

Л. И. РОЖАНСКАЯ

СОДЕРЖАНИЕ КОБАЛЬТА В ВОДЕ ЧЕРНОГО
И АЗОВСКОГО МОРЕЙ

Первые указания о нахождении кобальта в морской воде, согласно сообщению А. П. Виноградова (1944), принадлежат Форхгаммеру (Forchhammer) и относятся к 1865 г.

Содержание кобальта в морской воде крайне незначительно и, по данным различных авторов, колеблется в исследованных морях от 0,038 до 4,8 мкг/л (табл. 1).

Таблица 1

Содержание Со в морской воде
(по данным различных исследователей)

Место взятия пробы	Со, мкг/л	Автор
Черное море (в разных районах)	2,50—4,80	Д. П. Малюга, 1946
Баренцево море (у входа в губу Яр-нышную)	1,50	Д. П. Малюга, 1946
Аральское море (с поверхности, в 5 км от берега)	0,54	Д. П. Малюга, 1946
Тихий океан (у берегов Shirahama Wakaуата)	0,38—0,67	Ишибаши (Jshibashi, 1952)
Английский канал	0,30	Блек и Митчел (Black and Mitchell, 1952)
Архипелаг San Juan a. Puget Sond	0,28	Томпсон и Левасту (Thompson and Laevasty, 1960)
Скагеррак (Gullmarfiord)	0,10	Ноддак и Ноддак (Noddack und Noddack, 1939)
Тихий океан (40 миль западнее Сан-Франциско, с поверхности)	0,038	Вейс и Рид (Weiss and Reed, 1960)

Наиболее высоким содержанием кобальта, как это следует из данных табл. 1, отличаются воды Черного моря и наименьшим — воды Тихого океана. При этом в последнем содержание кобальта, по данным различных авторов, значительно отличается. Так, по наблюдениям Вейса и Рида (1960) количество кобальта в Тихом океане в 10—12 раз меньше, чем по наблюдениям Ишибаши.

Следует отметить, что при определении кобальта в морской воде применялись различные методы (Рожанская, 1963). Существенно и то, что большинство исследователей проводило определение в натуральной воде, без предварительной ее фильтрации, тогда как другие,

например Томпсон и Левасту, предварительно фильтровали пробу воды через миллипористый фильтр типа Н. А.

Возможно, что большие колебания в содержании кобальта частично обязаны различию применяемых методик. Отчасти же эти колебания, видимо, связаны с действительными различиями в содержании кобальта в разных участках Мирового океана и в разные сезоны.

В данном случае для определения содержания кобальта в воде Черного и Азовского морей были взяты пробы воды на двух глубоководных станциях в халистатике западной и восточной половинах Черного моря, в прибосфорском районе, в прибрежной юго-западной части Крымского побережья, в Севастопольской бухте и на трех станциях Азовского моря. Пробы воды брались со стандартных горизонтов от поверхности до дна. При отборе пробы консервировались 6N соляной кислотой из расчета 20 мл 6N HCl на 1 л морской воды. Пробы хранились в лаборатории обычно не более одного месяца и лишь в отдельных случаях до двух месяцев. В большинстве же своем определения велись вскоре после взятия пробы. Следует указать, что хранение проб в течение двух месяцев, как показали параллельные определения, на результатах анализа не сказалось. Пробы отбирались в склянки, предварительно стоявшие с морской водой в течение длительного времени. Пробы воды обычно не фильтровались, за исключением тех проб, в которых при стоянии выпадал осадок. В этих случаях верхний слой пробы осторожно сливался, и лишь 100—150 мл нижнего слоя пробы профильтровывалось через бумажный фильтр. Бумажный фильтр при этом предварительно был промыт 6N HCl, и затем через него пропускался 1 л морской воды для предупреждения адсорбции кобальта на фильтре.

Содержание кобальта в воде Черного и Азовского морей определялось методом непосредственной экстракции его из морской воды толуолом. В качестве комплексообразователя применялся бета-нитрозозальфа-нафтол (Рожанская, 1962). Определение проводилось в двух-трех параллельных пробах, взятых с одного и того же горизонта. Разброс величин отдельных определений обычно не превышал 3—5% и лишь в одном случае составил 8%. Все приводимые ниже величины являются средними из этих определений.

Полученные результаты представлены в табл. 2, 3 и 5.

Как следует из данных, приведенных в табл. 2 и 3, содержание кобальта в воде различных районов Черного моря и на различных его глубинах неодинаково и колеблется от 1,6 до 4,0 мкг/л . Прибрежные районы отличаются более высоким содержанием, чем участки открытого моря на тех же глубинах. В воде Севастопольской бухты содержание кобальта оказалось максимальным. По-видимому, столь высокое содержание кобальта в бухте следует отнести частично за счет обилия в ней, как и во всяком порту, металлических сооружений и близостью сточных вод города.

В вертикальном распределении кобальта как в прибрежной, так и в центральной части моря наблюдается тенденция к закономерному увеличению его концентрации с глубиной, хотя и с небольшими градиентами. Наибольший градиент отмечается при переходе от кислородной зоны в сероводородную. Так, если в слое от 0 до 100 м увеличение содержания кобальта на 1 м глубины составляет 0,005 мкг/л , то в слое от 100 до 200 м этот градиент увеличивается в три раза (0,014 мкг/л). С увеличением глубины ниже 200 м содержание кобаль-

Таблица 2

Содержание Со в различных районах Черного моря
(в мкг/л)

Район	Центральная часть восточ- ной половины (ст. 1, общая глубина 2200 м)	Центральная часть западной половины (ст. 6, общая глубина 2000 м)	Прибосфорский район (ст. 14, общая глубина 83 м)	Херсонесский маяк, 10 миль от берега (общая глубина 81 м)	
Глубина, м	13/VIII 1961 г.	1/X 1961 г.	2/X 1961 г.	27/XII 1961 г.	10/I 1962 г.
0	1,8	1,6	2,7	2,7	2,5
25	2,1	1,8	3,0	2,7	2,5
50	2,5	2,1	3,1	2,8	2,5
75	2,5	2,0	3,1	2,9	2,6
100	2,3	1,8	—	—	—
200	3,5	3,2	—	—	—
300	—	3,4	—	—	—
500	3,5	3,4	—	—	—
1000	2,6?	3,4	—	—	—
1500	3,7	3,7	—	—	—
2000	2,5?	4,0	—	—	—

та продолжает увеличиваться. (Цифры, поставленные под вопросом, по-видимому, не являются характерными.) Однако это увеличение происходит весьма постепенно. Градиент составляет здесь более низкую величину даже по сравнению с верхним 100-метровым слоем.

Представленный характер распределения кобальта по глубинам напоминает общий ход вертикального распределения в Черном море некоторых других биогенных элементов, как-то: фосфатов (Чигирин, 1930; Добержанская, 1958, 1960), кремния и других (Добержанская, 1948, 1960). Увеличение содержания кремния с глубиной характерно вообще для всех вод Мирового океана (Харвей, 1948; Sverdup, Johnston and Flemming, 1946, и др.). По-видимому, это справедливо и для редкоземельных элементов. Так, Ю. А. Балашов и Л. М. Хитров (1961), исследуя воды Индийского океана, установили увеличение с глубиной содержания этих элементов. Возможно, что отмеченная закономерность распространяется и на тяжелые металлы.

Следует указать, что несмотря на различие методик, применяемых нами и Д. П. Малюгой (1946), полученные величины содержания кобальта в Черном море, представленные в табл. 2 и 3, одного порядка с данными, установленными Д. П. Малюгой (табл. 4). Это позволяет думать, что величины, представленные в таблицах 2, 3 и 4, близки к истинному содержанию кобальта в воде Черного моря.

Содержание кобальта в воде Азовского моря определялось в пробах воды, взятых 16, 18, 21 августа 1961 г. на глубинах 0,5 и 9 м на трех станциях, расположенных в западной, центральной и северо-восточной частях моря (табл. 5).

Содержание кобальта в воде Азовского моря, как это следует из табл. 5, выражается величинами одного порядка с таковыми в при-

Таблица 3

Содержание Со в воде
Севастопольской бухты
(мкг/л)

Глубина, м	7/XII 1961 г.	27/XII 1961 г.
0	3,0	3,1
10	3,4	3,4
14	3,8	3,7

брежных районах Черного моря. Исключение составляет станция 9, где содержание кобальта на глубине 5 и 9 м резко повышено. По наблюдениям Л. А. Ланской, проводившей одновременно сборы фитопланктона на всех трех станциях, на станции 9 в поверхностном слое воды отмечено обильное развитие фитопланктона («цветение»), основную массу которого составляли диатомовые водоросли. По данным В. В. Ковальского и С. В. Летуновой (1961) диатомовые водоросли

Таблица 4

Содержание Со в воде Черного моря,
по данным Д. П. Малюги
(1946)

Место взятия пробы воды	Со, мкг/л
Севастопольская бухта, с глубины 15 м, 15/XI 1937 г.	4,8
У Карадагской биологической станции, открытое море, с поверхности, 20/VI 1939 г.	2,5
Между Севастополем и Босфором, с глубины 1700 м, 15/XI 1937 г. . .	3,3

Таблица 5

Содержание Со в воде различных районов
Азовского моря в мкг/л

Глубина места взятия пробы	Западный (ст. 9, общая глубина 11,5 м)	Центральный (ст. 10, общая глубина 11,5 м)	Северо-восточный (ст. 12, общая глубина 9,5 м)
0	2,4	3,3	2,4
5	4,2	3,0	2,5
9	4,5	3,3	2,6 ¹

принимают наиболее активное участие в миграции кобальта. Учитывая, что эта станция проводилась почти при штилевой погоде (волнение моря один балл), а следовательно, при очень незначительном вертикальном перемешивании водных масс, отмеченную здесь стратификацию кобальта — резкое понижение его содержания в верхнем слое — можно отнести за счет интенсивного потребления его фитопланктоном. Равномерное распределение кобальта по вертикали на станциях 10 и 12 явилось следствием интенсивного вертикального перемешивания воды (волнение моря 3—4 балла), обусловившее равномерное распределение планктона в период наблюдений на этих станциях.

Высокое содержание кобальта в водах Азово-Черноморского бассейна по сравнению с морями с нормальной океанической соленостью, возможно, объясняется большим материковым стоком. По данным Д. П. Малюги (1946), содержание кобальта в воде рек значительно, иногда на целый порядок, выше такового в морях.

За счет относительно большего влияния материкового стока, а также близости берега в прибрежных участках, возможно, следует отнести и повышение содержания кобальта в этих районах по сравнению с центральными, удаленными от берегов областями моря.

ЛИТЕРАТУРА

- Балашов Ю. А. и Хитров Л. М. Распределение редкоземельных элементов в водах Индийского океана. Геохимия, 1961, Изд-во АН СССР, М., 9.
Виноградов А. П. Геохимия рассеянных элементов морской воды. Успехи химии, 1944, т. 13, вып. 1.
Добржанская М. А. О распределении кремния в Черном море. Тр. Севаст. биол. ст., 1948, т. VI.
Добржанская М. А. Основные черты распределения и динамики фосфатов в Черном море. Тр. Севаст. биол. ст., т. X, Изд-во АН СССР, 1958.

¹ Пробы взяты с глубины 8 м.

- Добржанская М. А. Основные черты гидрохимического режима Черного моря. Тр. Севаст. биол. ст., т. XIII, Изд-во АН СССР, 1960.
- Ковальский В. В. и Летунова С. В. Роль фито- и зоопланктона водоемов в миграции кобальта. «Зоол. ж.», т. XL, вып. 6, Изд-во АН СССР, М. 1961.
- Малюга Д. П. К геохимии рассеянных никеля и кобальта в биосфере. Тр. биогеохимич. лаборатории, т. VIII, Изд-во АН СССР, 1946.
- Рожанская Л. И. К методике определения кобальта в морской воде. Тр. Севаст. биол. ст., 1963, т. XV.
- Харвей Х. В. Современные успехи химии и биологии моря. Изд-во иностр. лит., М., 1948.
- Чигирин Н. И. Фосфор в воде Черного моря. Тр. Севаст. биол. ст., 1930, т. II.
- Black W. A. a. Mitchell R. L. Trace elements in the common brown algae and in sea water. J. Mar. biol. Assoc. Unit. kingdom, 1952, v. 30, N 3.
- Jshibashi M. Studies on minute elements in sea water. Rec. of Oceanogr. Works in Japan, 1953, vol. 1, N 1.
- Noddack J. u. Noddack W. Die Häufigkeiten der Schwermetalle in Meerestieren. Ark. f. Zool. Band., 1939, 32A, N 4.
- Sverdrup H., Johnston M. a. Flemming R. The oceans, their physics, chemistry and general biology, 1946, N V.
- Thompson T. a. Laevastu T. Determination and occurrence of cobalt in sea water. Journ. Mar. Res., 1960, vol. 18, N 3.
- Weiss H. V. a. Reed J. A. Determination of cobalt in sea water. Journ. Mar. Res., 1960, vol. 18, N 3.
-