

УДК 551.464.

## МОЛИБДЕН В ЧЕРНОМ МОРЕ

А. Е. Бабинец, В. А. Жоров, А. А. Безбородов,  
А. Ю. Митропольский, Л. В. Соловьева, Е. Е. Совга

В Мировом океане содержание молибдена довольно стабильное. Средняя концентрация в воде составляет 0,10—0,11 мг-ат/кг, в осадках —  $8 \cdot 10^{-4}\%$  [21]. В отличие от Мирового океана, в Черном море обнаружено уменьшение концентрации молибдена с глубиной и значительное накопление его в осадках [15, 16], (табл. 1). Такое поведение молибдена в Черном море объясняют влиянием сероводородного заражения. А причиной уменьшения его концентрации с глубиной считают соосаждение в виде тиомолибдат-ионов с сульфидом железа [15, 16], который образуется при взаимодействии гидроксида железа, принесенной в море с сульфид-ионами. При этом авторы [15, 16] ссылаются на данные Д. Ф. Королева [13], согласно которым молибден под действием  $H_2S$ , при  $pH \approx 7,2$ , образует тиосоли.

Таблица 1

Распределение молибдена в Черном море по вертикали  
(25-й черноморский рейс НИС «Михаил Ломоносов»)

Горизонт отбора проб, м	Содержание молибдена, мкг/л		Горизонт отбора проб, м	Содержание молибдена, мкг/л	
	Станция 8	Станция 10		Станция 8	Станция 10
0	9,8	7,8	300	5,0	4,5
25	6,1	5,6	500	3,0	1,7
50	6,7	5,6	1000	2,3	1,6
100	6,0	5,3	1500	0,6	1,6
200	5,6	5,9	2000	0,9	1,5

М. Ф. Пилипчук и И. И. Волков [15] считают, что сорбционное выделение молибдена с сульфидом железа особенно характерно в настоящее время. В древнечерноморское время, в момент формирования сапропелевых илов, особое значение в накоплении молибдена, по мнению И. И. Волкова и А. С. Фоминой [7], имел процесс взаимодействия продуктов разложения отмершего планктона с растворенными металлами в морской воде.

Диagenетическое перераспределение молибдена по вертикали осадков в кислородной и сероводородной зонах исследовали многие авторы [15, 7, 8]. Установлено, что повышенные концентрации молибдена в кислородной зоне локализованы в поверхностной окисленной пленке осадков [15]. В железомарганцевых конкрециях прослеживается прямая зависимость между концентрацией молибдена и марганца. Авторы работы [7] экспериментально показали, что 93—100% молибдена в осадках связано с органическим веществом, при этом считается, что основной формой молибдена в современных и древнечерноморских осадках является сульфидная. Предполагается также, что часть молибдена свя-

зана с органическим веществом осадка. С органическим веществом связывают также обогащение молибденом древнечерноморских осадков в прослоях сапропелевидных и известково-глинистых илов [1, 8].

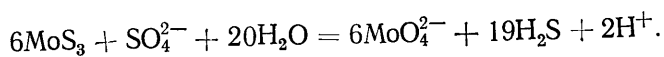
По данным А. Б. Исаевой [10], коэффициенты перераспределения химических элементов в диагенезе для окисленных осадков Охотского и Черного морей близки, что указывает на идентичность поведения элемента в этих водоемах. В восстановительных условиях, по мнению этого автора, молибден способен накапливаться в породах, обогащенных органическим веществом, сульфидными минералами железа, однако автором не отмечена корреляция между содержанием молибдена и распределением органического углерода, тогда как в работе [8] четко указывается тесная связь между содержанием молибдена и распределением органического углерода.

В данной работе излагаются некоторые новые факты о формах молибдена в черноморской воде, о его сорбционном поведении в окислительных и восстановительных условиях, а также показана корреляция между содержанием молибдена в различных типах донных осадков и физико-химическими особенностями их.

Рассмотрим вначале вопрос о возможном механизме выведения молибдена из водной массы. Геохимическое поведение молибдена зависит в основном от его химической формы в воде и сорбционных процессов.

В отношении химической формы молибдена в черноморской воде существуют лишь качественные данные, полученные Д. Ф. Королевым [13], наблюдавшим образование тиомолибдатных комплексов при больших количествах сероводорода (до насыщения). Между тем известны количественные критерии образования этих комплексов. Авторы работы [23] показали, что  $\text{MoO}_3\text{S}_2^{2-}$  образуется при соотношении  $\text{S} : \text{Mo} = 1 : 1$ , а  $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$  — при соотношении  $\text{S} : \text{Mo} = 4 : 1$ . Образование иона  $\text{MoS}_4^{2-}$  авторы не наблюдали. В другой работе [17] отмечено появление ионов  $\text{MoS}_4^{2-}$  лишь в конце процесса сульфирования при большом избытке серы. Кроме того, установлено [14], что даже при большом избытке серы и концентрации  $\text{NaOH}$  9% происходит полное разложение окситио-солей и образование  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ .

В Черном море максимальное количество серы, встречающееся на глубине 2000 м, составляет  $1 \cdot 10^{-8}$  М [18], а минимальное количество молибдена —  $3,1 \cdot 10^{-8}$  М. В верхних слоях сероводородной зоны соотношение  $\text{S} : \text{Mo}$  еще меньше. Следовательно, образование окситиомолибдатных комплексов в условиях Черного моря маловероятно, тем более, что значение  $\text{pH} = 7,8$  не является оптимальным для этого процесса [14]. Используя константы устойчивости ионов  $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ ,  $\text{MoOS}_3^{2-}$ ,  $\text{MoS}_4^{2-}$ , равные соответственно  $n \cdot 10^7$ ,  $n \cdot 10^{3,7}$ ,  $n \cdot 10^{1,6}$  [12, 22], и константы диссоциации сероводородной кислоты [9], мы рассчитали количественные соотношения между этими комплексами и  $\text{MoO}_4^{2-}$ . Подобная методика расчета дана в работе [16], результаты его представлены на рис. 1. Из этого рисунка видно, что даже при максимальном количестве  $\text{H}_2\text{S}$ , равном 10 мг/л, встречающемся в Черном море, ион  $\text{MoO}_4^{2-}$  значительно преобладает над окситио-ионами. При более высоком содержании  $\text{H}_2\text{S}$  образование окситиокомплексов происходит более заметно. Например, при содержании  $\text{H}_2\text{S}$  30 мг/л в растворе присутствуют 18%  $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$  и 11%  $\text{MoOS}_3^{2-}$ . Поскольку тиомолибдатные ионы не могут присутствовать в сколько-нибудь заметных количествах в сероводородной зоне Черного моря, то вряд ли эти ионы могут определять геохимическое поведение молибдена. Нами рассмотрено термодинамическое равновесие трисульфида молибдена с ионами  $\text{MoO}_4^{2-}$ . Равновесие может быть представлено следующим образом:



Константа этого уравнения  $K$  может быть найдена из соотношения:

$$\Delta F^\circ = -RT \ln K^\circ, \text{ или } \Delta F^\circ = 1,34 \lg K,$$

где:  $\Delta F^\circ$  — изменение стандартной свободной энергии реакции, ккал/моль. В данном случае:  $\Delta F^\circ_{\text{реакции}} = 6\Delta F^\circ_{\text{MoO}_4^{2-}} + 19\Delta F^\circ_{\text{H}_2\text{S}} - 6\Delta F^\circ_{\text{MoS}_3} - \Delta F^\circ_{\text{SO}_4^{2-}} - 20\Delta F^\circ_{\text{H}_2\text{O}}$ . Используя значения свободных энергий соединений, участвующих в реакции, мы рассчитали линию равновесия между  $\text{MoS}_3$  и  $\text{MoO}_4^{2-}$  в зависимости от pH и суммы сероводорода (рис. 2). Из этого рисунка следует, что в условиях Черного моря (pH = 7,8; концентрация  $\text{H}_2\text{S} = n \cdot 10^{-4} - n \cdot 10^{-5}$  М) возможно образование

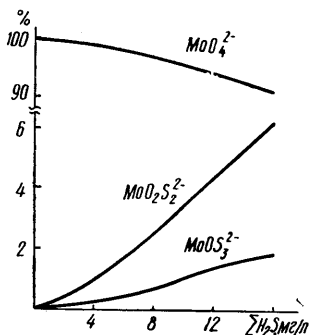


Рис. 1. Соотношение возможных форм молибдена при наличии в морской воде сероводорода.

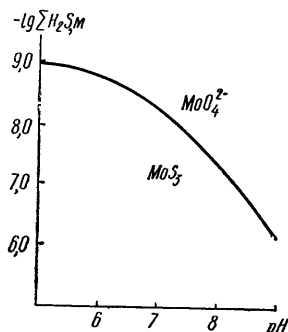
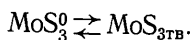


Рис. 2. Равновесная кривая  $\text{MoO}_4^{2-} - \text{MoS}_3$ .

трисульфида молибдена. Само по себе образование трисульфида молибдена не может обеспечить выведение молибдена из жидкой фазы в осадок, ибо известно, что  $\text{MoS}_3$  выпадает в осадок в кислой среде, а в близкой к нейтральной образует устойчивые коллоидные растворы [6]. Уменьшение концентрации молибдена по глубине в сероводородной зоне логично объяснить влиянием процессов сорбции. Различные компоненты взвеси, присутствующей в морской воде, как правило, заряжены отрицательно и способны сорбировать лишь катионы и нейтральные молекулы. Анионы, в частности молибдат-ионы, практически не должны сорбироваться взвесью. Однако наличие сероводорода и образование коллоидов трисульфида молибдена могут способствовать данному процессу. Для проверки этого предположения были проведены опыты по сорбции молибдена в зависимости от количества  $\text{H}_2\text{S}$ . Опыты проводили в дистиллате и морской воде при pH = 7,8. Сорбцию осуществляли на 1 г/л азросила или 50 мг донного осадка следующего состава:  $\text{SiO}_2$  — 52,  $\text{CaCO}_3$  — 9,  $\text{MgCO}_3$  — 6,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — 12,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 15%. Концентрация молибдена составляла  $5 \cdot 10^{-6}$  г/л, время контакта раствора с сорбентом — 30 мин при непрерывном перемешивании. Перед опытом раствор молибдена в сероводородной воде выдерживался трое суток в герметически закрытой полиэтиленовой фляге. Результаты экспериментов представлены в табл. 2. При отсутствии  $\text{H}_2\text{S}$  сорбция молибдена незначительна, но с увеличением количества его процент сорбции возрастает.

Возрастание сорбции можно объяснить образованием молибденом собственной твердой фазы в виде коллоидного раствора  $\text{MoS}_3$ . При введении сорбента коллоидный раствор теряет устойчивость и увлекается в осадок. Возможно, ввиду предельно малой концентрации молибдена, появления твердой фазы  $\text{MoS}_3$  не происходит, и в растворе присутствуют молекулы  $\text{MoS}_3^0$ . В этом случае образование твердой фазы контролируется реакцией:



Появление нейтральных молекул  $\text{MoS}_3^0$  также должно увеличить сорбцию молибдена на взвеси, поскольку ранее было доказано теоретически [5] и экспериментально [11], что максимум сорбции соответствует электронеутральности сорбируемого элемента.

Таблица 2

**Сорбция молибдена (в %) на аэросиле и образце черноморского донного осадка в зависимости от количества  $\text{H}_2\text{S}$**

$\text{H}_2\text{S}$ , мг/л	Донный осадок	Аэросил	$\text{H}_2\text{S}$ , мг/л	Донный осадок	Аэросил
Нет	Десорбция	6,2	10	34,0	28,2
2	0,0	11,6	15	54,8	34,0
6	17,2	21,0			

Кроме того, нами проверен постулат о возможной предпочтительной роли сульфида железа в выведении молибдена из морской воды. С этой целью исследовалась сорбционная способность сульфида железа и гидроокисей металлов по отношению к молибдену, растворенному в дистиллированной воде, 0,3 М растворе хлористого натрия и черноморской воде при начальной концентрации молибдена  $5 \cdot 10^{-6}$  г/л. Сорбенты получали непосредственно в морской воде или в растворах:  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  — введением раствора  $\text{FeCl}_3$ ;  $\text{MnO}_2$  — окислением ионов  $\text{Mn}^{2+}$  ионами  $\text{Mn}^{7+}$ , взятыми в стехиометрическом соотношении;  $\text{FeS}$  — путем введения раствора  $\text{FeSO}_4$  совместно с  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ . Соосаждение на сульфиде осуществлялось в герметически закрытых сосудах. Необходимые значения pH устанавливались растворами едкого натра и соляной кислоты. Количество сорбента приведено в пересчете на металл. Подробно методика эксперимента описана в работе [3]. Нами установлено, что молибден при  $\text{pH}=7$  полностью соосаждается из чистого раствора и раствора  $\text{NaCl}$  уже с 0,1 г Fe или 0,02 г Mn. При  $\text{pH}=8$  на таком же количестве сорбентов величина сорбированного молибдена равна соответственно 94 и 98%. Присутствие в растворе  $\text{NaCl}$  почти не влияет на величину соосаждения. Сравнение наших результатов с данными по соосаждению молибдена с сульфидом [13] показало, что молибден лучше соосаждается с гидроокисями, чем с сульфидом. Результаты опытов по соосаждению из морской воды приведены в табл. 3.

Таблица 3

**Соосаждение (в %) молибдена с различными реагентами в морской воде**

Количество сорбента, г	С $\text{Fe}(\text{OH})_3$		С $\text{MnO}_2$		С $\text{FeS}$	
	pH=7	pH=8	pH=7	pH=8	pH=7	pH=8
0,01	12	8	44	32	34	26
0,05	49	28	85	59	56	49
0,10	62	39	94	72	69	57
0,15	66	45	98	82	81	68
0,20	71	50	100	91	89	74

Величина соосаждения молибдена со всеми приведенными сорбентами примерно одинакова (см. табл. 3). Если допустить образование сульфида в сероводородной зоне, то соосаждение с ним молибдена не может обуславливать понижения концентрации последнего, поскольку в верхней кислородной зоне молибден также эффективно соосаждается на гидроокисях, как и на сульфиде в сероводородной зоне. Эти данные говорят о том, что понижение концентрации молибдена с глубиной и бо-

лее интенсивное выделение его в осадки вызвано не появлением нового сорбента ниже 200-метровой зоны, а изменением формы нахождения молибдена в морской воде. Кроме того, по мнению Н. М. Страхова [20], появление сульфида железа в сероводородной зоне Черного моря маловероятно.

Резюмируя изложенные выше данные о распределении молибдена в Черном море, расчетные сведения о превращениях форм молибдена в воде в различных условиях, экспериментальные результаты по сорбционному равновесию его в присутствии гидроокисных и силикатных форм в окислительных и восстановительных условиях, можно определенно утверждать, что молибдат-ионы выводятся из воды в твердую фазу как в окислительных, так и в восстановительных условиях. В окислительной среде активной сорбционной фазой являются гидроокиси металлов. Ниже переходной зоны анионные формы молибдена превращаются в нейтральные и эффективность сорбционных процессов сильно возрастает, при этом активными сорбентами становятся не только гидроокиси металлов, но и силикатные и карбонатные компоненты, присутствующие в преобладающем количестве в составе минеральных взвесей. Активность гидроокисных сорбентов в восстановительных условиях повышается. Эти процессы ускоряют извлечение молибдена в твердую фазу и его удаление из кругооборота.

Таблица 4

**Соотношение между содержанием в черноморских донных осадках молибдена, органического углерода и аминного азота**

Тип осадка	Станции отбора проб; горизонт отбора проб, см	Содержание в осадке, вес. %		
		Сорг	Наминный	Мо, $\mu\text{г} \cdot 10^{-3}$
Глинисто-известковый	448(290—294), 446(0—16), 458(230—247), 485(195—200), 485(0—14), 477(170—180), 452(247—259)	2—3	—	3,5
Известково-глинистый	443(0—4), 443(300—302), 447(22—34), 448(20—25), 449(0—10), 449(237—239), 450(223—240), 456(0—18)	3,0—5,5	—	3,7
Глинистый	449(237—239), 448(290—294), 452(247—259), 485(195—200)	—	0,1	2,3
Глинисто-известковый	443(300—302), 443(0—4), 450(223—240), 458(0—18), 449(0—10), 485(0—14)	—	0,1—0,3	4,5
Известково-глинистый	448(20—25), 485(30—35)	—	0,3	5,4

Распределение молибдена в поверхностном слое осадков Черного моря изучено достаточно полно, но сопоставление закономерностей распределения его осуществлено в фашиально-гранулометрическом профиле. Природа связи молибдена в осадках не имеет однозначного толкования. Корреляция между содержанием в осадках молибдена и органического вещества, например, в восстановительных условиях, обнаруживаемая одними авторами, не подтверждается исследованиями других. Поэтому представляет несомненный геохимический интерес изучение распределения молибдена в черноморских осадках, обнаружение закономерностей концентрирования его, установление связи между физико-химическими свойствами осадков и концентрацией молибдена в них.

При исследовании черноморских отложений использовали 12 колонок осадков, собранных в 6-м черноморском рейсе НИС «Академик Вернадский». Все колонки представлены осадками современных, древ-

нечерноморских и новоэвксинских отложений Черного моря. Схема мест отбора проб грунта и методика анализа основных компонентов приведены в работе [4]. В проанализированных образцах осадков содержание органического углерода колебалось в пределах 1,9—5,5%, молибдена — от 0,7 до 9,4·10<sup>-3</sup>%, а аминного азота — от 0,03 до 0,44%. Усредненные данные приведены в табл. 4. Из этой таблицы видно, что в литологичес-

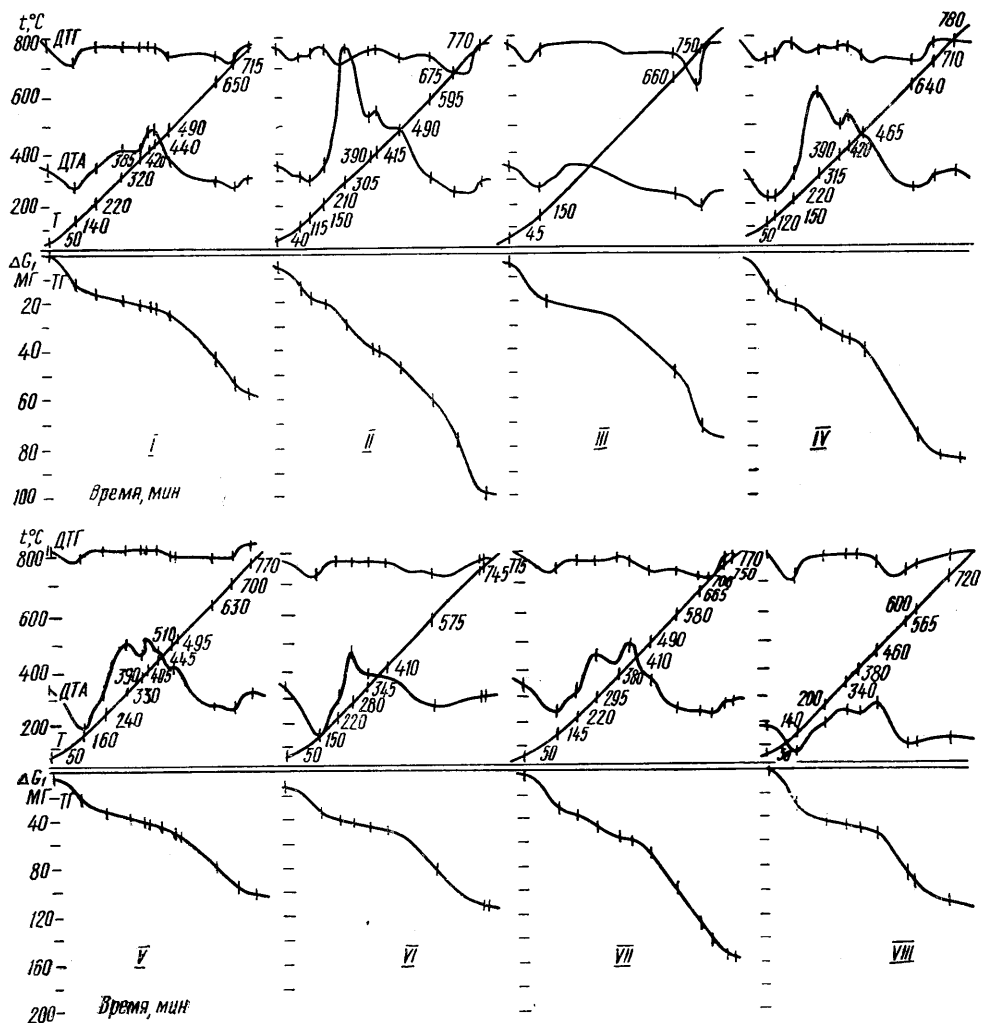


Рис. 3. Дериватограммы образцов черноморских донных осадков.

ком ряду: глинистые илы → глинисто-известковые → известково-глинистые заметно четкое возрастание концентрации молибдена и аминного азота и лишь как о слабо выраженной тенденции можно говорить о повышении концентрации молибдена в указанном ряду в зависимости от увеличения массы органического углерода в осадках. Таким образом, по нашим данным, более объективным геохимическим признаком, характеризующим поведение молибдена в осадках, может быть аминный азот, а не органический углерод, поскольку первый признак характеризует активное органическое вещество, а во втором учитывается углерод неактивного вещества — битумов, смол, других высокометаморфизованных органических остатков. В дальнейших рассуждениях будем пользоваться для характеристики полноты диагенетических процессов коэффици-

ентом метаморфизации  $K = \frac{C_{\text{орг}}}{N_{\text{амин}}}$ , который использовался ранее для характеристики черноморских осадков [19].

Много ценной информации относительно физико-химических особенностей донных осадков в зависимости от гидрогеохимической обстановки можно получить при использовании методов дериватографии, ИК-спектроскопии, рентгенографии, сорбции. Подробные данные по использованию этих методов для изучения черноморских донных осадков приведены в работе [2]. Совокупность внутренних свойств, характеризующих минеральный вид, связана с термическим поведением. По характеру этого поведения среди черноморских донных образцов можно выделить четкие типы (рис. 3). ИК-спектральные особенности осадков выявлены по отношению интенсивностей в максимуме поглощения  $I(\nu_2 = 879 \text{ см}^{-1} \text{ CO}_2)$  и  $I_2(\nu = 801 \text{ см}^{-1} \text{ Si-O-})$ , равному  $x = I_1 : I_2$ . Кристаллические формы образцов охарактеризованы в работе [4]. Перечисленные выше методы позволяют выявить качественные и количественные соотношения между функциональными группами соединений осадков и их геологическими особенностями, они помогают более правильно объяснить закономерности распределения химических элементов в сложной и многогранной геохимической эволюции, происшедшей в Черном море с новозвксинского по настоящее время.

Таблица 5  
Содержание молибдена в черноморских донных осадках, характеризующихся определенным дериватографическим типом (I—VIII)

Дериватографический тип	Литологический тип	Станция отбора пробы	Горизонт отбора пробы, см	Содержание, вес. %		Коэффициент метаморфизации, C:N	Содержание Мо, $n \cdot 10^{-3}$ %	
				SiO <sub>2</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	карбонатов			
I	Глинисто-известковый	485	91—111	58,0	42,2	17,5	—	
II	Известково-глинистый	448	20—25	32,5	63,6	9,1	6,4	
		449	0—10	30,7	54,9	22,6	6,6	
		470	0—16	—	—	19,5	5,6	
III	Глинисто-известковый	485	195—200	56,1	32,7	80,3	1,9	
		477	170—180	55,2	35,4	58,0	0,7	
IV	Глинисто-известковый	485	30—35	49,8	30,5	18,1	4,4	
		446	0—16	57,1	28,6	10,9	9,4	
	Глинистый	443	0—4	62,5	18,6	21,7	2,4	
	Глинистый	446	260—270	67,9	15,5	9,5	8,0	
	Глинистый	458	0—18	71,1	19,5	29,0	3,4	
V	Глинисто-известковый	485	0—14	60,1	25,4	19,1	3,4	
VI	Глинисто-известковый	449	237—239	65,1	24,8	43,7	1,2	
		Глинистый	447	111—123	69,8	19,2	60,0	1,7
		Глинистый	452	247—249	68,5	20,5	50,0	2,4
VII	Глинистый	443	300—302	67,7	19,0	16,3	3,9	
		450	223—240	65,8	21,3	22,1	2,5	
	Глинистый	477	0—15	—	—	23,0	7,7	
	Глинистый	456	0—18	64,4	22,7	22,4	5,3	
	Глинисто-известковый	448	290—294	57,6	33,0	27,3	1,7	
	VIII	Глинистый	447	22—34	66,9	15,0	42,5	1,5

В табл. 5 помещены результаты дериватографического, литологического и химического анализов донных осадков. Известково-глинистые осадки характеризуются одним дериватографическим типом — II, а глинистые и глинисто-известковые — семью (I, III—VIII). В случае II, IV, V, VII дериватографических типов осадков обнаружено соответствие между наличием экзотермического эффекта, обусловленного присутствием в осадках гидроокислов железа, способных к кристаллизации, и

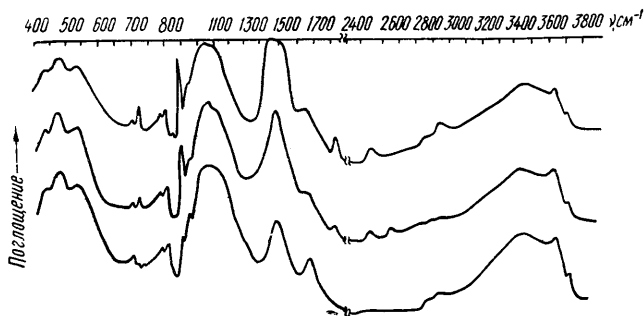


Рис. 4. ИК-спектры поглощения черноморских донных осадков. Сверху вниз — кривые I—III типов.

средней концентрацией молибдена в них. Образцы осадков III, VI, VIII дериватографических типов имеют высокие значения коэффициентов метаморфизации ( $K=C:N$ ), которые соответствуют состоянию биохимической стабилизации и минимальным скоростям диагенетических процессов. В этих условиях наиболее устойчивой формой минеральных компонентов осадков являются кристаллические фазы, а в осадках содержание молибдена минимально. Из результатов табл. 5 также следует, что внутри одного дериватографического типа осадков (например, IV и VII) содержание молибдена в образце тем выше, чем меньше коэффициент метаморфизации его. Высокое содержание молибдена в осадках ст. 446 (горизонт 260—270 см) и ст. 443 (горизонт 300—302 см) мы склонны объяснить тем, что пробы отбирались у подножья крутых склонов, где масса образца могла состоять из оползневой материи на всю глубину колонки.

Таблица 6

Содержание молибдена в черноморских донных осадках, характеризующихся определенным ИК-спектральным типом (I—III)

ИК-спектральный тип	Литологический тип осадка	Значения параметра $x=I_1:I_2$	Значения коэффициента метаморфизации, $C:N$	Молярное соотношение в осадке $CaCO_3:SiO_2$	Содержание молибдена в осадке, $n \cdot 10^{-3}$ (вес. %)
I	Известковый	2	15,0	1,7	6,2
II	Глинисто-известковый	1—2	15,5	0,4	3,3
III	Глинистый	1,0	20,0	0,2	2,6

ИК-спектральные характеристики образцов приведены в табл. 6. Отношение  $x=I_1:I_2$  меняется в широких пределах. К первому ИК-спектральному типу отнесены образцы осадков, имеющие значения  $x \geq 2$ ; ко второму —  $x=1-2$ ; к третьему —  $x < 1$  (рис. 4). Из табл. 6 видно, что тенденция к накоплению молибдена в осадках совпадает с таковой в возрастании значения  $x$ , т. е. в возрастании отношения концентраций групп  $CO_3^{2-}:SiO_2$  в донных осадках. Эта тенденция находится в обратной зависимости от величины коэффициента метаморфизации. Соответствие между концентрацией в осадках групп  $CO_3^{2-}$  и молибдена, види-



мо, можно объяснить так. Карбонаты хемогенного и терригенного происхождения не сорбируют молибдат-ионы. Но хорошо известны факты о том, что анионные и нейтральные формы молибдена сорбируются органическим веществом и продуктами его распада [7], которые, в свою очередь, извлекаются из водной толщи карбонатными соединениями [24].

Все исследованные черноморские донные осадки по виду дифрактограмм разбиты на восемь типов. Дифрактограммы отражают многофазные кристаллические системы. На некоторых из них четко проявляются рефлексы в области малых углов, указывая на присутствие в кристаллической фазе ОН-групп. Фазовый состав образца определяли по значениям межплоскостных расстояний и интенсивности рефлексов.

Таблица 7

Содержание молибдена в черноморских донных осадках, характеризующихся определенным рентгенографическим типом (I—VIII)

Рентгенографический тип осадка	Литологический тип осадка	Содержание, вес. %		Коэффициент метаморфизации C:N	Содержание молибдена, $\cdot 10^{-3}$ (вес. %)
		SiO <sub>2</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	карбонаты		
I, II, VIII	Глинисто-известковый Известково-глинистый	55,2—69,8	19,2—35,4	43,7—58,0	1,6—2,4
VII	Глинисто-известковый	57,6—71,1	19,5—33,0	27,8—29,0	1,7—5,3
VI	Глинисто-известковый	49,8—60,1	25,4—32,7	10,9—80,3	9,4—1,9
IV, V	Глинистый	62,5—67,9	15,0—19,0	16,3—21,7	1,5—3,9
III	Известково-глинистый	30,7—32,5	54,9—63,6	9,1—22,6	5,6—6,6

В табл. 7 образцы донных осадков охарактеризованы рентгенографически, литологически и химически. Из табл. 7 следует, что повышенные концентрации молибдена приурочены к III, VI, VII рентгенографическим типам осадков. Расшифровка фазового состава на основании сведений американского каталога минералов [25] показала, что III, VI, VII рентгенографические типы осадков содержат в преобладающей массе органогенно-хемогенные компоненты — карбонаты кальция. В других типах осадков присутствуют глинистые минералы терригенного происхождения. На основании вышеизложенных фактов о связи между содержанием в осадках молибдена, карбонатов и органического вещества становится понятным накопление молибдена в III, VI и VII рентгенографических типах осадков.

Из изложенных выше фактов следует, что в водной толще Черного моря в окислительных условиях молибден присутствует в виде иона MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. В сероводородной зоне моря, как показывают термодинамические расчеты, происходит образование трисульфида молибдена. MoS<sub>3</sub> одинаково эффективно сорбируется на гидроокисных и сульфидных коллоидах железа, а также на силикатной и органической взвеси. Выведение молибдена из водной фазы в твердую зависит в основном от форм нахождения его в окружающей среде, а не от возникновения новых сорбционных фаз, как утверждалось выше. Как видно из наших данных, в донных осадках обнаружена более тесная корреляционная связь содержания молибдена с активным органическим веществом, которое характеризовалось аминным азотом. Выявлена связь между термическими свойствами осадков, наличием функциональных групп, литологическим и химическим составом их и содержанием в них молибдена. К наиболее активным группам осадков можно отнести белковое вещество, аморфные соединения железа, карбонатные и силикатные группы.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Бабинец А. Е., Митропольский А. Ю., Ольштынский С. П. Гидрогеологические и гидрогеохимические особенности глубоководных отложений Черного моря. Киев, «Наук. думка», 1973. 159 с.
2. Бабинец А. Е., Жоров В. А., Ламанова И. А. и др. О физико-химических особенностях черноморских донных осадков.—Геол. журн., 1977, т. 37, вып. 1, с. 96—103.
3. Баранник В. П., Жоров В. А., Совга Е. Е. Сорбция молибдена из морской воды на гидроокиси железа.—ДАН УССР, серия Б, 1973, № 8, с. 737—739.
4. Баранник В. П., Жоров В. А., Митропольский А. Ю., Мильдхизова Н. Н. Исследование фазового состава глубоководных черноморских донных осадков.—Морские гидрофизические исследования, 1975, № 1, с. 156—168.
5. Бетенеков Н. Д., Егоров Ю. В., Пузенко В. Д. Радиоколлоиды в сорбционных системах.—Радиохимия, 1974, т. 16, № 1, с. 20—27.
6. Бусев А. И. Аналитическая химия молибдена. М., Изд. АН СССР, 1962. 238 с.
7. Волков И. И., Фомина Л. С. Рассеянные элементы в сапропелевых илах Черного моря и их взаимосвязь с органическим веществом.—Литология и полезные ископаемые, 1971, № 6, с. 3—15.
8. Волков И. И. Химические элементы в толще глубоководных осадков Черного моря.—Труды ин-та океанологии. Исследования по химии моря. М., «Наука», 1973, т. 63, с. 148—171.
9. Жоров В. А., Безбородов А. А., Попов Н. И. Диаграммы преобладания и равновесные соотношения неорганических форм кобальта и никеля в океанской воде.—Океанология, 1976, № 2, с. 118—125.
10. Исаева А. Б. Геохимия молибдена и вольфрама в осадках Охотского моря. Автореф. канд. дис., Московск. ун-т, геол. ф-тет, 1972. 49 с.
11. Касьянов А. В., Безбородов А. А., Жоров В. А., Кобылянская А. Г. Соосаждение урана с гидроокисью титана из морской воды.—Радиохимия, 1975, № 4, т. 125—129.
12. Коренбаум С. Н. Физико-химические условия кристаллизации минералов вольфрама и молибдена в гидротермальных средах. М., «Наука», 1970. 211 с.
13. Королев Д. Ф. Роль сульфидов железа в процессе накопления молибдена в осадочных породах восстановительной зоны.—Геохимия, 1958, № 4, с. 359—367.
14. Перельман Ф. М., Зворыкин А. Я., Тарасов В. В., Демин Г. А. О тиосолях молибдена и вольфрама.—ЖНХ, 1961, т. 6, № 9, с. 1152—1159.
15. Пилипчук М. Ф., Волков И. И. Геохимия молибдена в Черном море.—Литология и полезные ископаемые, 1968, № 4, с. 5—27.
16. Пилипчук М. Ф., Волков И. И. Молибден в воде Черного и Азовского морей.—Геохимия, 1967, № 8, с. 977—985.
17. Пономарев В. Д., Букетов Е. А. О некоторых свойствах тиомолибдатных растворов.—Труды Казахск. горно-металлург. ин-та, № 16. Алма-Ата, 1959, с. 93—108.
18. Скопинцев Б. А., Роменская Н. В., Смирнов Э. В. Новые определения окислительно-восстановительного потенциала в воде Черного моря.—Океанология, 1966, № 5, с. 799—806.
19. Стариков Н. Д. Некоторые данные по органическому веществу жидкой фазы осадков Черного и Азовского морей. Химия моря.—Труды океанограф. комиссии, 1960, т. 10, вып. 2, с. 30—39.
20. Страхов Н. М. К вопросу об общей теории осадочного процесса.—Изв. АН СССР, серия геол., 1950, № 4, с. 103—146.
21. Сугавара К. Некоторые микроэлементы в Мировом океане. Проблемы геохимии. М., «Наука», 1965, с. 635—648.
22. Тугаринов А. И., Ходаковский И. Л., Жидикова А. П. Физико-химические условия образования молибденита в гидротермальных урано-молибденовых месторождениях.—Геохимия, 1973, № 7, с. 975—985.
23. Яцимирский К. Б., Захарова Л. А. Спектрофотометрическое исследование тиосолей молибдена в растворах.—ЖНХ, 1963, т. 8, № 1, с. 59—71.
24. Mo T., Suttle A. D., Saccett W. W. Uranium concentration in marine sediments.—Geochim. and Cosmochim. Acta, 1973, v. 37, p. 1563—1567.
25. Fink inorganic index to the powder diffraction file American Society for Testing and Materials. Philadelphia, 1963.