

УДК 551.464.38

МЕДЬ В ЧЕРНОМ МОРЕ

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

Поведение, миграция, формы нахождения микроэлементов в морской воде до настоящего времени мало изучены, несмотря на то, что по этим вопросам имеется обширная литература. Медь в Черном море изучалась многими исследователями [1, 10, 11, 13, 14, 20, 23, 24, 27, 31, 32, 36]. Известно, что среднее содержание меди в прибрежных поверхностных водах океанов равно 0,9 мкг/л, в водах открытого океана в среднем 0,8 мкг/л. Из всех исследованных микроэлементов для меди соотношение $[Cu]$ в прибреж. зоне $[Cu]$ в открытом море наименьшее и составляет 1,2 [38]. В верхнем 200-метровом слое, по данным большинства исследователей [1, 10, 13, 14, 20, 23, 36, 31, 37], общая концентрация меди колеблется в пределах 1—12 мкг/л при среднем содержании 1,2—4,1 мкг/л. Ниже 200-метрового слоя, по данным [10, 37], содержание меди с глубиной уменьшается, а по данным [1, 13], возрастает, причем результаты работы [1] показывают некоторое увеличение содержания меди до глубины 1500 м с тенденцией к уменьшению его глубже.

Содержание меди в верхнем слое черноморских донных осадков [2, 29, 30] колеблется в пределах $(20-35) \cdot 10^{-4}\%$, при этом отмечается общая тенденция к уменьшению концентрации с глубиной для всего региона. По мнению авторов [29, 30], среднее содержание меди в осадках западной части выше, чем в осадках восточной половины, и повсеместно приурочено к образцам, содержащим гидротроилит и обогащенным органическим веществом. В отдельных точках дна Черного моря механизм накопления меди в осадках разный [9, 15—17, 28, 34, 35].

В прибрежных окислительных зонах миграция и распределение элементов в толще вод осуществляется по закону механической дифференциации [34]. Подвижность меди при диагенезе в слое окисленного ила (по коэффициентам обогащения) составляет 1,2 [15]. В черноморских железо-марганцевых конкрециях медь прямо коррелирует с марганцем [16]. Среднее содержание в окисленных осадках Черного моря $30 \cdot 10^{-4}\%$, а в восстановленных $36 \cdot 10^{-4}\%$ [35]. В восстановительных условиях Черного моря [17] медь соосаждается с органическим веществом и на сульфиде железа, по данным [9] она образует труднорастворимый сульфид, который легко выводится в осадки. В древнечерноморских осадках ее содержится больше, чем в современных и новоэвксинских [17]. Имеется прямая корреляция меди с углеродом органического вещества осадков, а в современных осадках Черного моря [17, 18] до 66% меди может находиться в виде сульфида.

В настоящей работе вопросы поведения меди применительно к условиям Черного моря рассматриваются комплексно с учетом распределения ее в водной толще, химических форм нахождения в различных зонах моря, поведения на границе раздела фаз морская вода — взвесь, сорбционного поведения, а также содержания ее в донных отложениях в зависимости от физико-химического состояния последних.

Химические формы меди применительно к окислительным и восстановительным условиям Черного моря определялись путем термодинамического анализа состояния элемента [7, 8]. Согласно данным [7], преобладающей формой меди в кислородной зоне Черного моря является $\text{Cu}(\text{OH})_2^0$ (~87,0%). Следует отметить, что в этой работе не были учтены другие карбонатные формы меди — $\text{Cu}(\text{HCO}_3)_2^0$, $\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}$, а используемые константы диссоциации угольной кислоты взяты из [33] без учета влияния гидростатического давления. Мы рассчитали основные наиболее вероятные соотношения существующих химических форм меди в кислородной и сероводородной зонах Черного моря.

Количественная оценка химических форм осуществлялась таким образом, что главные ионные составляющие меди рассчитывались из общей концентрации ее ($3 \cdot 10^{-8}$ М) и констант устойчивости соответствующих комплексов:

$$[\text{Cu}]_{\text{общ}} = [\text{Cu}^{2+}] + [\text{CuCO}_3^0] + [\text{Cu}(\text{HCO}_3)_2^0] + [\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}] + [\text{CuHCO}_3^+] + \\ + [\text{Cu}(\text{OH})_2^0] + [\text{CuOH}^+] + [\text{CuSO}_4^0] + [\text{CuCl}^+] + [\text{CuCl}_2^0] + \dots$$

Результаты расчетов для кислородсодержащего слоя черноморской воды представлены в табл. 1, из которой следует, что преобладающей формой нахождения меди в этих условиях является карбонатная — $\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}$. Гидролизные, а также нейтральные хлоридные и сульфатные формы присутствуют в ничтожных количествах по сравнению с общей концентрацией меди в черноморской воде. В сероводородной зоне моря по мере увеличения концентрации сероводорода медь переходит из форм, характерных для кислородной зоны, в форму сульфидов [8]. При дальнейшем увеличении концентрации сероводорода поле $M_{S_{\text{ТВ}}}$ сменяется полем гидросульфидных комплексов и для меди возможно нахождение в виде растворимого комплекса $\text{Cu}(\text{HS})_3^-$. Кроме того, мы оценили возможность образования тиосульфатных комплексов меди,

Таблица 1

Соотношение между растворенными неорганическими формами меди в черноморской воде (в % от общей концентрации)

Форма	pK	pK при $\mu=0,36$	Ссылка	Содержание химических форм, %
Cu^{2+}				0,05
CuCO_3^0	6,7	4,63	[7]	0,7
$\text{Cu}(\text{HCO}_3)_2^0$	5,9	6,02	[39]	0,4
CuHCO_3^+	3,0	1,76	[7]	<0,01
$\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}$	9,8	10,26	[39]	92,00
$\text{Cu}(\text{OH})_2^0$	14,3	13,47	[7]	6,00
CuOH^+	7,54	6,95	[40]	0,90
CuSO_4^0	2,3	1,06	[7]	<0,01
CuCl^+	0,11	0,2	[7]	<0,01
CuCl_2^0	-0,52	-0,55	[7]	<0,01
$\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}$ *	12,29	11,44	[26]	<0,01
$\text{Cu}(\text{CO}_3)_3^{4-}$	10,5	10,72	[39]	0,1

* Данные для сероводородной зоны Черного моря.

для чего использовались данные по содержанию тиосульфатов в Черном море и распределение их по вертикали, полученные в Черноморском рейсе на ГИСу «Горизонт» летом 1977 г. (ст. 3, координаты 43° с. ш. и 31°30' в. д.).

Горизонт, м	200	250	300	400	500	600	800	1000	1200	1500	1700
Содержание $S_2O_3^{2-}$, мг/л	0,49	0,56	0,81	1,18	1,24	1,86	1,49	0,56	0,49	0,68	1,20

Результаты расчета тиосульфатных комплексов меди даны в табл. 1. Используя величину константы нестойкости гидросульфидного комплекса [8], а также константы нестойкости тиосульфатного и гидрокарбонатного комплексов, применяя для расчета кажущихся констант теоретическое уравнение В. А. Васильева [12]:

$$\begin{aligned}
 [Cu_{\text{общ}}] = [Cu^{2+}] & \left(1 + \frac{[HS^-]^2}{K'_{Cu(HS)_2}} + \frac{[OH^-]^2}{K'_{Cu(OH)_2}} + \frac{[CO_3^{2-}]^2}{K'_{Cu(CO_3)_2}} + \right. \\
 & \left. + \frac{[HCO_3^-]^2}{K'_{Cu(HCO_3)_2}} + \frac{[S_2O_3^{2-}]^2}{K'_{Cu(S_2O_3)_2}} \right) = \frac{PP_{CuS}}{A_1 \Sigma H_2S} \left(1 + \frac{B_1^3 \Sigma H_2S^3}{K'_{Cu(HS)_3}} + \right. \\
 & \left. + \frac{[OH^-]^2}{K'_{Cu(OH)_2}} + \frac{A \Sigma CO_2}{K'_{Cu(CO_3)_2}} + \frac{B \Sigma CO_2}{K'_{Cu(HCO_3)_2}} + \frac{A_2 \Sigma H_2S_2O_3}{K'_{Cu(S_2O_3)_2}} \right),
 \end{aligned}$$

где

$$A = \frac{K'_1 K'_2}{[H^+]^2 + K'_1 [H^+] + K'_1 \cdot K'_2}, \quad B = \frac{K'_1 [H^+]}{[H^+]^2 + K'_1 [H^+] + K'_1 \cdot K'_2},$$

мы оценили общую концентрацию меди в сероводородной зоне моря. Термодинамические и кажущиеся значения первой и второй констант диссоциации сероводородной кислоты взяты из работы [22]. Аналогичные константы угольной кислоты мы обобщили по имеющимся в литературе данным после приведения их к единой шкале измерения. А, В — постоянные, относящиеся к угольной кислоте, A_1 , B_1 — к сероводородной кислоте, A_2 — к серноватистой. Расчет общей концентрации меди в сероводородной зоне моря в интервале температур 10—25° С показал, что суммарное содержание минеральных форм меди в этих условиях возможно в пределах $(0,25—0,60) \cdot 10^{-8}$ М, при этом количество тиосульфатных форм меньше 0,01 %.

Распределение меди в водной толще Черного моря с учетом его глубоководной зоны, по данным экспедиционных исследований 25-го рейса НИС «Михаил Ломоносов» и 6-го рейса НИС «Академик Вернадский», приведено в табл. 2, из которой видно, что средняя концентрация меди в поверхностном слое составляет 1,1 мкг/л; в верхнем (200 м) слое изменяется в пределах 0,2—2,5 мкг/л, при среднем содержании 0,75 мкг/л. На глубине ниже 200 м ее среднее содержание равно 0,4, а в придонном слое 0,5 мкг/л. Уменьшение концентрации меди с глубиной обусловлено образованием труднорастворимых сульфидов, которые в результате сорбции взвешенным материалом эффективно выводятся в осадки. Однако в водной толще остается еще аналитически ощутимая доля меди. Из анионов, которые могут ассоциировать с медью, образуя растворимые комплексы, для условий сероводородной зоны наиболее вероятны ионы HS^- (на долю которых приходится 86—92% от общего содержания ΣH_2S [22, 23]) и ионы $S_2O_3^{2-}$, образующие с медью комплекс, содержание которого 0,01% от общего количества меди (см. табл. 1). Суммарная растворимость соединений меди, определенная расчетным путем, совпадает с истинной концентрацией ее в

Таблица 2

Распределение меди в Черном море

Горизонт отбора проб, м	Содержание меди, мкг/л							
	Ст. 4	Ст. 8	Ст. 5	Ст. 1	Ст. 3	473	474	475
0	0,2	0,2	0,9	2,2	1,9	0,9	1,0	0,8
10	—	—	0,5	0,2	0,5	1,0	0,4	0,2
20	—	0,2	0,2	—	0,2	0,5	0,4	0,2
30	—	—	0,2	1,0	0,3	—	—	0,2
50	0,5	0,2	0,2	1,0	0,9	—	—	0,3
100	0,2	0,2	2,0	2,5	1,0	1,0	0,2	0,2
200	1,1	0,2	0,8	0,9	0,3	—	0,2	—
300	0,2	—	0,9	0,8	0,0	—	—	—
500	0,2	—	1,0	0,5	1,0	0,2	—	—
1000	0,3	—	0,5	—	0,2	0,2	—	—
1500	0,3	—	0,0	—	0,2	0,2	—	—
2000	0,2	—	—	—	—	—	—	—
Придонная вода	Ст. 481	Ст. 485	Ст. 455	Ст. 470	Ст. 479	Ст. 451	Ст. 452	Ст. 456
	1,0	0,2	0,2	0,4	0,2	0,2	0,2	0,2
	Ст. 481	Ст. 479	Ст. 485	Ст. 486	Ст. 473	Ст. 475	Ст. 477	Ст. 458
	0,4	0,4	0,2	0,9	1,0	0,2	1,1	0,2

глубоководной части моря, подтверждая правильность предложенной физико-химической модели поведения меди в Черном море. Используя значения средних содержаний меди верхнего слоя черноморской воды из работ [20, 31, 10, 37], а также полученные нами данные о содержании меди в поверхностной прибрежной воде за период 1970—1973 гг. в различные сезоны года (средняя концентрация меди 1,9 мкг/л) и данные табл. 3, мы рассчитали соотношение $\frac{[Cu]}{[Cu]}$ в прибреж. зоне, которое изменялось от 0,9 до 1,7, равнясь в среднем 1,3.

С целью объяснения поведения меди на границе раздела фаз морская вода — взвес в окислительных и восстановительных условиях Черного моря изучено сорбционное поведение меди на отдельных компонентах минеральной взвеси (на карбонатах, гидроокислах, органическом веществе) при 20° С и времени контакта 24 ч (табл. 3). Количество сорбентов были выбраны с учетом того, что суммарное содержание взвеси в открытых районах Черного моря составляет 1—1,5 мг/л [19], а отдельных минеральных составляющих — меньше 1 мг/л. В качестве модельного соединения природного органического вещества был взят стеарокс-6 — неионогенное поверхностно-активное вещество, по сорбционным свойствам напоминающее некоторые природные органические вещества и продукты их распада (использованы экспериментальные данные работ [6, 21]).

Из прибрежной поверхностной морской воды (см. табл. 3) даже без добавки минерального сорбента, на органическом веществе может сорбироваться приблизительно 40% меди при pH=8. Наличие в морской воде минеральной взвеси в виде гидроокиси железа усиливает эффект извлечения меди в твердую фазу. Аналогичное действие оказывают гидроокиси алюминия, марганца и других металлов. Вклад карбонатов незначительный. Появление в морской воде даже следов сероводорода (приблизительно 0,07 мг/л) резко повышает эффект извлечения меди органическим веществом и гидроокисями металлов. Примечательно, что

Таблица 3

Влияние условий среды на межфазное распределение меди в черноморской воде

Сорбент		рН	Извлечение меди, %
Тип	Количество сорбента, мг/л*****		
Кислородсодержащая морская вода			
Mg(OH) ₂ MgCO ₃	1	8,19	29
	5	8,28	32
	10	8,66	42
Хемогенные карбонаты из морской воды	330*	8,2	35
Al(OH) ₃	10	6,97	84
	10	7,97	90
MnO ₂	12	7,15	59
	12	8,04	84
Стеарокс-6**	11	7,0	20
	11	8,0	40
Стеарокс-6*** с Fe(OH) ₃	11 (0,3)	8,0	48
	11 (1,0) Fe	8,0	67
	11 (5,0)	8,0	78
Сероводородсодержащая морская вода			
Стеарокс-6**	11	8,0 (0,07)****	62
	11	8,0 (5,07)	88
	11	8,0 (10,0)	92
	11	7,0 (6,8)	85
	11	8,0 (6,8)	87
Fe(OH) ₃	0,1	7,8 (2,2)	28
	0,1	7,8 (100)	70
	0,1	7,8 (600)	30

* общий вес осадка; ** органическую фазу с медью отделяли пенной флотацией [6];
—данные [21]; *— $\Sigma\text{H}_2\text{S}$, мг/л; ***** гидроокиси взяты в пересчете на металл.

Таблица 4

Среднее величины $\text{C}_{\text{орг}}$, $\text{N}_{\text{амин}}$, Cu в черноморских донных осадках

Тип осадка	Содержание в осадке, вес. %		
	$\text{C}_{\text{орг}}$	$\text{N}_{\text{амин}}$	$\text{Cu} \cdot 10^{-3}$ (в пересчете на бескарбонатное вещество)
Глинисто-известковый	<2—3	0,1—0,3	6,5
Известково-глинистый	3—5	0,3	7,9
Глинистый	—	0,1	6,0

после достижения некоторой критической величины $\Sigma\text{H}_2\text{S} \approx 100$ мг/л эффективность сорбции резко снижается из-за образования хорошо растворимого комплекса $\text{Cu}(\text{HS})_3^-$, (табл. 3).

Расчетные данные о превращениях химических форм меди в морской воде в окислительных и восстановительных условиях, экспедиционные данные о распределении ее в водной толще моря, а также экспериментальные результаты по ее сорбционному поведению в присутствии различных минеральных и органических компонентов взвеси позволяют

сделать вывод, что в кислородной и сероводородной зонах моря присутствуют сорбционно активные формы меди, сорбирующиеся на взвесах. В окислительных условиях такими формами являются нейтральные гидрокарбонатные и гидроокисные комплексы. При переходе из окислительной зоны в восстановительную медь образует труднорастворимые сульфиды, которые активно сорбируются не только на гидроокисях металлов, но и на силикатных, карбонатных и органических компонентах взвеси. Это способствует уменьшению концентрации меди с глубиной в Черном море и более эффективному выведению в донные осадки.

В настоящее время в верхних слоях донных осадков выявлены зоны повышенных концентраций меди и найдена корреляция ее содержания с некоторыми компонентами осадков окислительной и восстановительной зон моря. Однако представляет несомненный геохимический интерес дальнейшее изучение распределения меди в донных осадках с целью выявления закономерностей концентрирования ее и установления связи между физико-химическими свойствами осадков и концентрацией меди в них.

Усредненные данные по содержанию органического углерода, аминного азота и меди в исследованных образцах осадков приведены в табл. 4, из которой видно, что в литологическом ряду глинистые илы → глинисто-известковые → известково-глинистые наблюдается соответствие между увеличением массы органического вещества и содержанием меди. Использование современных физико-химических методов исследования твердых фаз позволяет выяснить тонкую внутреннюю структуру минеральных и органических компонентов и найти более обоснованную взаимосвязь между функциональными особенностями макрокомпонентов и влиянием их на геохимическое поведение и распределение микрокомпонентов в осадках Черного моря с новоевксинского по настоящее время. Результаты химического анализа донных осадков различных дериватографических типов представлены в табл. 5.

Таблица 5

Содержание меди в черноморских донных осадках, характеризующихся определенным дериватографическим типом

Дериватографический тип*	Литологический тип	Содержание, вес. %		Коэффициент C/N	Содержание Cu · 10 ⁻³ % на бескарбонатное вещество
		Al ₂ O ₃ +SiO ₂	карбонатов		
I	Глинисто-известковый	58,0	42,2	17,5	6,5
II	Известково-глинистый	31,6	59,2	25,6	12,5
IV	Глинисто-известковый Глинистый	61,5	22,5	17,8	8,0
V, VII	Глинисто-известковый Глинистый	61,9	24,7	20,6	7,1
III, VI, VIII	Глинисто-известковый Глинистый	64,4	23,5	54,1	5,3

* Типы осадков подробно описаны в работе [3].

Во II, IV, V, VII дериватографических типах осадков найдено соответствие между величиной экзотермического эффекта в области 300—315° С, обусловленного разложением органического вещества, величиной экзотермического эффекта в интервале 405—420° С, обусловленного присутствием аморфных гидроокислов железа и алюминия, и средней концентрацией меди в осадках. Величина экзoeffекта уменьшается в

ряду $II > IV > V > VII$; в такой же последовательности уменьшается содержание меди в осадках. Для образцов осадков III, VI, VIII дериватографических типов характерны высокие значения коэффициентов метаморфизации, которые указывают на биохимическую стабилизацию и затухание диагенетических процессов. В таких осадках преобладающей фазой является кристаллическая, и содержание меди в них минимально.

Изучение донных осадков методом ИК-спектроскопии позволило разделить их на три группы. В качестве оценивающего параметра X было взято отношение интенсивностей в максимуме полос поглощения $\nu = 879 \text{ см}^{-1}$ ($-\text{OCO}_2^-$) $-I_1$ и $\nu = 801 \text{ см}^{-1}$ ($-\text{Si}-\text{O}$) $-I_2$ соответственно. Отношение $X = I_1 : I_2$ менялось в пределах 0,5—5. ИК-спектральная характеристика образцов донных осадков приведена в табл. 6. Из нее следует, что способность к накоплению меди в осадках совпадает с возрастанием соотношения групп $\text{CO}_3^{2-} : \text{SiO}_2$ в них и находится в обратной зависимости от величины коэффициента метаморфизации. Эту зависимость можно объяснить тем, что в различных зонах моря медь сорбируется хемогенными карбонатами кальция [25], органическим веществом, в сероводородных условиях эффект извлечения усиливается из-за образования нерастворимых сульфидов. Эффективное извлечение меди органическими компонентами морской взвеси обуславливается также тем, что органическое вещество из водной толщи извлекается карбонатными соединениями [41]. Исследование рентгенофазового состава осадков, содержащих повышенные количества меди (8,9—12,5) $\times 10^{-3}\%$, показало, что эти осадки содержат в повышенных количествах органогенные и хемогенные карбонаты кальция. В осадках с меньшим содержанием меди (5,3 $\cdot 10^{-3}\%$) преобладают глинистые минералы терригенного происхождения.

Таблица 6

Среднее содержание меди в черноморских донных осадках, характеризующихся определенным ИК-спектральным типом

ИК-спектральный тип	Литологический тип	Значения параметра $X = I_1 : I_2$	Коэффициент метаморфизации $\text{Cu} : \text{N}$	Молярное соотношение в осадке $\text{CaCO}_3 : \text{SiO}_2$	Содержание меди в осадке $\text{Cu} \cdot 10^{-3} \%$
I	Известковый	2—5	15,0	1,7	12,5
II	Глинисто-известковый	1—2	15,5	0,4	6,7
III	Глинистый	0,5—1,0	20,0	0,2	6,4

Таким образом, современные физико-химические методы исследования донных отложений позволили установить взаимосвязь между содержанием меди и органического вещества, аминного азота и CO_3^{2-} -групп в них. Установленная взаимосвязь хорошо коррелируется с расчетными данными по формам существования меди в морской воде и экспериментальными результатами по ее сорбционному поведению на границе раздела фаз морская вода — взвесь.

SUMMARY

The paper bears on the study of the copper sorption behaviour under the redox conditions of the Black Sea in the phase interface with the sea suspension components present. The expedition data are given as to copper distribution in the Black Sea as well as in the sea bottom deposits depending on their physicochemical parameters. Chemical forms of copper existence are estimated by thermodynamic calculations in conformity with the Black Sea conditions.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бабинец А. Е., Митропольский А. Ю., Мойсеева Н. Т. Некоторые данные о содержании и распределении никеля и меди в воде Черного моря.— ДАН УССР. Сер. Б, 1974, № 4, с. 291—293.
2. Бабинец А. Е., Митропольский А. Ю., Ольштынский С. П. Гидрогеологические и геохимические особенности отложений Черного моря.— Киев: Наук. думка, 1973.— 139 с.
3. Бабинец А. Е., Жоров В. А., Соловьева Л. В. и др. О физико-химических особенностях черноморских донных осадков.— Геол. журн., 1977, т. 37, вып. 1, с. 102—109.
4. Бабинец А. Е., Жоров В. А., Безбородов А. А. и др. Уран в Черном море.— Геол. журн., 1975, т. 35, вып. 6, с. 16—26.
5. Бабинец А. Е., Жоров В. А., Митропольский А. Ю. и др. Молибден в Черном море.— Геол. журн., 1977, т. 37, вып. 3, с. 70—79.
6. Баранник В. П., Жоров В. А., Ляшенко С. В. и др. Применение амфолитов для выделения микроэлементов из морской воды методом пенной флотации.— Изв. вузов. Цветная металлургия, 1976, № 5, с. 8—12.
7. Безбородов А. А., Жоров В. А., Комиссарова Л. Н. О формах некоторых элементов в морской воде.— ДАН СССР, 1976, т. 229, № 3, с. 618—622.
8. Безбородов А. А., Жоров В. А. О поведении меди и цинка в сероводородной зоне Черного моря.— Океанология, 1977, т. 17, вып. 4, с. 618—623.
9. Беляев Л. И. О распространении и содержании микроэлементов группы тяжелых металлов в черноморских водах.— В кн.: Вопросы физики моря.— Киев: Наук. думка, 1966, с. 199—214.— (Тр. Морск. гидрофиз. ин-та АН УССР; Т. 37).
10. Беляев Л. И. Ускоренный метод упрощенного определения содержания микроэлементов тяжелых металлов в поверхностных черноморских водах.— В кн.: Гидрофизические и гидрохимические исследования.— Киев: Наук. думка, 1969, с. 214—224.— (Тр. Морск. гидрофиз. ин-та АН УССР; Т. 42).
11. Беляев Л. И., Овсяный Е. И. Исследование некоторых продуктов-концентраторов как перспективных источников получения редких и рассеянных элементов (микроэлементов) ряда тяжелых металлов.— В кн.: Гидрофизические и гидрохимические исследования.— Киев: Наук. думка, 1969, с. 224—234.— (Тр. Морск. гидрофиз. ин-та АН УССР; Т. 42).
12. Васильев В. П. О влиянии ионной силы на константы нестойкости комплексных соединений.— Журн. неорг. химии, 1962, т. 7, вып. 8, с. 1789—1794.
13. Виноградова З. А., Коган Г. М. Микроэлементы в планктоне и воде Черного моря.— В кн.: Биол. пробл. океанограф. Южных морей. Киев: Наук. думка, 1969, с. 153—158.
14. Виноградова З. А., Еремина И. С., Коган Г. М. О вертикальном распределении микроэлементов, растворенных в воде Черного моря.— ДАН СССР, 1972, т. 204, № 3, с. 704—706.
15. Волков И. И., Севастьянов В. Ф. Перераспределение химических элементов в диагенезе осадков Черного моря.— В кн.: Геохимия осадочных пород и руд. М.: Наука, 1968, с. 134—182.
16. Волков И. И. К вопросу о механизме формирования железо-марганцевых конкреций в современных осадках.— Геохимия, 1977, № 6, с. 916—925.
17. Волков И. И. Химические элементы в толще глубоководных осадков Черного моря. Исследования по химии моря.— М.: Изд-во АН СССР, 1973, с. 148—171.— (Тр. ин-та океанологии им. П. П. Ширшова: Т. 63).
18. Волков И. И., Фомина Л. С. Роль сульфидов железа в накоплении микроэлементов в осадках Черного моря.— Литология и полезн. ископаемые, 1972, № 2, с. 85—87.
19. Емельянов Е. М. Некоторые данные о взвеси Черного и Средиземного морей.— Океанология, 1962, т. 2, № 4, с. 664—673.
20. Жаворонкина Т. К. Определение ванадия в воде Черного моря. М.: Изд-во АН СССР, 1960, с. 38—42.— (Тр. Морск. гидрофиз. ин-та АН СССР; Т. 19).
21. Жоров В. А., Баранник В. П., Ляшенко С. В. и др. Применение адсорбционной коллоидной флотации для выделения макроэлементов из морской воды.— Изв. вузов. Цветная металлургия, 1976, № 6, с. 12—16.
22. Жоров В. А., Совга Е. Е., Калашникова Ю. С., Кирчанова А. И. Оценка химических форм существования сероводорода в различных зонах Черного моря.— Геохимия, 1978, № 11, с. 1703—1710.
23. Коган Г. М. Определение некоторых микроэлементов в воде Черного моря.— В кн.: Вопросы биоокеанографии.— Киев: Наук. думка, 1967, с. 47—51.
24. Коркоран Е. Ф. Определение меди и железа в Черном море.— В кн.: II Международный океанограф. конгресс. Тез. докл. М.: Наука, 1966.— 213 с.
25. Листова Л. П., Рябинина А. А. Экспериментальные исследования осаждения некоторых соединений меди.— Геохимия, 1972, № 11, с. 1380—1389.
26. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии.— М.: Химия, 1965.— 389 с.

27. Малюга Д. П. К содержанию меди, никеля, кобальта и других элементов семейства железа в природных водах.— ДАН СССР, 1945, т. 48, № 2, с. 119—123.
28. Малюга Д. П. К вопросу о содержании кобальта, никеля, меди и других элементов семейства железа в осадках Черного моря.— ДАН СССР, 1949, т. 67, № 6, с. 1057—1061.
29. Митропольский А. Ю., Ольштынский С. П., Усенко В. П. Некоторые особенности вещественного состава донных осадков западной части Черного моря. Препринт ИГФМ. Киев, 1977.— 67 с.
30. Митропольский А. Ю., Ольштынский С. П., Усенко В. П. Некоторые особенности вещественного состава донных осадков восточной части Черного моря. Препринт ИГФМ. Киев. 1975.— 69 с.
31. Патин С. А., Морозов Н. П., Шеханова Е. М., Ржакнидский В. Т. Тяжелые и переходные металлы в поверхностных водах Черного моря.— В кн.: Материалы Всесоюзного симпозиума по изученности Черного и Средиземного морей, использованию и охране их ресурсов. Киев: Наук. думка, 1973, № 1, с. 27—32.
32. Скопинцев Б. А., Попова Т. П. Некоторые результаты определения железа, марганца и меди в воде Черного моря.— М.: Изд-во АН СССР, 1960, с. 21—31.— (Тр. Морск. гидрофиз. ин-та АН УССР; Т. 19).
33. Скопинцев Б. А. Формирование современного химического состава вод Черного моря.— Л.: Гидрометеоздат., 1975.— 336 с.
34. Страхов Н. М. Геохимия осадочных пород и руд.— В кн.: Материалы VII Всесоюзной литологической конференции. М.: Наука, 1968.— 102 с.
35. Страхов Н. М., Штеренберг Л. Е., Калининко В. В., Тихомирова Е. С. Геохимия осадочного марганцево-рудного процесса.— М.: Наука, 1968, вып. 185.— 250 с.— (Тр. Геолог. ин-та АН СССР).
36. Тихонов М. К., Жаворонкина Т. К. Полярографический метод определения меди в морской воде.— М.: Изд-во АН СССР, 1960, с. 31—38.— (Тр. Морск. гидрофиз. ин-та АН СССР; Т. 19).
37. Brewer P. G., Spenser D. W. Distribution of Some Trace Elements in Black Sea and their flux between dissolved and Particulate Phases The Black Sea.— *Geology, Chemistry, Biology*, 1974, 137 p.
38. Chester R., Stoner J. H. The distribution of Zn, Ni, Mn, Cd, Cu, Fe in some surface waters from the world Ocean.— *Mar. Chem.*, 1974, vol. 2, № 1, p. 17—22.
39. Francine F., Sylviane F. Fur ef carbonato et gidrogeno carbonato cuprates (2) de potasium.— *Comt. rend. Acad. Sci.*, 1969, ch. 268, № 17, p. 1511—1513.
40. Hito Shi, Oh Takajoshi K. Ionic equilibria in mixed solvent. VII. Hydrolises Cu^{2+} ion dyoxine water mixed containing $3MLiClO_4$ ionic medium.— *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1972, vol. 45, № 6, p. 1735—1738.
41. Motz, Suttle A. D., Sackett W. M. Uranium concentrations in marine sediments, 1973, vol. 37, № 1, p. 35—53.

Морской гидрофизический институт АН УССР,
Институт геологических наук АН УССР

Статья поступила
12.VII 1978 г.