10^{-4}$
<i>Mytilus edulis</i> (раковины)	—	$3.5 \cdot 10^{-4}$
<i>Mytilus</i> (тела + раковины)	$1.2 \cdot 10^{-3}$ зол.	—
<i>Pecten islandicus</i> (раковины)	—	$2.0 \cdot 10^{-4}$
<i>Cicumaria frondosa</i>	—	$3.4 \cdot 10^{-4}$
<i>Littorina littoralis</i> (тела + раковины)	$1.4 \cdot 10^{-3}$ зол.	—

ЛИТЕРАТУРА

- Акад. В. И. Вернадский. История минералов земной коры, т. II, ч. 1, вып. 2, 1934; вып. III, 1936.
- Акад. В. И. Вернадский, Тр. Биогеохимической лаборатории АН СССР, IV, 247 (1937).
- Ш. Е. Каминская, Тр. Биогеохимической лаборатории АН СССР, IV, 227 (1937).
- Ш. Е. Каминская, ДАН, XXXIII, № 1 (1941).
- L. C. Maillard et F. Ettore, Comptes Rendus de la Société de Biologie, t. CXXII, 951 (1936).
- В. Т. Чуйко, Заводская лаборатория, VIII, № 9, 950 (1939).
- В. Т. Чуйко и А. О. Войнар, Біохімічний журнал, XIV, № 1—2, 197 (1939)
-

Подписано к печати 26.XII-44

М. 05462

тираж 1000 экз.

цена 12 руб.

печ. л. 8¹/₂; уч.-изд. 12¹/₂.

заказ 2071.

Типография № 10 Управления издательств и полиграфии Исполкома Ленгорсовета