



УДК 551.464.38

ЦИНК В ЧЕРНОМ МОРЕ

А. Е. Бабинец, В. А. Жоров, Е. Е. Совга, Л. В. Соловьева

Цинк является одним из важнейших биогенных элементов, в то же время он — один из главных компонентов-загрязнителей морской среды среди тяжелых металлов, поставляемых в результате человеческой деятельности. Сведений о распределении и поведении цинка в толще вод и в верхнем слое донных осадков Черного моря очень мало.

По данным [29], содержание цинка в поверхностных водах Черного моря составляет 1—4 мкг/л (в среднем 1,4 мкг/л), с глубиной уменьшаясь до 0,7 мкг/л. Количество взвешенного цинка в кислородной зоне составляет приблизительно 0,1 мкг/л, на границе зон примерно 1,5 мкг/л, с увеличением глубины во взвеси остается около 0,4 мкг/л [30]. По данным [15], концентрация цинка в водах Черного моря от поверхности до дна возрастает от 15,9 до 20,4 мкг/л.

О распределении цинка в донных отложениях Черного моря имеются данные только по современным отложениям [7], согласно которым содержание его колеблется от $3,2 \cdot 10^{-4}$ до $2400 \cdot 10^{-4}$ вес. %.

Литературные сведения о химических формах цинка в океанской и кислородсодержащей черноморской воде приведены в табл. 1. Из таблицы видна полная несопоставимость результатов по химическим формам цинка в морской воде, даже с учетом изменения солености в Черном море в два раза.

Таким образом, имеющиеся данные из-за их недостаточности и противоречивости не позволяют сделать какие-либо выводы о геохимическом поведении цинка в Черном море.

В настоящей статье вопросы поведения цинка применительно к условиям Черного моря рассмотрены комплексно с учетом распределения его в море по вертикали и площади, химических форм существования в различных зонах моря, поведения на границе раздела фаз морская вода—взвесь, сорбционного поведения, а также содержания его в донных отложениях в зависимости от физико-химического состояния последних.

Данные о константах равновесия цинка в растворах и морской воде, необходимые для расчета химических форм его, брали из литературных источников. Выбор объективных значений констант равновесия комплексов очень сложен. Известны примеры, когда неправильный выбор констант приводил к ошибочным суждениям о формах нахождения цинка в морской воде. Так, одни авторы [32, 33], воспользовавшись данными [1], допускали присутствие в океанской воде 70 % цинка в виде $Zn(OH)_2^0$, а другие [5] — в черноморской воде приблизительно 83 % цинка в виде $Zn(OH)_2^0$. Однако экспериментальная проверка методом анодного вольт-амперометрического титрования [19] показала несостоятельность величин констант устойчивости [1, 13, 14] из-за некорректности эксперимента. Поэтому оценки форм цинка в морской воде [5, 32] были ошибочными. Данные, полученные авторами [20,

24], близки к величине $K_{уст Zn(QH)_2}^0$. [19]. Критически оценивая аналогичным образом значения констант для каждой химической формы из ряда первоисточников (1970—1977 гг.), мы выбрали необходимые для расчета наиболее объективные значения констант.

Количественно химические формы цинка для его концентрации $3 \cdot 10^{-8}$ М оценивали по уравнениям:

$$[Zn]_{общ} = [Zn^{2+}] + \sum ZnL = [Zn^{2+}] (1 + \sum K_{(уст)n} [L]^n),$$

$$\% [Zn^{2+}] = 100 [Zn^{2+}] / [Zn]_{общ} = 100 / (1 + \sum K_{(уст)n} [L]^n),$$

$$\% [ZnL] = 100 [ZnL] / [Zn]_{общ} = 100 K_{уст} [L] / (1 + \sum K_{(уст)n} [L]^n),$$

где L — комплексообразователь. Более подробно это можно записать так:

$$[Zn]_{общ} = [Zn^{2+}] + [ZnCO_3^0] + [Zn(HCO_3)_2^0] + [ZnHCO_3^+] + [Zn(CO_3)_2^{2-}] + [ZnOH^+] + [Zn(OH)_2^0] + [Zn(OH)_3^-] + [Zn(OH)_4^{2-}] + [ZnOHCl^0] + [ZnCl^+] + [ZnCl_2^0] + [ZnCl_3^-] + [ZnCl_4^{2-}] + [ZnSO_4^0] + [Zn(SO_4)_2^{2-}] + [ZnH_2PO_4^+] + [ZnHPO_4^0] + [Zn_{глицин}^+] + [ZnCl_2SO_4^{2-}] + [ZnCl(SO_4)_2^{3-}].$$

Результаты расчетов показали, что преобладающей неорганической формой существования цинка в кислородсодержащей черноморской воде является отрицательно заряженная карбонатная и смешанная хлоридно-сульфатная формы, около 7 % присутствует нейтральных форм и лишь около 4,5 % — катионных и положительно заряженных гидролизных (табл. 2).

Таблица 1

Химические формы цинка в морской воде (% от общей концентрации)

Форма	Океанская вода 35 %		Форма	Черноморская вода
	pH=8,3 [22]	pH=8,2 [32]		18 %
				pH=8,4 [5]
Zn^{2+}	16,1	17,0	Zn^{2+}	9,3
$ZnOH^+$	2,3	0,5	—	—
$ZnHCO_3^+$	0,3	2,5	$ZnHCO_3^+$	0,8
$ZnCO_3^0$	3,3	5,8	$ZnCO_3^0$	5,9
$ZnSO_4^0$	1,9	1,0	$ZnSO_4^0$	0,9
$ZnCl$	44,4	6,4	$ZnCl$	0,3
$ZnCl_2^0$	15,4	4,0	$ZnCl_2^0$	0,1
$ZnCl_3^-$	1,7	0,8	$ZnCl_3^-$	0,1
$ZnCl_4^{2-}$	2,3	—	$ZnCl_4^{2-}$	—
$ZnOHCl^0$	12,5	—	—	—
$Zn(OH)_2^0$	—	62,0	$Zn(OH)_2^0$	82,8

В сероводородной зоне геохимическое поведение цинка и его химические формы, безусловно, определяются нерастворимостью сульфида цинка. Мы оценили химические формы цинка в сероводородной зоне моря с учетом возможного образования растворимых тиосульфатных комплексов цинка и с использованием данных о содержании и распределении тиосульфатов в Черном море, которые получены нами в

35-м рейсе НИС «Михаил Ломоносов» и на ГИС «Горизонт» [4] по приведенной ниже формуле (результаты приведены в табл. 2):

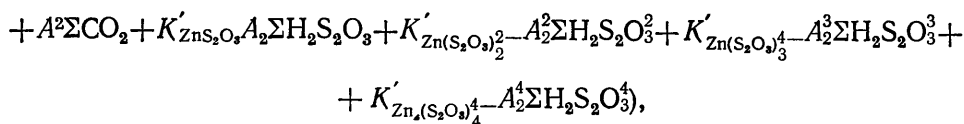
$$\begin{aligned}
 [\text{Zn}]_{\text{общ}} = & [\text{Zn}^{2+}] (1 + K'_{\text{Zn}(\text{HS})_2^0} [\text{HS}^-]^2 + K_{\text{Zn}(\text{HS})_3^-} [\text{HS}^-]^3 + K'_{\text{Zn}(\text{CO}_3)_2^{2-}} [\text{CO}_3^{2-}]^2 + \\
 & + K'_{\text{ZnS}_2\text{O}_3} [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] + K'_{\text{Zn}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}} [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2 + K'_{\text{Zn}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{4-}} [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^3 + K'_{\text{Zn}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_4^{4-}} \times \\
 & \times [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^4 = \frac{PP'_{\text{ZnS}}}{A_1 \Sigma \text{H}_2\text{S}} (1 + K'_{\text{Zn}(\text{HS})_2^0} B^2 \Sigma \text{H}_2\text{S} + K'_{\text{Zn}(\text{HS})_3^-} B^3 \Sigma \text{H}_2\text{S} + K'_{\text{Zn}(\text{CO}_3)_2^{2-}} +
 \end{aligned}$$

Таблица 2

Соотношение между растворенными неорганическими формами цинка в черноморской воде (% от общей концентрации) при 20 — 25° С в слое 0 — 10 м (O₂-зона) и при 10° С на глубине 2000 м (H₂S-зона)

Форма	pK (нестойкости)	pK при μ=0,36	Литературный источник	Содержание химических форм
Zn ²⁺	—	—	—	O ₂ -зона 3,75
ZnCO ₃ ⁰	3,4	3,41	[22]	0,93
Zn(HCO ₃) ₂ ⁰	4,3	4,00	[10]	0,23
ZnHCO ₃ ⁺	1,0	1,30	[22]	0,02
Zn(CO ₃) ₂ ²⁻	—	8,30	[10]	75,08
ZnOH ⁺	4,6	4,3	[13,14]	0,14
Zn(OH) ₂ ⁰	9,9	9,64	[19,20]	0,05
Zn(OH) ₄ ²⁻	—	18,02	[28]	< 0,01
Zn(OH) ₃ ⁻	13,9	12,4	[13,14]	< 0,01
ZnOHCl ⁰	5,8	5,8	[22]	1,29
ZnCl ⁺	0,47	- 0,15	[16,18]	0,94
ZnCl ₂ ⁰	1,19 (0)*	0,30	[16,22]	0,60
ZnCl ₃ ⁻	0,16 (0,7)*	- 0,13	[18,22]	0,06
ZnCl ₄ ²⁻	- 1,0	- 1,57	[16]	< 0,01
ZnSO ₄ ⁰	1,85	1,80	[16,17,22]	3,50
Zn(SO ₄) ₂ ²⁻	3,10	1,89	[17]	0,06
ZnH ₂ PO ₄ ⁺	1,6	1,0	[26]	< 0,01
ZnHPO ₄ ⁰	3,3	2,1	[26]	< 0,01
Zn ⁺ _{глицин}	5,2	5,2	[22]	< 0,01
ZnClSO ₄ ⁻	0,62 (3)*	2,86	[16]	11,38
ZnCl ₂ SO ₄ ²⁻	0,98 (3)*	2,64	[16]	1,90
ZnCl(SO ₄) ₂ ³⁻	1,18 (3)*	3,42	[16]	0,10
				H ₂ S-зона
Zn(HS) ₃ ⁻	16,9	15,7	[6]	48,5
Zn(HS) ₂ ⁰	14,6	13,4	[6]	47,5
ZnS ₂ O ₃ ⁰	0,96 (3)*	2,01 (0,42)	[27]	1,5
Zn(S ₂ O ₃) ₂ ²⁻	1,94 (3)*	2,99 (0,42)	[27]	< 0,01
Zn(S ₂ O ₃) ₃ ⁴⁻	3,30 (3)*	3,35 (0,42)	[27]	< 0,01
Zn ₂ (S ₂ O ₃) ₄ ⁴⁻	5,84 (3)*	6,89 (0,42)	[27]	< 0,01

* Данные авторов получены в расчете на ионную силу, приведенную в скобках.



где $A = \frac{K'_1 \cdot K'_2}{[\text{H}^+]^2 + K'_1 [\text{H}^+] + K'_1 \cdot K'_2}$; $B = \frac{K'_1 [\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2 + K'_1 [\text{H}^+] + K'_1 \cdot K'_2}$.

B_1 относится к сероводородной кислоте, A — к угольной, A_2 — к серноватистой. Кажущиеся значения констант диссоциации сероводородной кислоты взяты из работы [12], угольной — из [11], сернова-

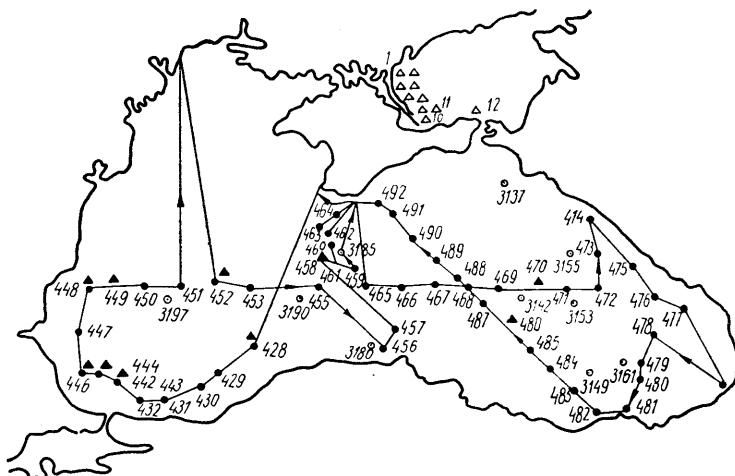


Схема расположения станций отбора проб по определению цинка в воде и донных отложениях Черного моря

Станции: ○ — 35-го рейса НИС «Михаил Ломоносов», ● — 6-го рейса НИС «Академик Вернадский», △ — расположенные в Азовском море, ▲ — суточные; → — направление передвижения судна

тистой — из [13], величина PP'_{ZnS} — из [6]. Оценка по приведенным формулам показала, что суммарное содержание растворенных минеральных форм цинка возможно в пределах $(0,8-1,2) \cdot 10^{-8} M$, что отвечает истинной его концентрации, наблюдаемой в море.

Таблица 3

Распределение цинка (мкг/л) в Азовском море и Темрюкском заливе

Горизонт отбора проб, м	Ст.1	Ст.2	Ст.3	Ст.4	Ст.5	Ст.6	Ст.7	Ст.8	Ст.9	Ст.10	Ст.11	Ст.12
Азовское море												
0	4,1	0,0	4,5	4,5	0,0	0,0	3,6	6,4	4,7	—	3,6	3,1
Темрюкский залив												
0	7,5	3,1	3,1	3,1	—	—	—	—	—	—	—	—
10	2,9	3,1	1,9	3,0	—	—	—	—	—	—	—	—

Вертикальное распределение цинка в воде Черного моря изучено нами в 35-м рейсе НИС «Михаил Ломоносов» (см. рисунок, табл. 4). Для сравнения в табл. 3 приведены также наши экспедиционные данные по содержанию цинка в Азовском море вдоль Арабатской Стрелки, полученные в 1972 г. (10 станций на расстоянии 10 миль от нее) в Прикер-

ченском районе и в водах Темрюкского залива (1970 г.). Из табл. 3, 4 видно, что средняя концентрация цинка в поверхностной воде Азовского моря составляет 3,2 мкг/л; в Темрюкском заливе на поверхности — 4,2, а на глубине 10 м — 2,7 мкг/л. В поверхностных водах Черного моря концентрация цинка составляет в среднем 1,9 мкг/л, в слое 0—300 м среднее его содержание достигает 1,5 мкг/л, в слое 300—1500 м — в среднем 1,2, а ниже 1500 м — 0,8 мкг/л. Уменьшение концентрации цинка с глубиной обусловлено образованием труднорастворимых сульфидов, которые либо сами образуют твердую фазу, либо в результате своей нейтральности более эффективно сорбируются взвесями и поступают на дно. Тем не менее приблизительно 50 % цинка остается в водной толще. По нашим данным, цинк в водной толще сероводородной зоны образует устойчивый растворимый комплекс с гидросульфидными ионами (см. табл. 2), количество тиосульфатных комплексов незначительно (примерно 1,5 %).

Таблица 4

Распределение цинка (мкг/л) в Черном море

Горизонт отбора проб, м	Периферийные станции				Среднее	Центральные станции						Среднее
	ст.3137	ст.3149	ст.3155	ст.3180		ст.3142	ст.3151	ст.3161	ст.3185	ст.3190	ст.3197	
0	3,4	1,6	1,9	1,8	2,2	2,4	1,6	1,4	1,8	1,2	—	1,7
25	3,1	1,4	0,0	1,2	1,4	—	0,7	0,5	1,3	—	—	0,8
50	3,1	1,8	0,5	1,0	1,6	3,5	1,3	1,0	1,0	0,8	—	1,5
100	3,0	1,6	0,2	—	1,6	1,6	0,6	0,9	0,4	0,5	1,5	0,9
200	2,2	1,9	—	1,1	1,7	1,5	0,7	1,1	1,4	0,6	1,5	1,1
300	2,4	1,8	—	—	2,1	1,0	0,8	—	—	—	—	0,9
400	1,9	—	0,8	1,0	1,2	—	—	0,5	1,3	1,0	—	0,9
500	—	2,0	—	—	2,0	—	1,1	—	1,6	—	—	1,3
800	—	—	—	—	—	—	—	0,5	—	0,9	—	0,8
1000	1,8	2,1	1,1	2,0	2,0	0,8	—	—	1,1	—	1,1	1,0
1200	1,2	—	—	—	1,2	—	—	0,3	—	0,9	—	0,6
1500	—	1,9	1,2	—	1,6	—	1,0	—	—	—	1,0	1,0
1800	0,9	—	—	—	0,9	—	—	0,5	—	—	—	0,5
2000	0,8	1,6	0,8	0,9	1,1	—	0,8	0,3	0,9	0,7	1,3	0,8

Таким образом, суммарная растворимость соединений цинка, определяемая расчетным путем, совпадает с истинной концентрацией его в глубоководной части моря и подтверждает правильность предложенной физико-химической модели поведения цинка в море.

Так как в 35-м рейсе НИС «Михаил Ломоносов» станции отбора проб предусматривали одновременную съемку значительной части акватории моря, включая как центральную, так и периферийную части, полученные результаты (см. табл. 4) позволяют сделать еще ряд интересных выводов. Наши данные по распределению цинка в водной толще центральной части моря практически совпадают с результатами американских исследователей [29]. Но данные по периферийным станциям отличаются от таковых, полученных в центре моря, поскольку суммарное содержание растворимых минеральных форм цинка на одних и тех же горизонтах ощутимо больше, чем на станциях, расположенных в центральных частях моря. Повышенные концентрации цинка на периферийных станциях могут быть обусловлены особенностями вертикальной циркуляции вод Черного моря: опусканием их на периферии и поднятием в центре моря. Ранее было показано [9], что на периферии циклонических круговоротов, в отличие от центральных райо-

нов, на дно поступает относительно свежее (нестойкое) органическое вещество, которое, согласно данным [23], эффективно концентрирует цинк из воды. Минерализация этого органического вещества, видимо, может быть одной из причин повышенного содержания цинка в этих районах. Аналогичная закономерность (повышенные концентрации на периферийных станциях) была отмечена и в распределении меди в Черном море.

Таблица 5

Влияние условий среды на межфазное распределение цинка в черноморской воде

Сорбент		рН	% соосаждения	% соосаждения в присутствии H_2S
Тип	Количество (мг/л)			
$Fe(OH)_3$	$4 \cdot 10^{-2}$	8,0	0,0	14,0 (0,07)
	$4 \cdot 10^{-1}$	8,0	20,0	28,0 (2,2)
	4,0	8,0	35,0	68,0 (10,0)
	25,0	8,12	43,0	80,0 (100,0)
	25,0	7,37	35,0	22,0 (600,0)
$Al(OH)_3$	10,0	6,97	28,0	40,0 (2,2)
	10,0	7,97	76,0	—
	25,0	7,15	54,0	—
MnO_2	12,0	7,15	36,0	—
	12,0	8,04	61,0	—

Примечание. В скобках приведено количество H_2S (мг/л).

С целью объяснения поведения цинка на границе фаз морская вода—взвесь в окислительных и восстановительных условиях Черного моря было изучено сорбционное поведение цинка на некоторых компонентах минеральной взвеси при 20 °С и времени контакта 24 ч (табл. 5). Из таблицы видно, что из поверхностной морской воды при наличии гидроокисей металлов извлечение цинка возрастает при повышении рН до 8 и увеличении количества сорбента. При рН выше или ниже 8 эффект сорбции снижается. В оптимальных условиях даже на относительно больших количествах рассматриваемых гидроокисей цинк из морской воды сорбируется лишь частично. Объясняется это тем, что при рН=8 цинк в кислородной морской воде на 75 % присутствует в виде растворимого отрицательно заряженного комплекса $Zn(CO_3)_2^{2-}$, а также в виде растворимых форм $[ZnClSO_4^-]$, $[ZnCl_2SO_4^{2-}]$ и $[ZnCl(SO_4)_2^{3-}]$ (см. табл. 2). В приведенных выше условиях (рН=8) поверхность сорбентов заряжена отрицательно. Частичная сорбция цинка из морской воды в этих условиях на больших массах сорбентов объясняется наличием нейтральных и положительно заряженных форм (приблизительно 12 %). Согласно полученным нами результатам (см. табл. 5), на наиболее активных компонентах морской взвеси, к которым относятся гидроокислы железа $(11-580) \cdot 10^{-6}$ г/л (Fe) и марганца $(0,08-449) \cdot 10^{-6}$ г/л (Mn) [30], может сорбироваться около 20 % цинка. Фактически цинка во взвеси содержится примерно 10 % [29]. Наши модельные эксперименты и расчетные данные достаточно близки к реальным.

Появление в морской воде сероводорода (приблизительно 0,07 мг/л — H_2S) заметно повышает извлечение цинка исследуемыми сорбентами (см. табл. 5). Объясняется это тем, что в присутствии сероводорода цинк образует коллоидную или псевдоколлоидную фазы в виде нерастворимого сульфида, которые более эффективно сорбируются на различных компонентах взвеси.

Таким образом, проведенные экспедиционные и лабораторные исследования показали, что и в кислородной и в сероводородной зонах моря цинк присутствует в виде сорбционно-активных форм. В окислительных условиях их количество незначительно, преобладают отрицательно заряженные карбонатные формы, что обуславливает и более высокие концентрации цинка в кислородной зоне. В сероводородной зоне преобладают нейтральные сульфидные формы, что способствует заметному уменьшению концентрации цинка в этой зоне и более эффективному выделению его в осадок.

Таблица 6

Средние величины $C_{орг}$, $N_{амин}$, $Zn_{общ}$ (вес. %) в глубоководных черноморских осадках

Тип осадка	$C_{орг}$	$N_{амин}$	$Zn, n \cdot 10^{-3}$
Глинисто-известковый	2—3	0,05—0,3	4,5
Известково-глинистый	3—6	0,3	3,3

Изученность распределения цинка в донных отложениях Черного моря ограничена только данными И. В. Беловой по современным отложениям [7]. В настоящей работе сделана попытка установить связь между средней концентрацией цинка в донных отложениях и их физико-химическими особенностями. Проанализировано 80 образцов донных отложений (дитизиновый метод с фотометрическим окончанием), собранных в 6-м рейсе НИС «Академик Вернадский» (1972 г.), в черноморских рейсах НИС «Михаил Ломоносов» (1962—1970 гг.) и в 20-м рейсе НИС «Академик Вавилов» (1975 г.). Общая геологическая характеристика и химический состав некоторых образцов осадков приведены в работах [2, 3].

Таблица 7

Содержание цинка, группы $SiO_2 + Al_2O_3$ (вес. %) в осадках Черного моря определенного дериватографического типа

Дериватографический тип	Литологический тип	$SiO_2 + Al_2O_3$	Коэффициент C:N	$Zn, n \cdot 10^{-3}$
II	Известково-глинистый	31,6	25,6	2,0
IV	Глинистый	61,5	17,8	3,6
	Глинисто-известковый	61,5	17,8	3,6
V, VII	Глинистый	61,9	20,6	3,4
	Глинисто-известковый	61,9	20,6	3,4
II, VI, VIII	Глинистый	64,4	54,1	3,0
	Глинисто-известковый	64,4	54,1	3,0

Усредненные данные по содержанию цинка, органического углерода и аминного азота (показатель слабометаморфизованного органического вещества) в образцах донных отложений Черного моря приведены в табл. 6. Из таблицы видно, что цинк концентрируется в глинистых осадках и не зависит от массы органического вещества в них. Результаты химического анализа донных отложений различного дериватографического типа приведены в табл. 7.

Величина экзоэффекта в области 300—315 °С, обусловленного разложением органического вещества, и в области 405—420 °С, предопределенного наличием аморфных гидроксидов железа и алюминия, не коррелируется со средней концентрацией цинка в осадках. Более высокие содержания цинка наблюдаются в осадках с повышенным ко-

личеством глин. ИК-спектральная характеристика образцов приведена в табл. 8, из которой видно, что способность к накоплению цинка в осадках обратно пропорциональна отношению в них групп $\text{CaCO}_3:\text{SiO}_2$, не определяется содержанием органического вещества и практически не зависит от метаморфизации его. Исследование рентгенофазового состава осадков показало, что осадки с повышенным количеством цинка $(3-4) \cdot 10^{-3}$ вес. % содержат также повышенные количества глинистых минералов терригенного происхождения. Результаты анализов образцов осадков по разрезу нескольких колонок, относящихся к современным, древнечерноморским и новоэвксинским отложениям, приведены в табл. 9. Из нее видно, что распределение цинка по глубине колонок не приурочено к современным или древнечерноморским отложениям. Повышенные концентрации его встречаются и в глубоких слоях новоэвксинских отложений. Видимо, цинк может служить меткой процессов механической дифференциации осадочного материала новоэвксинского бассейна, не содержащего сероводород.

Таблица 8

Содержание цинка (в вес. %) в черноморских донных осадках определенного ИК-спектрального типа с определенным мольным отношением $\text{CaCO}_3:\text{SiO}_2$

ИК-спектральный тип	Литологический тип	Значения параметра $x=I_1:I_2$ [4]	Коэффициент C:N	Мольное соотношение $\text{CaCO}_3:\text{SiO}_2$	Zn, $n \cdot 10^{-3}$
I	Известковый	2—5	15,0	1,7	2,0
II	Глинисто-известковый	1—2	15,5	0,4	3,1
III	Глинистый	0,5—1,0	20,0	0,2	3,6

Таблица 9

Средние содержания цинка ($n \cdot 10^{-3}$ вес. %) по разрезу колонок на воздушно-сухое вещество (среднее по трем параллельным определениям)

Ст. 446	Глубина отбора проб, см	Ст. 458	Глубина отбора проб, см	Ст. 481	Глубина отбора проб, см	Ст. 485	Глубина отбора проб, см	Ст. 1297	Глубина отбора проб, см
1,9	0—10	2,2	0—10	4,7	0—10	2,6	0—14	1,9	74—75
2,0	50—54	5,3	50—52	4,0	40—42	2,5	30—35	5,2	138—140
2,0	84—86	4,3	88—90	3,5	90—92	1,1	91—111	4,1	150—152
2,7	120—122	1,5	230—247	1,9	104—106	2,8	195—200	4,2	160—162
1,5	158—160			3,0	154—157			4,8	193—195
2,4	248—250			2,4	190—194			3,9	304—306
2,9	260—270			4,2	210—220			6,2	324—328
				3,0	280—286			8,4	348—352
								3,9	458—460
								2,6	512—514
								3,5	520—523
								3,4	583—587

Результаты анализов в поверхностном слое осадков 0—20 см были нанесены на карту донных отложений Черного моря (по А. Д. Архангельскому и Н. М. Страхову). Оказалось, что средние содержания цинка в зонах преобладающего распространения глинистых илов и глин составляют $4,9 \cdot 10^{-3}$, а в карбонатных илах — $2,4 \cdot 10^{-3}$ вес. %. Такое тяготение цинка к глинистым илам не случайно. В глинах содержатся значительные количества гидроокислов железа и алюминия, аморфные

фракции которых активно сорбируют цинк (см. табл. 5). Экспериментально было показано, что из морской воды цинк эффективно сорбируют глины в следующем порядке: монтмориллонит, флогопит > каолинит. При этом по сдвигу полос поглощения ОН-групп в ИК-спектре доказано образование химического соединения [8]. Отмечено также, что приблизительно 80 % осадочных глин содержат повышенные концентрации цинка. Дополнительным подтверждением связи цинка с глинами может служить образование нерастворимых соединений цинка с кремнекислотой морской воды [31] и природных вод [25], а также корреляция между содержанием в морской воде цинка и растворимого кремния [21].

В натуральном осадке средние содержания цинка, по нашим данным, колеблются от $1,3 \cdot 10^{-3}$ до $6,7 \cdot 10^{-3}$ вес.%. По данным И. В. Беловой [7], общий фон содержания цинка составляет $(5-10) \times 10^{-3}$ вес.%, изредка встречаются концентрации его $(104-240) \times 10^{-3}$ вес.%. Повышенные содержания цинка южнее 43° параллели, по И. В. Беловой, согласуются с нашими данными. Однако два пятна повышенных содержаний цинка в восточной части (восточнее 35° меридиана, севернее 43° параллели) маловероятны, поскольку расположены в зоне карбонатных илов и не согласуются с нашими данными.

Таким образом, термодинамический расчет показал, что преобладающей химической формой цинка в кислородсодержащей морской воде являются растворимые отрицательно заряженные комплексы $Zn(CO_3)_2^{2-}$ и $ZnClSO_4^-$. Частичная сорбция цинка на взвесах обусловлена наличием нейтральных форм $Zn(OH)_2^0$ и $ZnOHCl^0$. В присутствии сероводорода преобладают труднорастворимые сульфиды, что обеспечивает более эффективную сорбцию на компонентах естественных взвесей и пониженную концентрацию цинка с глубиной до дна, что подтверждается результатами экспедиционных наблюдений в море. Высказанное в работе [6] предположение об увеличении концентрации цинка в Черном море с глубиной вследствие полного перехода в гидросульфидный комплекс не подтвердилось результатами экспедиционных исследований.

В литологическом ряду осадков (глинистые илы > глинисто-известковые > известковые) содержание цинка уменьшается.

В отношении концентрирования взвешенной формы цинка на границе кислородной и сероводородной зон можно высказать лишь рабочую гипотезу. По нашим данным [12], в слое сосуществования кислородной и сероводородной зон наблюдается своеобразное распределение потоков веществ. Кислород движется сверху вниз со скоростью, превышающей скорость его движения из зоны максимального фотосинтеза на границу раздела вода—воздух более чем на два порядка и составляет $n \cdot 10^{-5}$ мл/см²·с. Снизу вверх с такой же скоростью движутся газы H₂S, NO, N₂O, CH₄, H₂ и др. Эти потоки флотируют взвеси к границе зон, где их удерживанию способствует постоянный слой скачка плотности и вертикальная составляющая движения водных масс.

SUMMARY

Vertical zinc distribution in oxygen and hydrogen sulphide zones of the Black Sea is studied on the basis of expeditional investigation results. The hydrogen sulphide contamination is shown to affect zinc distribution causing a reduction in its content at greater depths. This is due to the formation of insoluble sulphides, which is substantiated by thermodynamic calculations. The hydrogen sulphide concentration in the Black Sea is not high enough for zinc transition to a soluble hydrosulphide complex.

Thermodynamic indices were used to evaluate chemical forms of zinc existence in the oxygen zone. It is shown that higher zinc concentrations observed in the oxygen zone

are stipulated by prevalence of negatively charged carbonaceous zinc forms, as compared with the hydrogen sulphide zone.

Model experiments permitted stating metal hydroxides and argillaceous suspensions to be active zinc sorbents in sea water.

Zinc content in the Black Sea bottom sediments is correlated with clay mass in sediments, but it does not depend on the mass of organic substance.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аксельруд Н. В., Сиваковский В. Б. Относительно растворимости и растворимость продуктов.— Укр. хим. журн., 1959, т. 25, № 1, с. 14—17.
2. 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.
3. Бабинец А. Е., Жоров В. А., Соловьева Л. В. и др. О физико-химических особенностях черноморских донных отложений.— Геол. журн., 1977, т. 37, вып. 1, с. 102—109.
4. Бабинец А. Е., Жоров В. А., Совга Е. Е. и др. Медь в Черном море.— Геол. журн., 1979, т. 39, № 4, с. 60—68.
5. Безбородов А. А., Жоров В. А., Комиссарова Л. Н. О формах некоторых микроэлементов в морской воде.— ДАН СССР, 1976, т. 229, № 3, с. 618—622.
6. 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.
7. Белова И. В. Цинк в современных черноморских отложениях.— ДАН СССР, 1970, т. 193, № 2, с. 433—437.
8. Ведеполь К. Х. Геохимический обзор распределения цинка. Проблемы геохимии.— М.: Наука, 1965.— 486 с.
9. Волков И. И. Распределение свободного сероводорода в осадках Черного моря.— ДАН СССР, 1960, т. 134, № 3, с. 676—680.
10. Гаррельс Р. М., Крайтс Ч. А. Растворы, минералы, равновесия.— М.: Мир, 1968.— 367 с.
11. Жоров В. А., Совга Е. Е., Абакумова Т. Н. Геохимические особенности распределения CO_2 в поверхностных водах некоторых районов Черного моря.— Геохимия, 1979, № 9, с. 1392—1404.
12. Жоров В. А., Совга Е. Е., Калашникова Ю. С., Кирчанова А. И. Оценка химических форм сероводорода в различных зонах Черного моря.— Геохимия, 1978, № 11, с. 1703—1710.
13. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии.— М.: Химия, 1971.— 271 с.
14. Окунев М. С. Константы устойчивости гидроксокомплексов цинка.— Тр. по химии и технологии, 1973, т. 34, вып. 3, с. 41—44.
15. Рожанская Л. И. Количественное распределение цинка в воде Азовского моря.— В кн.: Химические ресурсы морей и океанов. М.: Наука, 1970, с. 115—119.
16. Федоров В. А., Черникова Г. Е., Калаш Т. Н., Мионов В. Е. Исследование смешанных хлоридно-сульфатных комплексов цинка и кадмия.— Журн. неорг. химии, 1971, т. 16, вып. 2, с. 325—331.
17. Федоров В. А., Черникова Г. Е., Кузнецкина М. А., Мионов В. Е. О влиянии ионной среды и температуры на образование сульфатных комплексов цинка и кадмия и расчет их термодинамических констант устойчивости.— Журн. неорг. химии, 1973, т. 18, вып. 3, с. 645—650.
18. Федоров В. А., Черникова Г. Е., Мионов В. Е. Влияние ионной силы и температуры на образование хлоридных комплексов цинка.— Журн. неорг. химии, 1970, т. 15, вып. 8, с. 2100—2108.
19. Bradford W. L. The determination of a stability constant for the aqueous complex $\text{Zn}(\text{OH})_2^0$ using anodic stripping voltamperometry.— Limnol. and Oceanogr., 1973, vol. 18, N 5, p. 757—763.
20. Butler J. N. Ionic equilibrium: A mathematical approach.— Addison Mesley, 1964.— 497 p.
21. Bruland K. W. and all. Zinc in the north-eastern Pacific Oceans waters.— Nature, 1978, vol. 271, N 5847, p. 741—748.
22. Dyrssen D., Wedborg M. Equilibrium calculations of the speciation of elements in seawaters.— The Sea, ed by E. D. Goldberg, J. Wiley. New York, 1974, vol. 5, p. 181—197.
23. Ferguson I. Concentration Cu, Pb, Zn from the aqueous solution by the algae particles.— Chem. Geol., 1974, vol. 13, N 3, p. 163—174.
24. Gubeli O. A., Ste-Marie J. Stability of hydroxycomplexes and solubility of products of metal hydroxides, Silver and Zinc.— Can. J. Chem., 1967, vol. 45, p. 827—831.
25. Hem J. D. Chemistry and occurrence of the Cd and Zn in surface and ground water.— Wat. Resour. Res., 1972, vol. 8, p. 661—664.
26. Nriagu J. O. Solubility equilibrium constant of Zn-hopite.— Geochim. et Cosmochim. Acta, 1973, vol. 37, N 11, p. 2357—2362.

27. Persson Hanz. The complexe formation of the $Zn(S_2O_3)$ and CdS_2O_3 .— Acta Chem. Scand., 1970, vol. 24, N 10, p. 37—39—3750.
28. Pinart J., Faucherre S. Constitution et stabiliti en solution aqueuse de complexe zincigues du pyridyne-2,6-dimetanol.— Comt. rend. Acad. Sci., 1972, vol. 275, N 20, p. 1149—1152.
29. Spenser D. W., Brewer P. G. Vertical advection diffusion and redox potentials as controls on the distribution of manganese and other trace metals dissolved in waters of the Black Sea.— J. Geophys. Res., 1971, vol. 76, N 24, p. 5877—5892.
30. Spenser D. W., Brewer P. G., Sachs P. L. Aspects of distribution and trace elements composition of suspended matter in the Black Sea.— Geochim. et Cosmochim. Acta, 1972, vol. 36, N 1, p. 71—87.
31. Willey J. Coprecipitation of the zinc with the silica in sea water and pure water.— Mar. Chem., 1977, vol. 5, N 3, p. 267—271.
32. Zirino A. and ot. Model of chemical equilibria Cu, Zn, Cd, Pb in sea water with dependency of the pH.— Limnol. and Oceanogr., 1972, vol. 17, N 5, p. 661—671.
33. Zirino A., Healy M. L. Inorganic zinc complexes in sea water.— Limnol and Oceanogr., 1970, vol. 15, N 6, p. 956—958.

Институт геологических наук АН УССР,
Морской гидрофизический институт
АН УССР

Статья поступила
2.III 1979 г.