

УДК 551.464.38(260)

## ХИМИЧЕСКИЕ ФОРМЫ РТУТИ, КАДМИЯ И ЦИНКА В ПРИРОДНЫХ ВОДНЫХ СРЕДАХ

*А. К. Прокофьев*

Обобщен и критически рассмотрен литературный материал по химическим формам ртути, кадмия и цинка в природных водных средах — воде, взвешенных и коллоидных частицах, донных осадках, биоте, их токсикология и биопревращения, а также пути и причины поглощения и удаления через поверхности раздела указанных выше фаз. Показано, что химические формы этих и других следовых металлов являются основой для понимания их геохимических циклов и антропогенных влияний на экологическое равновесие в природной среде.

Библиография — 244 ссылок.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	54
II. Некоторые химические свойства ртути, кадмия и цинка в водных растворах	55
III. Химические формы ртути, кадмия и цинка в природных водах	59
IV. Формы во взвешенных и коллоидных частицах	66
V. Формы в донных осадках	68
VI. Формы в биоте	71
VII. Биопревращения форм	78

### I. ВВЕДЕНИЕ

В природных водных средах металлы находятся в воде, взвешенных и коллоидных частицах, биоте\* и донных осадках, между которыми они распределяются очень сложными и пока мало понятными путями в результате различных химических, физико-химических, биологических и физических процессов, которые переплетаются, конкурируют и дополняют друг друга. Имеющиеся сейчас химические данные и феноменологические модели не позволяют адекватно предсказать распределение металлов между различными фазами водных сред, которые представляют собой очень сложные системы, имеющие, как правило, переменный качественный и количественный состав. Хотя металлы попадают туда при выветривании суши и за счет вулканической деятельности, в определенных районах значительные их количества в настоящее время вносит человек. Как только скорость поступления металлов в водную среду начинает превышать скорость их поступления через природный цикл, могут возникнуть неблагоприятные экологические эффекты, которые уже были отмечены в ряде районов внутренних и прибрежных вод промышленно развитых стран как следствие сбросов сточных вод различного происхождения, а также сжигания ископаемых топлив и производства цемента. Важную роль в переносе металлов играет и атмосфера<sup>1</sup>.

Массовые отравления ртутью и кадмием в Японии<sup>2</sup> впервые заставило обратить серьезное внимание на то, что, во-первых, природная среда имеет ограниченную самоочищающую способность к утилизации химических веществ антропогенного происхождения; во-вторых, хими-

\* Исторически сложившаяся совокупность растений и животных, объединенных общей областью распространения.

ческие формы металлов, а не только их концентрации, могут играть решающую роль в неблагоприятных экологических последствиях; в-третьих, методы анализа следовых металлов (СМ) в природных средах развиты пока явно недостаточно. В последнем случае наблюдалась любопытная закономерность: по мере повышения чувствительности и избирательности методов определения СМ их содержание в природных средах, по данным анализа, постоянно уменьшалось (до нескольких порядков для некоторых из них за последние десятилетия), несмотря на одновременное увеличение их антропогенного поступления; поэтому не было уверенности в том, что полученные в результате анализа значения истинны. Только за последние годы получены данные, которые можно считать достаточно достоверными и которые приведены ниже в соответствующих разделах.

Цель данной работы — обобщить литературный материал по химическим формам ртути, кадмия и цинка в природных водных средах — воде (данные для морской воды частично рассмотрены в <sup>3, 4</sup>), взвешенных и коллоидных частицах, донных осадках, биоте, а также по их токсикологии и биопревращениям. Современная аналитическая техника за редким исключением не позволяет определять распределение химических форм СМ в природных объектах вследствие чрезвычайно низких концентраций СМ. Поэтому в отдельном разделе обзора приведены некоторые химические свойства ртути, кадмия и цинка в водных растворах, которые могут лучше объяснить их химическое поведение в природе. Многочисленные модели, описывающие распределение растворенных форм СМ в природных водах, экспериментально не подтверждены. Трудности в их интерпретации обусловлены неадекватностью констант устойчивости между СМ и различными лигандами, а также отсутствием надежных значений для активностей реагирующих форм. Поэтому приведены только последние модели с наиболее точными значениями этих параметров.

Из-за ограниченного размера статьи большая часть материала, особенно по геохимии, бионеорганической химии и гидрологии, рассмотрена кратко или фрагментарно. Из тех же соображений опущены многие литературные источники, в которых затрагивался материал данной работы, так как в противном случае список литературы надо было бы увеличить по крайней мере вдвое. Предпочтение отдано самым последним, принципиальным или обзорным работам.

## II. НЕКОТОРЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РТУТИ, КАДМИЯ И ЦИНКА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Ртуть, кадмий и цинк относятся к непреходным металлам, поскольку они не проявляют переменной валентности и не образуют соединений с незаполненным *d*-уровнем. Кроме того, для них неизвестны карбонилы и комплексы с олефинами, которые характерны для переходных металлов, а также отсутствует эффект стабилизации полем лиганда. Невозможность окисления до трехвалентного состояния обусловлена очень высокими значениями их третьих потенциалов ионизации, а также высокими величинами энергии сольватации или образования решетки для стабилизации этого состояния.

Хотя эти металлы составляют подгруппу IIб, по своим химическим и физическим свойствам ртуть как в элементарном состоянии, так и в химических соединениях заметно отличается от кадмия и цинка. В то время как последние являются электроположительными металлами,

ртуть имеет высокие ионизационный и окислительный потенциалы, а также относительно химически инертна. Подробно химические свойства Hg, Cd и Zn описаны в <sup>5, 6</sup>. Эти металлы (особенно ртуть) легкоплавки и довольно летучи. Пары ртути имеют давление  $1,3 \cdot 10^{-3}$  мм рт. ст. при 20°, их растворимость в воде равна 58,8—63,9 мг/л при 25°, растёт от 19,2 до 368 мг/л в интервале 5—60° и подчиняется закону Генри (теплота растворения — 5,3 ккал/моль) <sup>7</sup>. В углеводородах и эфирах растворимость ртути более чем на порядок выше, чем в воде <sup>8</sup>.

В сухом воздухе при обычной температуре все три металла практически не изменяются (ртуть реагирует чрезвычайно медленно), а при нагревании образуют окислы; при этом окись ртути при 400° и выше разлагается на элементы. Кадмий и цинк практически не вытесняют водорода из воды, а во влажном воздухе быстро покрываются окисной пленкой, которая хорошо защищает их от дальнейшего окисления. По антикоррозийной эффективности кадмирование поверхности превосходит оцинковывание и никелирование. Все эти металлы реагируют с серой, галогенами и др.; металлические свойства заметно ослабляются при переходе от Zn к Hg вследствие резкого уменьшения теплот образования подобных соединений <sup>6</sup>. Ртуть реагирует также со многими переходными и некоторыми непереходными металлами с образованием амальгам, иногда имеющих определенный состав, например Hg<sub>2</sub>Na. Наиболее характерными координационными числами Hg, Zn и Cd являются 4, 4 и 6 соответственно.

В одновалентном состоянии кадмий и цинк не существуют в водном растворе, тогда как ртуть образует ион Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup>; в этом ионе оба ее атома двухвалентны, но электрохимически одновалентны, так как при электролитической диссоциации он не разрушается. Ион Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup> связан с другими формами окисления ртути обратимой реакцией диспропорционирования  $\text{Hg}_2^{2+} \rightleftharpoons \text{Hg}^0 (\text{ж}) + \text{Hg}^{2+}$ , для которой  $E^0 = -131 \text{ В}$  и  $K = [\text{Hg}^{2+}]/[\text{Hg}_2^{2+}] = 6,0 \cdot 10^{-3}$ , с сильным сдвигом равновесия влево. Однако в присутствии многих комплексообразователей, образующих сильные ковалентные связи, при избытке окислителей или в основной среде равновесие практически необратимо сдвигается вправо. Ион Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup> обладает небольшой комплексообразующей способностью и не образует ковалентных связей с другими элементами, поэтому для него неизвестны металлургические производные <sup>5</sup>.

Большая устойчивость ионов M<sup>2+</sup> в водных растворах обусловлена главным образом двумя причинами. Первая из них связана с их тенденцией к образованию ковалентных, а не ионных связей, что особенно характерно для ртути, многие соединения которой кипят при низких температурах и растворяются в органических растворителях лучше, чем в воде, в отличие от истинных солей. Вторым важным свойством этих ионов является их способность к образованию комплексов со многими лигандами, причем комплексы Hg значительно устойчивее комплексов Cd и Zn <sup>5, 9</sup>. В растворе образуются гексасольваты M(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>2+</sup> с октаэдрической структурой (данные <sup>10</sup> рентгеноструктурных исследований Hg<sup>2+</sup>); их теплоты сольватации образуют ряд  $\text{Zn} \gg \text{Cd} < \text{Hg}$ . Энтальпия сольватации гораздо больше для ZnX<sub>2</sub> и CdX<sub>2</sub> (X — галоген) по сравнению с HgX<sub>2</sub>, что объясняется гораздо более сильным взаимодействием молекул воды с ионами в случае кадмия и цинка. Это приводит к тому, что соли Zn и Cd имеют в растворе тетраэдрическую или октаэдрическую структуру (при этом молекулы воды координируются подобно другим лигандам), тогда как соли ртути имеют линейную структуру с очень незначительной сольватацией <sup>11</sup>. Полагают, что ионы HgX<sub>3</sub><sup>-</sup> (X = Br, I) в растворе образуют структуру уплощенной, а HgX<sub>4</sub><sup>2-</sup> — пра-

вильной пирамид, тогда как  $\text{CdX}_4^{2-}$  — правильного тетраэдра (для  $\text{CdI}_4^{2-}$  доказано из рентгеноструктурных данных)<sup>10, 12</sup>.

В водном растворе степень диссоциации  $\text{MX}_2$  (X — галоген) падает в ряду  $\text{Zn} > \text{Cd} \gg \text{Hg}$ , при этом галогениды ртути на  $\sim 99\%$  присутствуют в виде молекул. Форма существования металла сильно зависит от его концентрации. Так,  $\text{ZnCl}_2$  может присутствовать в виде ионов  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ ,  $\text{ZnCl}^+(\text{aq})$ ,  $\text{ZnCl}_2(\text{aq})$ ,  $\text{ZnCl}_4(\text{H}_2\text{O})^{2-}$  при полном отсутствии  $\text{ZnCl}_3^-$  и  $\text{ZnCl}_4^{2-}$  (по данным спектроскопии КР)<sup>5</sup>, а  $\text{CdX}_2$  — в виде  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{CdX}^+$ ,  $\text{CdX}_2$ ,  $\text{CdX}_3^-$  и  $\text{CdX}_4^{2-}$ <sup>5, 6</sup>. В концентрированных растворах  $\text{HgCl}_2$  ( $c_{\text{Hg}} \geq 1 \text{ M}$ ), содержащих большой избыток  $\text{Cl}^-$  (молярное отношение  $\text{Cl}/\text{Hg} \geq 4,5$ ), доминирует ион  $\text{HgCl}_4^{2-}$ , а при  $c_{\text{Hg}} \geq 0,5 \text{ M}$  и молярном отношении  $\text{Cl}/\text{Hg} \sim 3$  могут существовать полиядерные комплексы типа  $\text{Hg}_2\text{Cl}_4$ ,  $\text{Hg}_3\text{Cl}_{8,3}$  и др.<sup>12</sup>. При молярном отношении  $\text{X}/\text{Hg} < 4$  (X = Br, I) образуются комплексы  $\text{HgX}_3^-$ , тогда как в разбавленных растворах  $\text{HgX}_2$  присутствуют ионы  $\text{HgX}^+$ ,  $\text{HgX}_2$ ,  $\text{HgX}_3^-$  и  $\text{HgX}_4^{2-}$  и отсутствуют полиядерные комплексы (из данных дифракции рентгеновских лучей и спектров КР)<sup>13</sup>.

Полагают, что описанное выше многообразие форм кадмия (отчасти цинка и ртути) является следствием образования аутокомплексов, например по схеме  $3\text{CdI}_2 \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{CdI}_2)_2$ , сильно понижающих концентрацию  $\text{Cd}^{2+}$ ; следует отметить, что подобные процессы частично протекают даже в очень разбавленных растворах. При концентрации  $0,01 \text{ M}$  процент форм галогенидов кадмия уменьшается в ряду<sup>6</sup>:  $\text{CdX}^+ > \text{Cd}^{2+} \gg \text{CdX}_2 \gg \text{CdX}_3^- \gg \text{CdX}_4^{2-}$ .

Соотношение форм зависит также от pH и концентрации. При pH 5 существуют только ионы  $\text{Cd}^{2+}$ , а при более высоких pH присутствуют коллоидные формы вместе с ионными и молекулярными продуктами его гидролиза. В растворах концентрации  $\leq 5 \cdot 10^{-7} \text{ M}$  образуется большое количество псевдоколлоидов вследствие адсорбции  $\text{CdOH}^+$  и  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  на посторонних коллоидных примесях, при этом при  $\text{pH} \leq 7$  превалирует  $\text{Cd}^{2+}$ , а при pH 8—10 —  $\text{CdOH}^+$ . В растворах концентрации  $5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$  гидролитические продукты полимеризуются с образованием коллоидного  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  или основных солей<sup>14</sup>.

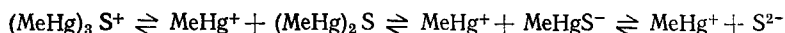
Для ртути характерно образование ртутьорганических соединений типа  $\text{R}_2\text{Hg}$  и  $\text{RHgX}$  (R — органический радикал, X — остаток неорганической или органической кислот). Их реакционная способность сильно зависит от природы R и X, а повышенная устойчивость к воде и воздуху (подобные соединения кадмия и цинка такой устойчивостью не обладают<sup>5, 15</sup>) объясняется очень низким сродством ртути к кислороду, а не высокой прочностью связей  $\text{Hg}-\text{C}$ , которые являются довольно слабыми (их энергия составляет 13—52 ккал/моль в зависимости от R)<sup>5</sup>. Так,  $\text{Me}_2\text{Hg}$  стабильна около суток в насыщенном кислом и 1 M растворе КОН при 85°, а также не разлагается при фотолизе с  $\lambda > 290 \text{ нм}$  даже в присутствии фотосенсибилизаторов — ацетона и синглетного кислорода. При концентрации  $10^{-4} \text{ M}$   $\text{MeHgX}$  (X = Cl, OH) и  $\text{MeHg}^+$  фотохимически не разлагаются в течение 17 час, однако в случае X = Br, I соединения деградируют за 3,7 час на 10 и 90% соответственно (по данным УФ-спектроскопии растворов); при pH 5 полупериод ацидолиза  $\text{Me}_2\text{Hg}$  равен 33 час<sup>16</sup>. Фенилртутные соединения разлагаются при облучении с квантовым выходом 0,2—0,3, который не зависит от pH. Разложение ускоряется добавлением фотосенсибилизаторов с энергией триплетного состояния  $\geq 80 \text{ ккал/моль}$ . Полупериод фотолиза этих соединений и  $\text{Ph}_2\text{Hg}$  равен 17 и 8,5 час соответственно<sup>17</sup>. Из водного раствора  $\text{Me}_2\text{Hg}$  испаряется в 2,3 раза медленнее, чем пары ртути<sup>16</sup>, вероятно вследствие лучшей растворимости (3,0 г/л при 20°)<sup>18</sup>.

При продолжительном воздействии воздуха, света и тепла ртуть-органические соединения подвергаются абиотическому деградированию, причем кислород разлагает их по свободно-радикальному механизму с образованием продуктов внедрения и деградирования<sup>18</sup>:  $R_2Hg + O_2 \rightarrow RHgOR$  и  $(C_nH_{2n+1})_2Hg + O_2 \rightarrow C_nH_{2n+1}OH + C_nH_{2n}O + Hg^0$ , а УФ-облучение — по тому же механизму, но до свободных радикалов и ртути:  $R_2Hg \rightarrow R^\cdot + RHg^\cdot \rightarrow R^\cdot + Hg^0$ .

Важной реакцией соединений этого класса является обратимая реакция симметризации  $2RHgX \rightleftharpoons R_2Hg + HgX_2$ . Для смещения равновесия вправо применяют симметризирующие агенты (иодиды, амины, цианиды, окислы алюминия и магния и др.), чтобы эффективно связать неорганическую ртуть в результате комплексообразования, осаждения или восстановления<sup>19</sup>. Необходимо, однако, отметить, что в водном растворе осадочные материалы и сернистые соединения<sup>20</sup> не являются симметризирующими агентами. Вместе с тем координационная способность органической ртути по сравнению с неорганической является гораздо более низкой. С простыми лигандами описаны лишь комплексы  $MeHgX_2^-$  ( $X=Br, I, CN$ )<sup>21, 22</sup>, а также  $RHgX_3^{2-}$  ( $X=I$  и  $SCN$ , но не  $Cl$  и  $Br$ ). Молекула  $MeHg(SCN)_3^{2-}$  представляет собой искаженный тетраэдр с двумя очень слабыми связями  $Hg-SCN$ <sup>23</sup>;  $MeHg^+$  существует в воде в формах  $MeHgOH$ ,  $MeHgOH_2^+$ ,  $(MeHg)_2OH^+$  и  $(MeHg)_3O^+$ , которые связаны между собой обратимыми кислотно-основными и самоассоциативными реакциями, причем для последней формы константа устойчивости мала:  $K=0,3-0,7$  (из данных pH при титровании и спектров ПМР и КР)<sup>21, 23, 24</sup>.

Алкилртуть, подобно неорганической ртути, образует наиболее прочную связь с атомом серы и гораздо слабее связана с азотом, кислородом и галогенами. Это видно из величин  $lg[MeHgX]$  в воде, которые равны 21,2, 9,37, 7,25 и 5,25 для  $X=S^{2-}$ ,  $OH^-$ ,  $NH_3$  и  $Cl^-$  соответственно<sup>23</sup>, и из результатов изучения переноса электронной плотности с лигандов на ртуть в комплексах  $HgY_2 \cdot XCH_2CH_2X$  ( $Y=Cl, Br, I$ ;  $X=OMe, SMe, NMe_2$ ) методом ЯКР на ядрах галогенов (найденно понижение комплексообразующей способности в ряду  $S > N > O$ )<sup>25</sup>.

Очень малорастворимые  $HgS$  и  $(MeHg)_2S$  с избытком или недостатком сульфидных ионов образуют растворимые  $HgS_2^{2-}$ ,  $HgSH^-$ <sup>26</sup> и  $(MeHg)_3S^+$ . Последний диссоциирует в воде по схеме:



Для каждой ступени  $K_{дисс}$   $10^{-7}$ ,  $10^{-16}$  и  $10^{-21}$  соответственно<sup>21</sup>. Несмотря на повышенное сродство ртути к сере, метилртуть не расщепляется в воде при действии активных тиолов в отличие от фенилртути<sup>20</sup> ( $Me(Ph)HgCl + RSH \rightarrow MeHgSR$  или  $RSHgCl$ ), но улетучивается в присутствии  $H_2S$ , вероятно вследствие образования  $Me_2Hg$ <sup>27</sup>.

Доказано существование в воде комплексов  $Hg_2^{2+}$  с анилином состава  $Hg_2A^{2+}$  ( $A$  — монодентатный лиганд)<sup>28</sup>, с органическими кислотами —  $Hg_2A^+$  и  $Hg_2A_2^{2+}$ , полифосфатами и двухосновными кислотами —  $Hg_2L_2^{-2q+2}$  и  $Hg_2L(OH)^{-q+1}$  ( $L^{-q}$  — анион)<sup>30</sup>; некоторые из них нестабильны вследствие диспропорционирования. Описаны комплексы  $Hg^{2+}$  с аминами<sup>28</sup> состава  $HgA_2^{2+}$ , с органическими кислотами<sup>29</sup> —  $HgA^+$  и  $HgA_2$ , при этом не наблюдалось образования 5-, 6- и 7-членных хелатов с О-замещенными карбоксилатами.

С помощью спектров ПМР доказано образование в водном растворе соединений метилртути с аминами  $MeHgA^+$  и органическими кислотами  $MeHgOCOR$ , устойчивых соответственно при pH 7,5—9,5 и 0,5—13,0

(подробно взаимодействие  $\text{MeHg}^+$  с различными лигандами описано в <sup>23</sup>). Предположено <sup>31</sup> также существование  $[(\text{MeHg})_2\text{OSOMe}]^+$ .

Органические соединения легко алкилируют  $\text{Hg}^{2+}$  при фотолизе. Так, из смесей сулемы с небольшими количествами уксусной кислоты, метилового и этилового спиртов образуется  $\text{MeHgCl}$  и его смесь с  $\text{EtHgCl}$  — из пропионовой кислоты. Он также получен из  $\alpha$ -аминокислот типа аланина и лейцина, но не из  $\text{RHgCl}$ , что, вероятно, связано с образованием из кислот радикалов  $\text{Me}^\cdot$ , метилирующих ртуть <sup>32</sup>. Выход метилмеркурхлорида резко возрастает при фотолизе ацетата ртути, которая в присутствии  $\text{Cl}^-$  восстанавливается также до  $\text{Hg}_2^{2+}$  <sup>33</sup>.

Метилирование ртути легко осуществляется и с помощью обменных реакций с кремний- <sup>34</sup>, олово- и свинецорганическими <sup>35</sup> соединениями по уравнению  $\text{Me}_3\text{E}^+ + \text{Hg}^{2+} \rightarrow \text{MeHg}^+ + \text{Me}_2\text{E}^{2+}$ , которые протекают количественно. Скорость реакции в случае  $\text{E} = \text{Sn}, \text{Pb}$  может изменяться на 4—5 порядков в зависимости от солености и ионной силы раствора. Мышьяковый аналог, однако, образует металлическую ртуть <sup>35</sup>:  $\text{Me}_3\text{As} + \text{Hg}^{2+} \rightarrow \text{Me}_3\text{As}^{2+} + \text{Hg}^0$ .

Под действием иона  $\text{Hg}^{2+}$  меркурируются легко в воде различные ароматические соединения по схеме  $\text{Hg}^{2+} + \text{C}_6\text{H}_5\text{X} \rightarrow \text{XC}_6\text{H}_4\text{Hg}^+$ , при этом продукты реакций могут образовывать с  $\text{Hg}^{2+}$  лабильные комплексы <sup>36</sup>.

### III. ХИМИЧЕСКИЕ ФОРМЫ РТУТИ, КАДМИЯ И ЦИНКА В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

Природные воды (ПВ) представляют собой сложные растворы различных веществ. По химическому составу ПВ чрезвычайно разнообразны; по величине минерализации они подразделяются на пресные, солоноватые, морские и рассолы, когда сумма ионов составляет  $<1,0$ ; 1—25; 25—50 и  $>50$  г/кг соответственно <sup>37</sup>. Отметим, однако, что эта классификация не учитывает особенностей состава.

Основными видами ПВ являются атмосферные осадки, подземные воды, воды рек, озер, водохранилищ, морей и океанов. Минерализация атмосферных осадков над сушей составляет в среднем 10—20 мг/л (для облачной воды  $<5$  мг/л), а подземных и озерных вод — от нескольких десятков мг/л до 650 и 350 г/кг. Химический состав ПВ можно подразделить на пять групп: 1) главные ионы, содержащиеся в наибольшем количестве ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ); 2) растворенные газы ( $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  и др.); 3) биогенные элементы (соединения азота, фосфора и кремния); 4) микроэлементы — соединения всех остальных элементов; 5) органические соединения <sup>37</sup>. Некоторая условность деления на эти группы очевидна. Например, Na, Ca и Fe также усваиваются организмами подобно биогенным элементам; концентрации последних в свою очередь нередко бывают ниже, чем микроэлементов.

Большинство рек земного шара имеют малую ( $<200$ ) и среднюю (200—500), реже повышенную (500—1000) и редко высокую ( $>1000$  мг/л) минерализацию воды. Вместе с тем химический состав речных вод неоднороден, особенно по длине реки, (по ширине реки неоднородность состава меньше и совсем мала по глубине), вследствие впадения притоков, питания грунтовыми водами, отсутствия синхронной смены вод речного происхождения в русле реки по ее длине <sup>37</sup>.

Морские (океанские) воды имеют постоянный по времени и однородный в разных частях океанов и по глубинам основной состав. В водах открытого океана независимо от абсолютной концентрации количественные соотношения между концентрациями главных ионов всегда постоянны. Эта основная закономерность в химии океанских вод. По-

стоянство состава океанской воды может нарушаться только в прибрежных участках при значительном опреснении и во внутренних морях при понижении солености (S) и затрудненном водообмене с океаном. Второй отличительной особенностью морской воды как химической среды является повышенное гидростатическое давление.

Ртуть, кадмий и цинк присутствуют в ПВ в концентрациях менее 1 мг/кг (1 ppm) и поэтому относятся к СМ. Однако истинные концентрации СМ в ПВ, которые оказались ниже по сравнению с найденными ранее по крайней мере на порядок, были определены только в последнее время<sup>38, 39</sup>. Точное определение [СМ] возможно лишь при проведении всех стадий анализа, от отбора проб до измерений на приборе, в очень чистых условиях, и поэтому современные требования к методам определения СМ весьма жесткие. Рекомендуется<sup>38</sup>, например, проводить обработку проб в помещениях со специально очищенным воздухом, в которых, кроме того, отсутствуют какие-либо металлические поверхности. Необходимо отметить, что в гидрохимии принято определять СМ в пробах вод, профильтрованных через мембранный фильтр с диаметром пор 0,45 мкм. Это делают для сравнения концентраций СМ в разных ПВ, имеющих, как правило, неодинаковое содержание взвешенных частиц, на которых они значительно сорбируются или химически связываются. В этом случае находят концентрации растворенных СМ, а в нефилтрованных пробах — их общее содержание, что всегда специально оговаривается.

В пресных водах (снег Аляски) содержание Zn, Cd и Hg равно 1,07—1,67; 0,08—0,22 и  $\leq 0,005$ —0,026 мкг/л соответственно<sup>40</sup>. В кернах льда концентрация Hg равна  $\sim 0,01$  мкг/кг, а за период 1727—1971 гг. она находилась в пределах 0,002—0,019 мкг/кг<sup>41</sup>. В грунтовых же водах содержание СМ сильно колеблется в зависимости от водоема и от времени отбора в пределах определенного месяца, причем в последнем случае — в десятки и сотни раз<sup>42</sup>. В эстуарии \* Миссисипи концентрация Hg равна 0,05<sup>43</sup>, а в пресных водах — 0,01—0,039 мкг/л<sup>44—46</sup>. Из других форм ртути определяли только MeHg<sup>+</sup>, которая, однако, составляет лишь незначительную часть от общей растворенной ртути. В Великих озерах ее содержится  $< 2,4 \cdot 10^{-4}$ , в ряде других озер Канады и  $5$ — $7 \cdot 10^{-4}$  мкг/л, а в эстуарии Миссисипи и Эверглейдсе — менее 2 и 1% соответственно<sup>43</sup>. Концентрация Cd в двух реках Австралии равна 0,02—0,30 мкг/л<sup>47</sup>, а в устье Амазонки — 0,067 мкг/кг<sup>48</sup>.

В морских поверхностных водах содержание ртути в Атлантическом и Индийском океанах составляет соответственно 0,008—0,0335 и 0,0112—0,0201, в Китайском море — 0,016—0,0284, прибрежных водах Великобритании 0,0061—0,028 мкг/л<sup>49—51</sup>. С глубиной в интервале 0—4030 м в Атлантическом океане ее концентрация в нефилтрованной воде возрастает от 0,03—0,04 до 0,142 мкг/л<sup>52</sup>. Концентрации Cd равны в Северном море 0,11<sup>53</sup>, Атлантическом океане 0,04 мкг/л<sup>54</sup> и 0,060 мкг/кг<sup>55</sup>, а в прибрежных водах  $< 0,05$ —0,8 мкг/л<sup>54</sup>. В водах Тихого океана содержание Zn и Cd с глубиной в интервалах 0,2—2950 и 0,3—5500 м повышается соответственно от 0,01 до 0,6 мкг/л<sup>41</sup> и от 0,1 до  $1,1 \cdot 10^{-9}$  моль/кг<sup>48</sup>, что указывает на поглощение этих металлов живыми организмами на поверхности и регенерирование их в толще воды из погруженных биологических остатков<sup>39, 48</sup>. Так же объяснено распределение Cd ( $< 0,01$ —0,025 мкг/л) в Саргассовом море<sup>56</sup>. Подсчитано, что скорость биологического вертикального переноса Zn от пелагических к бентосным жи-

\* Однорукавное воронкообразное устье реки, расширяющееся в сторону моря.

ТАБЛИЦА 1

Оцененные средние концентрации основных растворенных неорганических компонентов в речных и морских водах <sup>62</sup>

Компонент	Речная вода		Морская вода (S=35‰)	
	концентрация, мг/л	доля от общего количества растворенного вещества, %	концентрация, мг/л	вклад в S, %
Na <sup>+</sup>	6,3	5	10 770	31
K <sup>+</sup>	2,3	2	399	1
Mg <sup>2+</sup>	4,1	3,5	1 294	4
Ca <sup>2+</sup>	15	12,5	412	1
Fe	0,7	<1	<0,01	—
Cl <sup>-</sup>	7,8	6,5	19 340	55
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	11,2	9	2 712	8
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	58,4	49	140*	0,4
Кремний	13,1**	11	<0,1—>10***	—

\* Неорганический углерод в виде HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>.\*\* В виде SiO<sub>2</sub>.

\*\*\* Различные значения в зависимости от места и глубины.

водным \* значительно ниже по сравнению с его переносом с фекальными сгустками и равна примерно двум годам <sup>57</sup>. В целом необходимо отметить, что нет никаких доказательств загрязнения вод открытого океана Hg, Cd и Zn.

Содержание металлов в ПВ наиболее велико в поверхностном микрослое (пленке), который также концентрирует микроорганизмы, планктон, органические соединения, биогенные элементы и др. По сравнению с подповерхностным слоем концентрационный фактор в микрослое может доходить до сотен и тысяч. Основной трудностью, которая не решена до сих пор, является отбор проб. Обычно отбирают пленку толщиной 100 мкм, но она слишком толста по сравнению с мономолекулярной пленкой, состоящей из органических и неорганических молекул (5—30·10<sup>-3</sup> мкм). Поэтому концентрационный фактор в действительности должен быть гораздо больше, чем измеренный. Важно отметить, что в морской пленке металлы связаны исключительно с органическими веществами, а концентрация их неорганических форм не отличается от подповерхностных вод <sup>58</sup>. Если допустить, что пленки образуют при ветре легко собираемую пену, концентрационный фактор последней должен быть гораздо больше по сравнению с пленками, собираемыми погружными ситами. Для пены одного из озер США он равен 408 и 300 для Zn и Cd соответственно <sup>59</sup>.

Полагают, что общее количество металлов в океане должно быть постоянным в результате баланса между скоростями их поступления и удаления. Среднее время нахождения металлов в океане определяют по их скоростям осаждения в донные осадки или по скоростям поступления в океан из рек. Это время по существу является показателем относительной реакционной способности Hg, Cd и Zn и составляет 26 000 и 42 000 <sup>60</sup>, 7700 и 92 000 и 7800 и 18 000 лет <sup>61</sup> соответственно.

Растворенные формы СМ в ПВ в значительной степени зависят от присутствия в них главных ионов и органических веществ. В табл. 1 приведены оцененные средние концентрации основных растворенных не-

\* От живых организмов, плавающих или пассивно дрейфующих в море, к обитающим на (или) в донных осадках, либо перемещающихся по дну.



органических компонентов в речных и морских водах<sup>62</sup>. К главным ионам морской воды, вносящим значительный вклад в результаты измерения солёности и имеющие концентрации  $>1$  мг/кг, относятся также соединения бора,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Br}^-$  и  $\text{F}^-$  (их концентрации равны соответственно 4,5; 7,9; 67,3 и 1,3 мг/кг при  $S=35\%$ )<sup>63</sup>.

В зависимости от применяемых аналитических методов и способов разделения предложено несколько схем для классификации химических форм металлов в ПВ, например<sup>64</sup>. Представляется удачным подразделение форм металлов на: простые гидратированные ионы ( $\text{M}^{2+}\cdot\text{aq}$ ); простые соединения и комплексы с неорганическими ( $\text{MCl}_4^{2-}$ ,  $\text{MSO}_3$ ) и органическими (М-аминокислоты и -цитраты) лигандами; стабильные соединения и комплексы с неорганическими ( $\text{MS}$ ,  $\text{MSiO}_3$ ) и органическими (М-гуминаты) лигандами; металлы, адсорбированные (или поглощенные) неорганическими ( $\text{M}^{2+}-\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{M}^{2+}-\text{MnO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{M}^{2+}$ —глина) и органическими ( $\text{M}^{2+}$ —гуминовые кислоты,  $\text{M}^{2+}$ —органические детриты) коллоидными частицами<sup>65</sup>. Вследствие специфических химических свойств ртути, к этим формам  $\text{M}^{2+}$  необходимо добавить  $\text{MeHg}^+$  и  $\text{Hg}_2^{2+}$ , а также  $\text{Hg}^0$  (растворимость ртути в морской воде при  $30^\circ$  подчиняется закону Генри и в диапазоне  $5-30^\circ$  растёт от 17,2 до 69,7 мг/л)<sup>7</sup> и  $\text{Me}_2\text{Hg}$  (растворимость в морской воде в области  $0-26^\circ$  падает от 2,84 до 1,88 г/кг)<sup>18</sup>. Применяемые для определения форм металлов в ПВ методы рассмотрены в<sup>65</sup>. В частности, показано, что Cd и Zn присутствуют в форме  $\text{M}^{2+}\cdot\text{aq}$ , а также гидроксильных и хлоридных (морская вода) комплексов<sup>66</sup>. Отметим, что  $^{65}\text{Zn}^{2+}$  не входит в органическую фракцию даже через год после его добавления в морскую воду<sup>53</sup>. В пресных водах отсутствует также изотопный обмен между  $\text{Hg}^{2+}$  и  $\text{MeHgCl}$ <sup>67</sup>.

В очень небольших количествах в ПВ всегда содержатся также растворимые органические соединения (РОС), основная часть которых (до 80%) состоит из высокоокисленных химически и стабильных биологически полимерных соединений, похожих на выделенные из почв гуминовые вещества (ГВ). Концентрации РОС в пресных водах обычно составляют 1—10 мг/л<sup>68</sup>, тогда как в морских — только 0,5—1,0 мг С/л<sup>69</sup> вследствие разбавления и флокуляции на поверхности раздела пресных и морских вод<sup>70</sup>. Остальная же часть РОС представляет собой смесь полипептидов, полисахаридов, amino- и жирных кислот, углеводов, витаминов и многих других, низкие концентрации которых (например, в случае аминокислот концентрации 0,008—0,5 мг/л<sup>71</sup>) обусловлены их биодegradацией. Поэтому их идентификация представляет серьёзную проблему и, например, в морских водах это удалось сделать только для  $\sim 10\%$  соединений, так как концентрации лишь немногих из них  $>10^{-6}$  М<sup>69</sup>. Подробно вопрос о РОС в морских водах рассмотрен в работе<sup>72</sup>. В загрязнённых же реках удалось идентифицировать  $\sim 100$  различных соединений, включая органические растворители и полиэтиленгликоли<sup>73</sup>.

Гуминовые вещества попадают в ПВ при фракционированном извлечении органических веществ атмосферными осадками из почв. Их подразделяют на три компонента: гуминовые кислоты (ГК), растворимые в основных растворах, фульвовые кислоты (ФК), растворимые в основных и кислых растворах (ФК окрашивают пресные и грунтовые воды в желтый цвет<sup>68</sup>) и нерастворимые гумусы. Важно отметить, что между ними отсутствуют отчетливые границы, и различия обусловлены вариациями в элементном составе, кислотности, степени полимеризации и молекулярных массах (ММ)<sup>74</sup>. В пресных водах ФК и ГК имеют ММ 300—2000 и 5000—100 000 соответственно<sup>68</sup>. Средняя ММ нефракционированного водного гумуса  $\sim 1000$ <sup>70</sup>.

Структура гуминовых веществ неизвестна. Они являются высокомолекулярными полиэлектролитами неопределенного состава. Однако принято считать, что молекулы ГК состоят из бензольных и гетероциклических колец (возможно конденсированных) с ди- и триоксигруппами, связанных между собой  $\text{CH}_2$ -, О-,  $\text{NH}$ -, -N- и S-группами, к которым присоединены боковые цепи с различными функциональными группами; ФК отличаются от ГК значительно большим содержанием функциональных, особенно карбоксильных, групп и алифатического углерода и меньшим содержанием ароматического углерода<sup>68, 74</sup>. Методом ЯМР ( $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ ) показано, что ГК из почвы содержат до 65% ароматического и карбоксильного углерода, большое количество алифатических ОН-групп и их структура не похожа на структуру угля и лигнина<sup>75</sup>. Химические характеристики водного гумуса и морских ФК приведены в<sup>76, 77</sup>.

Гуминовые вещества связывают ионы металлов, участвуют в катионном обмене, содержат свободные радикалы, адсорбируют гидроокиси металлов, белки, инсектициды, алканы и др. Они могут адсорбировать ионы металлов (до 1—17% от своей массы)<sup>68</sup>. Являясь стабильными органическими свободными радикалами<sup>68</sup>, ГК восстанавливают  $\text{Hg}^{2+}$  до  $\text{Hg}^0$  в водном растворе при pH 6,5—8,2 по реакции первого порядка ( $k = 0,009 \text{ час}^{-1}$ )<sup>78</sup>.

Химическая природа связывания ионов металлов ГК и ФК пока неизвестна. Полагают, что связывание осуществляется через все образующие ионы функциональные группы, а особенно в результате хелатирования, подобно салициловой кислоте и пирокатехину<sup>74, 79</sup>. Однако ясности здесь нет и, например, показано, что в ГК по крайней мере 1/3 фенольных групп (природа остальных неизвестна) не находится в орто-положении к карбоксильной группе<sup>80</sup>. Возможно, что связывание металлов идет за счет тетраэдрической и (или) октаэдрической координаций, при которых они довольно устойчивы к комплексообразованию и восстановлению (показано на примере  $\text{Fe}^{3+}$  по ЭПР- и ГР-спектрам)<sup>81</sup>. Предполагают, что два центра связывания ГК образуют комплексы с К, различающимися примерно на порядок<sup>82</sup>.

Вследствие трудностей в идентификации и количественном определении всех присутствующих в ПВ растворенных органических лигандов предложена концепция комплексообразующей способности ПВ, которая определяет меру ее способности комплексовать или маскировать данный ион металла (методы ее определения приведены в<sup>79</sup>). Для пресных вод она равна для  $\text{Cu}^{2+}$   $1-7 \cdot 10^{-7} \text{ M}^{83}$ , а морских —  $10^{-8}-3 \cdot 10^{-7} \text{ M}^{53, 65}$  и  $3,2 \cdot 10^{-7} \text{ M}^{53}$  для  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  соответственно. Предложены также биологические методы определения комплексообразующей способности<sup>84</sup>. Эти данные включают только небольшую часть реальной комплексообразующей способности ПВ, так как большинство реакционных центров в органических лигандах занимают сильно связанные с ними металлы, такие как  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Al}^{3+}$ . Например, 7 мг/л ФК содержат  $\sim 20 \text{ мкмоль/л}$  потенциально связывающих мест, а типичная комплексообразующая способность ее равна только  $0-2 \text{ мкмоль/л}^{83}$ .

В ПВ степень связывания следовых металлов РОС зависит от концентрации СМ, от конкуренции со стороны главных ионов и от pH. Однако на результаты определения может оказывать сильное влияние методология. Так, показано, что в пресных водах основная часть  $\text{Zn}^{85}$ ,  $\text{Cd}^{86, 87}$  и  $\text{Hg}^{44, 85, 87}$  будет связана с РОС, а в<sup>88</sup> для первых двух металлов получены противоположные результаты. В прибрежных морских водах  $\text{Hg}^{43, 44, 50}$  и  $\text{Zn}^{53}$  (в отличие от  $\text{Cd}$ ) также будут находиться в значительной степени в органической фракции (в открытом океане этого не наблюдается<sup>54</sup>). Особенно сильно связывают металлы ФК<sup>43, 87, 89</sup>, а ком-

ТАБЛИЦА 2

Условные константы устойчивости некоторых химических неорганических форм Hg, Cd и Zn<sup>92</sup>

Лиганд	lg $\beta_1$			lg $\beta_2$			lg $\beta_3$			lg $\beta_4$		
	Zn	Cd	Hg	Zn	Cd	Hg	Zn	Cd	Hg	Zn	Cd	Hg
Cl <sup>-</sup>	0,40	2,0	7,28	0,61	2,7	14,01	0,53	2,1	14,98	0,20	—	15,76
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2,3	2,3	2,42	—	3,5	3,52	—	—	—	—	—	—
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1,9	1,8	2,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	4,8	4,4	6,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—
OH <sup>-</sup>	4,40	5	10,86	10,0	10,6	12,24	14	10	—	15	10	—

ТАБЛИЦА 3

Рассчитанные содержания химических форм металлов в озерной воде, **мол. %**<sup>92</sup>

Компонент	Свободный ион	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	OH <sup>-</sup>	ГВ
Mg	98,2	—	0,5	0,5	—	—	0,8
Ca	97,8	—	0,6	0,9	—	—	0,7
Cu	—	—	—	—	—	—	99,97
Zn	88,8	—	0,5	3,1	0,6	—	7,0
Cd	92,8	0,7	0,5	3,0	0,2	0,1	2,7
Mn	90,6	—	0,5	2,9	0,9	—	5,1
Hg	—	—	—	—	—	—	100,0
Ni	69,6	—	0,4	11,1	11,2	—	7,7
Co	76,0	—	0,5	9,6	9,8	—	4,0
ГВ	свободные 75,2	Mg 6,4	Ca 15,0	Cu 0,8	Zn 1,0	Mn 1,5	Ni 0,1

плексообразующая способность ГК зависит от их происхождения<sup>90</sup>, pH и присутствия Ca<sup>2+</sup> и Mg<sup>2+</sup> (см.<sup>91</sup>). При этом устойчивость комплексов Zn<sup>2+</sup> и Cd<sup>2+</sup> падает в ряду: ГК > OH<sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> > глицин<sup>91</sup>. С почвенной ФК со средней ММ 2775 Cd образует комплексы состава 1 : 1, 2 : 1 и 3 : 1 (при pH 7,7 константа устойчивости  $K = 10^{6,0}$ ,  $10^{10,7}$  и  $10^{15,4}$  соответственно<sup>79</sup>).

Методом гель-фильтрации при pH 8,0 показано<sup>92</sup>, что в зависимости от происхождения ГВ образуют комплексы с определенным СМ с различной устойчивостью; lg  $K = 4,83$ — $5,87$  (Zn);  $4,57$ — $4,95$  (Cd);  $18,0$ — $21,3$  (Hg). В целом устойчивость комплексов металлов с ГВ подчиняется ряду стабильности хелатов металлов Ирвинга — Уильямса:  $Mg < Ca < Cd \approx Mn < Co < Zn \approx Ni < Cu < Hg$ <sup>92</sup>.

Ввиду чрезвычайно низких концентраций СМ в ПВ пока еще нельзя с помощью аналитической техники достичь определения их химических форм (влияние на них равновесия обсуждается в<sup>69, 93</sup>). Поэтому равновесные концентрации последних рассчитывают с помощью моделей, основанных на использовании условных констант устойчивости ( $\beta$ ) их комплексов с неорганическими лигандами и найденных концентраций СМ. Однако для определенного комплекса полученные в разных работах значения  $\beta$  могут заметно отличаться; в зависимости от выбора значений  $\beta$  сильно меняются результаты расчета как состава, так и соотношения форм. Например, использование в модели более точных значений  $\beta$  для

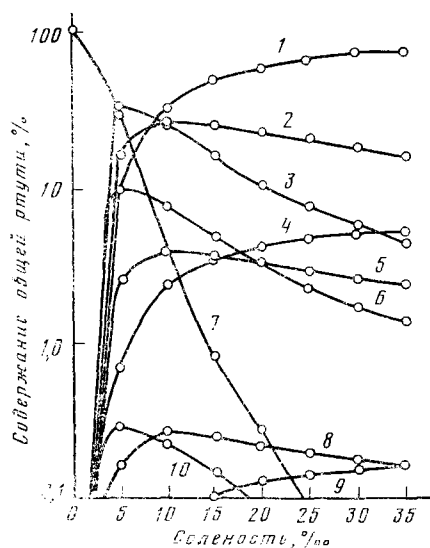


Рис. 1

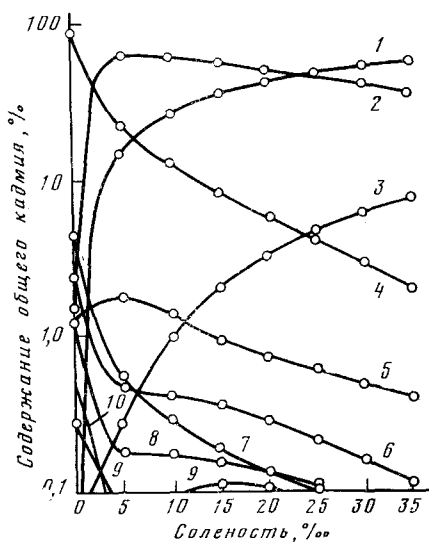


Рис. 2

Рис. 1. Равновесные химические формы  $\text{Hg}^{2+}$  в воде модельного эстуария<sup>92</sup>; 1 —  $\text{HgCl}_4^{2-}$ , 2 —  $\text{HgCl}_3^-$ , 3 —  $\text{HgCl}_2$ , 4 —  $\text{HgCl}_3\text{Br}^{2-}$ , 5 —  $\text{HgCl}_2\text{Br}^-$ , 6 —  $\text{HgClBr}$ , 7 — ртуть, связанная с гуминовыми веществами, 8 —  $\text{HgClBr}_2^{2-}$ , 9 —  $\text{HgCl}_2\text{Br}_2^{2-}$ , 10 —  $\text{HgBr}_2$

Рис. 2. Равновесные химические формы  $\text{Cd}^{2+}$  в воде модельного эстуария<sup>92</sup>; 1 —  $\text{CdCl}_2$ , 2 —  $\text{CdCl}^+$ , 3 —  $\text{CdCl}_3^-$ , 4 —  $\text{Cd}^{2+}$ , 5 —  $\text{CdSO}_4$ , 6 —  $\text{CdHCO}_3^+$ , 7 —  $\text{CdOH}^+$ , 8 —  $\text{CdCO}_3$ , 9 —  $\text{Cd(OH)}_2$ , 10 — кадмий, связанный с гуминовыми веществами

Рис. 3. Равновесные химические формы  $\text{Zn}^{2+}$  в воде модельного эстуария<sup>92</sup>; 1 —  $\text{Zn}^{2+}$ , 2 —  $\text{ZnCl}^+$ , 3 —  $\text{ZnSO}_4$ , 4 —  $\text{ZnCl}_2$ , 5 —  $\text{ZnCO}_3$ , 6 —  $\text{ZnCl}^+$ , 7 —  $\text{ZnHCO}_3^+$ , 8 —  $\text{ZnCl}_4^{2-}$ , 9 —  $\text{ZnOH}^+$ , 10 —  $\text{Zn(OH)}_2$ , 11 — цинк, связанный с гуминовыми веществами

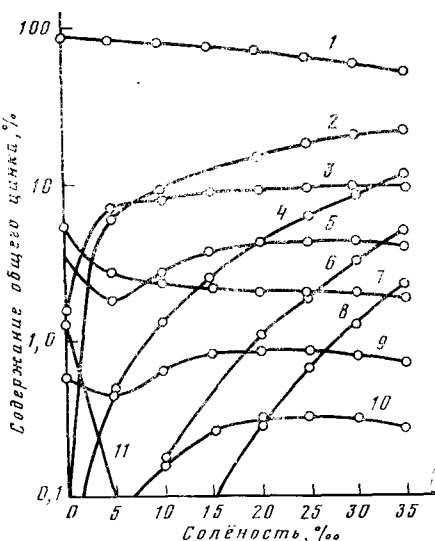


Рис. 3

$\text{Zn(OH)}_2$  и  $\text{ZnCO}_3$  изменило результаты расчета содержания основных форм цинка в морской воде ( $S=35\text{‰}$  и pH 8,1) от 60%  $\text{Zn(OH)}_2$ , 17%  $\text{Zn}^{2+}$ , 7%  $\text{ZnCl}^+$  и 5%  $\text{ZnCO}_3$  до 47%  $\text{Zn}^{2+}$ , 20%  $\text{ZnCl}^+$ , 10%  $\text{ZnCl}_2$  и 10%  $\text{ZnSO}_4$ <sup>92</sup>. Из других расчетов следует отметить, что в пресных водах при pH 5–9 в качестве основных форм  $\text{MeHg}^+$  должны быть  $\text{MeHgS}^-$ ,  $(\text{MeHg})_2\text{S}$  и  $\text{MeHgSR}$ , а при отсутствии соединений серы —  $\text{MeHgOH}$  и  $\text{MeHgCl}$ <sup>94</sup>. В морской воде при  $S \approx 10\text{‰}$  и pH 8,2 содержится 11,8%  $\text{HgCl}_2$ , 22,8%  $\text{HgCl}_3^-$  и 64,5%  $\text{HgCl}_4^{2-}$  (<sup>95</sup>, см. также<sup>96</sup>), а в восстановительных условиях основные формы цинка —  $\text{Zn(SH)}_3^-$  и  $\text{Zn(SH)}_2$ <sup>97</sup>. В эстуарных водах при pH 6,5–9,5 цинк и кадмий преобладают в форме  $\text{M}^{2+}$ ,  $\text{MCl}^+$  и  $\text{M(OH)}_2$ <sup>98</sup>, а в пресных водах при учете адсорбции<sup>99</sup> в форме  $\text{M}^{2+}$ .

Используя уточненные значения  $\beta$  для комплексов металлов с неорганическими лигандами (табл. 2), экспериментально найденные величины констант устойчивости комплексов с гуминовыми веществами, концентрации главных ионов, СМ, ГВ, общего неорганического углерода и значения карбонатной щелочности и рН, были рассчитаны формы металлов в озерной воде (табл. 3). Видно, что  $>99\%$  Нг и Си связано с ГВ, тогда как остальные металлы более чем на 70% находятся в виде свободных катионов. В морской же воде  $>99\%$  ГВ связано с Са и Mg вследствие их относительно высоких концентраций, а среди СМ связывание имеет заметную величину только для Си ( $\sim 10\%$ ). Рассчитаны также равновесные формы СМ в зависимости от солености (рис. 1—3)<sup>92</sup>. Во всех этих расчетах не учитывалось образования смешанных и полиядерных комплексов, а также межфазные реакции.

Следует отметить, что существование растворенных химических форм СМ в ПВ зависит от многих параметров: рН, редокс-потенциала, вида и концентрации СМ, неорганических и органических лигандов, коллоидных частиц (и доступности их поверхностей), межфазных реакций — осаждения, растворения и сорбции, биологических и физических процессов и др. Качественное и количественное влияние большинства из них на химические формы растворенных металлов неизвестно. Поэтому неизвестно, в какой степени результаты расчетов форм металлов в ПВ, даже на основе наиболее совершенных моделей, отражают реальную действительность.

#### IV. ФОРМЫ ВО ВЗВЕШЕННЫХ И КОЛЛОИДНЫХ ЧАСТИЦАХ

При фильтровании любой ПВ через мембранный фильтр с размером пор 0,45 мкм на фильтре всегда остается небольшой остаток — взвешенные частицы (ВЧ). Содержание ВЧ в океане гораздо меньше, чем думали недавно, и составляет 10 мкг/кг на глубинах  $>200$  м, тогда как в поверхностных водах оно зависит от сезона и может достигать нескольких сот мкг/кг. Большая часть частиц имеет размеры 1—10, значительно меньшая  $>10$  мкм, а размер биологических частиц может достигать 1 мм. Обычно распределение ВЧ по размерам не зависит от глубины<sup>100</sup>.

Большая часть ВЧ — частицы биологического происхождения, находящиеся в пределах поверхностного слоя океана<sup>101</sup>; обычно их максимальные концентрации наблюдаются в районах наибольшего распространения планктона<sup>102, 103</sup>. Однако у биологических частиц доминируют детритные формы. В поверхностных водах (на глубине  $<100$  м) твердые скелетные фазы морских организмов,  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{SiO}_2$  составляют 25—50, а органические вещества — 30—70% от общего количества ВЧ<sup>100</sup>. На особенности распределения и рециклизации ВЧ громадное влияние оказывает зоопланктон<sup>100, 102</sup>. Часть биологических частиц погружается на дно в виде фекальных сгустков<sup>100, 101</sup>, которые составляют 99% вертикального потока ВЧ на глубине  $>380$  м, тогда как на поверхности они равны только 4% их массы<sup>101</sup>.

Взвешенные частицы подразделяют на две основные группы — биогенную и небиогенную, каждая из которых состоит из двух и более подгрупп. Первая группа содержит органические и неорганические вещества ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SrSO}_4$ , опаловая  $\text{SiO}_2$ ), а вторая — в основном алюмосиликатные частицы, включающие глину и неводные минералы, и неалюмосиликатные минералы — кварц, пирит, доломит, барит, титанит и окислы железа и титана<sup>103</sup> (см. также<sup>104</sup>). По мере погружения ВЧ в них растет доля неорганической фракции, которая состоит в основном из морских солей пропорционально их концентрациям в морской воде<sup>105</sup>. Следует

отметить, что у дна образуются значительные количества ВЧ в результате ресуспендирования донных осадков под влиянием течений<sup>106</sup>. Например, собранные в ловушки на глубине  $>5000$  м в Саргассовом море ВЧ, состоявшие из 50% глины, 20%  $\text{CaCO}_3$ , 20%  $\text{SiO}_2$  и 5% органических веществ, были в значительной степени донного происхождения<sup>107</sup>.

Особенно много ВЧ в поверхностном микрослое и пене ПВ, что приводит к сильному концентрированию там взвешенных СМ<sup>59, 108, 109</sup>. Так, для пены озер степень обогащения Zn и Cd равна 235 и 800<sup>59</sup>. Полагают, что СМ концентрируются на поверхности раздела вода — воздух в результате выпадения атмосферных осадков и за счет их адсорбции и переноса из поверхностного слоя пузырьками воздуха<sup>108, 109</sup>, которые образуются волнами и являются, кроме того, основными источниками аэрозольных частиц, содержащих морские соли<sup>108</sup>.

В настоящее время о содержании СМ во взвешенных частицах известно немного. В поверхностном слое Мирового океана средняя концентрация Zn во ВЧ равна  $220 \text{ мкг/г}$ <sup>110</sup>; в Балтийском море получены значения 0,006 и 0,99  $\text{мкг/л}$  для Cd и Zn соответственно<sup>111</sup>. Особенно много СМ содержится в фекальных сгустках зоопланктона даже по сравнению с собственно зоопланктоном: Cd (9,6 и 0,74), Zn (950 и 62) и Hg (0,34 и 0,35  $\text{мкг/г}$ )<sup>112</sup>. При погружении на относительно небольшие глубины содержание металлов в ВЧ изменяется незначительно<sup>111</sup>; на больших глубинах оно резко уменьшается, и, например, для Cd и Zn составляет только 1,7 и 3,3% от их общего содержания в воде<sup>113</sup>, и для Cd на глубине  $>1000$  м в 4 раза меньше, чем на глубине  $<400$  м<sup>55</sup>.

Считается, что регулятором содержания взвешенных СМ (в частности Zn и Cd) в океане являются взвешенные органические вещества<sup>114</sup>, с которыми они обычно связаны<sup>103</sup>. Состав и концентрации взвешенных органических веществ плохо изучены, но вероятно они всегда содержат белки, количество которых для прибрежных и открытых вод Тихого океана доходит до 270 и 32  $\text{мкг/л}$  соответственно<sup>115</sup>. В реках и озерах их концентрации значительно (в 6—10 раз) меньше по сравнению с РОС<sup>70</sup>. Химия, биология и вертикальное распределение ВЧ в океане рассмотрены в<sup>100–102, 116</sup>, а их роль в изолировании СМ обсуждена в<sup>117</sup>.

Реки переносят подавляющую часть СМ в океан на взвешенных частицах<sup>118</sup>; эта часть может достигать  $\sim 80\%$  (для Zn и Cu)<sup>119</sup> и даже  $90\%$  (включая Zn и Cd, р. Миссисипи)<sup>120</sup>. По-видимому, исключением является ртуть, которая на  $\sim 80\%$  переносится в растворенном состоянии и только на 15—19% на ВЧ<sup>121, 122</sup>. При смешении пресных и морских вод в эстуариях, т. е. при уменьшении скорости течения, увеличении содержания солей и (иногда) pH, встречаются два противоположных процесса<sup>60, 118, 123</sup>: 1) осаждение ВЧ и быстрое образование и выпадение хлопьев коллоидных частиц Fe, Mn, Al, P, органического углерода и ГВ<sup>124</sup>, сопровождаемое соосаждением на них СМ; 2) высвобождение последних из ВЧ в воду. Соотношение этих двух процессов пока не изучено. При возрастании солености в некоторых реках Европы<sup>118</sup> и Америки содержание СМ (включая Hg и Zn) в ВЧ уменьшается, например, для Zn от 403 до 240, а для Cd от 1,8 до 0,9  $\text{мкг/г}$ <sup>123</sup>. Влияние ВЧ на распределение СМ в эстуариях обсуждается также в<sup>125, 126</sup>.

Высвобождающиеся сначала быстро, а затем гораздо медленнее, СМ могут быть в ионной и комплексной формах, главным образом в результате разрушения (окисления) несущих их частиц<sup>118, 127</sup>, а также в результате десорбции за счет разбавления<sup>127</sup> и стехиометрического обмена Са и Mg<sup>60</sup>, и комплексобразования с органическими и неорганическими лигандами<sup>127</sup>.

Следовые металлы связываются ВЧ в результате адсорбции СМ на поверхности окислов металлов<sup>128</sup> (Cd связывается исключительно с Мп, а Zn — в основном с Fe<sup>129</sup>), или же за счет комплексообразования, ионного обмена с глинистыми минералами, взаимодействия с гуминовыми (органическими) веществами на ВЧ<sup>148</sup> или с органическими коллоидными частицами. Связывание сильно зависит от рН<sup>60, 130</sup> и может контролироваться химическими реакциями на поверхности раздела<sup>130</sup> в результате, например, окислительно-восстановительных процессов как субстрата ( $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ ), так и ионов металлов<sup>131</sup>. Гуминовые вещества могут не только химически связывать СМ, но и адсорбировать их на своей поверхности, где СМ довольно слабо связаны октаэдрически, легко образуют комплексы и восстанавливаются<sup>81</sup>.

Большую роль в связывании СМ и ПВ играют также коллоидные частицы как неорганического (гидратированные окиси Fe, Мп, Si, глины и сульфиды), так и органического (ГВ, остатки живых организмов) происхождения<sup>65</sup>. Неорганические коллоидные частицы могут также сорбировать или химически связывать органические коллоидные частицы, и поэтому имеют гидрофильные свойства и сопротивляются агломерации<sup>69</sup>. Считают, что большая часть РОС в ПВ существует в коллоидном состоянии<sup>65</sup>. Коллоидные частицы могут связывать Cd, Pb и Cu на 15—30, 45—70 и 40—60% от их общего содержания в морских водах соответственно; при этом Cd и Pb присутствуют в основном в неорганической, а Cu также и органической формах<sup>132</sup>. Хотя коллоидную фракцию СМ относят к растворимым формам, механизмы их связывания коллоидными и взвешенными частицами должны быть похожи.

#### V. ФОРМЫ В ДОННЫХ ОСАДКАХ

Донные осадки в зависимости от происхождения состоят из: 1) литогенетической фракции (глинистые минералы, кварц и т. д.), образованной при эрозии почв и обычно выносимой реками в море; 2) частиц типа гидратов  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , образованных в воде при неорганических реакциях; 3) биогенной фракции, состоящей из неорганических частиц типа  $\text{CaCO}_3$ , биологического происхождения и органических веществ, включая остатки погибшей биоты<sup>60</sup>. Они обычно имеют редокс-потенциал  $100 \div -400$  мВ (в поверхностных водах 300—600 мВ) и рН 6,5—7,5<sup>133</sup>.

Верхние несколько сантиметров донных осадков эстуариев и прибрежных вод обычно находятся в окисленном состоянии и часто имеют коричневый цвет, тогда как более глубокие слои — в восстановленном состоянии, имеют, как правило, черный цвет и могут пахнуть  $\text{H}_2\text{S}$ . Органические вещества, которые могут составлять до 10% донного осадка (но обычно гораздо меньше), разлагаются микроорганизмами как в аэробных, так и в анаэробных условиях<sup>60</sup>. При этом гуминовые вещества имеют ММ от  $<500$  до  $>300\,000$ ; для большей части ГК ММ  $>300\,000$ , а для ФК ММ  $<500$  или  $>100\,000$ — $300\,000$ <sup>134</sup> (см. также<sup>74</sup>).

В донных осадках различной степени загрязнения может содержаться: Hg от 0,01 до 14,3, Cd от 0,05 до 60 и Zn от 3 до 2500<sup>135</sup>; при этом в реках концентрации Cd и Hg равны соответственно 1,0—9,8<sup>136</sup> и 0,03—1,28<sup>122</sup>, а в Атлантическом океане концентрации Cd и Zn равны 0,13—0,21 и 17—134<sup>55</sup> мкг/г сухой массы. В реках в биоте содержится только 0,02%, а в донных осадках ~97% всей ртути<sup>122</sup>. Доля  $\text{MeHg}^+$  в донных осадках колеблется от 0,1 до 2,1% — в 100 раз больше, чем в биомассе реки<sup>67</sup>. Важно отметить, что движущиеся под влиянием течений речные донные осадки способны переносить в море только незначительную часть металлов. Для ртути, например, она равна ~1% от ее общего количе-

ства, переносимого рекой<sup>121, 122</sup>. Однако концентрации СМ в донных осадках неоднородны. Они максимальны (и могут быть в несколько раз больше, чем их средние значения в осадке в целом) или во фракциях с наименьшими частицами<sup>122, 137</sup>, или во фракциях с повышенным содержанием органических веществ<sup>74, 122, 136, 138, 139</sup>. Последние фракции могут находиться на участках дна под областями с высокой первичной продуктивностью и образуются из потонувших ВЧ<sup>139</sup>.

Основным компонентом органических веществ в свежих морских осадках являются ГВ, составляющие в среднем 40% и образующиеся в морской среде. Морские ГК имеют повышенное содержание серы и азота<sup>140</sup>. Они связывают СМ за счет катионного обмена и комплексообразования через кислородсодержащие, amino- и тиогруппы, а также поверхностной адсорбции<sup>140, 141</sup>. Обычно ГК образуются в осадках при

диагенезе\* и выщелачивают СМ из твердых минеральных фаз<sup>74, 140</sup>, что имеет большое значение в геохимических процессах. Однако форма существования металла в донных осадках контролируется различными аллохтонными воздействиями и автохтонными процессами<sup>142</sup>. Так, в одних осадках Си, Zn и большая часть Мо связаны с органическими веществами, а Ni и Со — с сульфидами<sup>140</sup>, в других — Mn и Zn превалируют в карбонатных фазах, Pb в гидроокисных, а большая часть Cd способна обмениваться<sup>142</sup>, иногда — Cd находится в карбонатной, сульфидной и органически связанной формах соответственно на 80, 10 и <5%, а >90% Zn существует в карбонатной и органической фазах примерно в равных количествах<sup>143</sup>, а в некоторых осадках Hg аккумулируется в сульфидных фазах<sup>144</sup>.

Сульфиды MS (M=Hg, Zn и др.) стабильны в анаэробных, но окисляются в аэробных условиях пропорционально их растворимости в воде<sup>145</sup>, а Hg<sup>0</sup> может окисляться в почвах до Hg<sup>2+</sup> (2—27%) и в значительной степени связываться с органическими веществами<sup>146</sup>. Адсорбционные свойства Hg<sup>2+</sup> падают в ряду: RSH > иллит > монтмориллонит > > RNH<sub>2</sub> > каолинит > RCOOH > мелкий песок > средний песок > крупный песок<sup>147</sup>. В загрязненном иле содержание форм Zn падает в ряду: органически связанный > карбонат > сульфид > адсорбированный > обмениваемый, а Cd в ряду: карбонат > сульфид > органически связанный > > адсорбированный ~ обмениваемый<sup>148</sup>.

Попавшие в океан различными путями — из рек и атмосферы, при сбросах сточных вод и с судов и т. д. — СМ всегда аккумулируются с определенной скоростью в донных осадках прибрежных зон морей и озер. Поэтому взятый без нарушения стратификации керн донного осад-

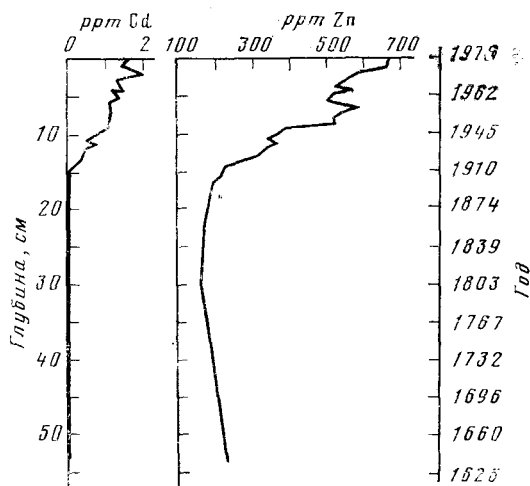


Рис. 4. Концентрации Cd и Zn с глубиной в донных осадках одного из озер США<sup>151</sup>

\* Совокупность природных процессов преобразования рыхлых осадков на дне водных бассейнов в осадочные горные породы.



ТАБЛИЦА 4

Основные растворенные химические формы ртути, кадмия и цинка в иловых водах морских осадков при pH 7,5<sup>156</sup> (в % от общей концентрации)

Окислительные условия		Восстановительные условия	
компонент	содержание	компонент	содержание
$\text{HgCl}_4^{2-}$	80,4	$\text{HgS}_3^{2-}$	98,5
$\text{HgCl}_3^-$	15,4	Hg (цистеин)	1,2
$\text{HgCl}_2$	4,1	$\text{HgS(HS)}_2^{2-}$	0,2
$\text{Hg(OH)}_2$	<0,1	$\text{Hg(HS)}_3^-$	<0,1
$\text{HgClBr}$	<0,1	$\text{HgS(H}_2\text{S)}_2$	<0,1
$\text{CdCl}^+$	56,5	$\text{Cd(HS)}_2$	97,2
$\text{CdCl}_2$	15,2	$\text{Cd(HS)}_3^-$	2,2
$\text{CdCl}_4^{2-}$	10,0	$\text{Cd(HS)}_4^{2-}$	0,1
$\text{CdCl}_6^{4-}$	9,1	$\text{Cd(HS)}^+$	<0,1
$\text{CdCl}_3^-$	9,0	$\text{CdCl}^+$	<0,1
$\text{Zn}^{2+}$	38,1	$\text{Zn(HS)}_3^-$	99,2
$\text{Zn(OH)}_2$	29,6	$\text{Zn}^{2+}$	0,2
$\text{ZnCl}^+$	18,0	$\text{Zn(OH)}_2$	0,1
$\text{ZnCl}_2$	6,6	$\text{ZnCl}^+$	<0,1
$\text{ZnSO}_4$	4,3	$\text{ZnCl}_2$	<0,1

ка может отражать поступление СМ в данный водоем за любой отрезок времени — до сотен лет включительно. Геохронологию донных осадков определяют по распределению в них радиоизотопов  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{239+240}\text{Pu}$  и  $^{137}\text{Cs}$ . В поверхностных слоях морских и озерных осадков около больших промышленных, горнорудных и городских областей концентрации Cd, Zn, Hg, Pb, Cu и других СМ могут быть в 5—10 раз выше по сравнению с их содержанием 50—100 и более лет назад и, следовательно, отражать их антропогенное поступление<sup>149—153</sup>. Историческая запись вертикальных профилей Zn и Cd в одном из озер США приведена на рис. 4<sup>151</sup>; видно, что антропогенное поступление этих металлов началось в ~1910 г.

Иловые воды, пропитывающие донные осадки, в результате идущих между ними медленных реакций, всегда отличаются по химическому составу от покрывающих их вод<sup>154</sup>. Состав иловых вод также меняется с глубиной осадков<sup>155</sup>; они содержат высокие концентрации органических веществ (в морских осадках 30—800 мг С/л<sup>69</sup>), в пресных осадках ММ >300<sup>74</sup>. Сульфид-ион и кислород являются наиболее важными компонентами, определяющими концентрации СМ в иловых водах; в восстановительных и окислительных условиях соответственно [СМ] меньше и на 1—2 порядка больше, чем в морской воде<sup>154, 156, 157</sup>. Такое распределение СМ в зависимости от окислительно-восстановительных условий в донных осадках объясняют образованием их комплексов с РОС<sup>140</sup> и образованием нерастворимых сульфидов<sup>60, 156, 157</sup>. Важно отметить однако, что концентрации СМ в восстановительных условиях гораздо выше, чем можно было бы ожидать из термодинамической растворимости их сульфидов. Это связывают с повышением растворимости последних в присутствии органических веществ или с образованием более растворимых полисульфидов<sup>60, 158</sup>. В окислительных условиях основная часть растворенной Hg присутствует в виде комплексов с органическими веществами с ММ <500 или >100 000<sup>158</sup>. Основные растворенные химические формы Zn, Cd и Hg в иловых водах морских осадков, подсчитан-

ные из основанной на экспериментальных результатах равновесной модели<sup>156</sup>, приведены в табл. 4. Модель, однако, не учитывает комплексы металлов с ГВ, что особенно важно в случае ртути.

Направление миграции СМ в системе вода — донный осадок контролируется редокс-потенциалом и рН<sup>156, 159</sup>, а также химическим составом иловых и покрывающих донный осадок вод<sup>156</sup>. Существует две противоположные точки зрения на действие редокс-потенциала<sup>159</sup>: 1) присутствие сульфидов в восстановительных условиях будет приводить к осаждению СМ, однако окисление их в окислительных условиях до  $\text{SO}_4^{2-}$  обусловит мобилизацию СМ в покрывающие их воды; 2) СМ будут более растворимы в восстановительных условиях вследствие восстановления гидроокисей Fe и Mn, которые сорбируют или соосаждают СМ в окислительных условиях. Экспериментально найдено, что степень мобилизации Fe и Mn растет при смещении редокс-потенциала в восстановительную, а Zn, Cd, Cu, Pb и Ni — в окислительную области, тогда как для Hg и Cr условия безразличны. Мобилизация может протекать в результате окислительно-восстановительных реакций, комплексообразования, растворения, диффузии, десорбции, биологических эффектов и динамических процессов<sup>156</sup>. Например, СМ мобилизуются при смешении речных осадков с морской водой<sup>160</sup>.

## VI. ФОРМЫ В БИОТЕ

Только около 20 элементов периодической системы имеют существенное значение для поддержания жизни на Земле, хотя в живой ткани их обнаружено более 60, а в следовых количествах живая ткань содержит все элементы, находящиеся в окружающей среде; элементы встречаются в клетках в виде разнообразных соединений и комплексов. Примерно треть известных в биохимии ферментов активна только в присутствии ионов металлов. Из рассматриваемых металлов в данном обзоре чрезвычайно большое биологическое значение имеет цинк<sup>161</sup>.

Водные организмы аккумулируют СМ из окружающей среды и адаптируются к изменению их природных концентраций в воде и пище. В табл. 5 приведены средние геометрические концентрации Hg, Cd и Zn в различных группах морских организмов (за исключением данных из известных областей загрязнения)<sup>60</sup> и диапазоны их изменения (включая и области загрязнения)<sup>162</sup>. Содержание СМ в разных тканях организмов не одинаково; обычно в условиях загрязнения среды СМ оно выше в печени и почках<sup>60</sup>. Содержание СМ обычно пропорционально возрасту и размеру живых организмов<sup>163, 164</sup>. В общем случае содержание в них СМ зависит от многих факторов, которые очень трудно учесть одновременно. Например, в рыбах концентрация ртути зависит от доступности пищи и от содержания в ней ртути, химической формы и концентрации ртути в растворенном состоянии, от вида рыбы и трофического уровня, а также от ее развития, пола и размера. Важно отметить, что концентрации СМ в рыбах, выловленных в одном регионе недавно и несколько десятилетий назад (музейные образцы), практически не отличаются<sup>165</sup>. Вместе с тем они могут колебаться в зависимости от сезона и года<sup>166</sup>; отмечено пониженное их содержание в голодающих беспозвоночных по сравнению с сытыми<sup>167</sup>. Динамика биологической доступности ртути в небольшом эстуарии описана в<sup>168</sup>.

Организмы могут в значительной степени аккумулировать металлы; например, для ртути концентрационный фактор от воды к рыбе равен  $2,9 \cdot 10^3$  и  $10,6 \cdot 10^3$  для отдаленных и прибрежных морских вод соответственно<sup>169</sup>. Такие виды, как меч-рыба и тунец, находящиеся на вершине

ТАБЛИЦА 6

Средние геометрические концентрации ртути, кадмия и цинка в различных группах морских организмов (в целом организме за исключением раковин моллюсков)<sup>60</sup> и диапазоны их концентраций<sup>162</sup> в  $\text{мкг}$  на  $г$  сухой массы

Сухая масса, %	Организм	Hg		Cd		Zn	
		по данным <sup>60</sup>	по данным <sup>162</sup>	по данным <sup>60</sup>	по данным <sup>162</sup>	по данным <sup>60</sup>	по данным <sup>162</sup>
~20	Морские водоросли (всех типов)	0,15	0,002—0,008	0,5	0,86—2,41	90	11—666
—	Фитопланктон	0,17	—	2	1,5—1,8	38	7,1—136
~11	Зоопланктон (копеподы)	0,1	—	4	1,2—2,6	113	9,9—625
~5	Покровные оболочкой (главным образом асцидии)	0,1	—	1	0,02—0,2*	200	10—14*
~20	Двустворчатые моллюски	0,4	—	2	—	100	—
~20	Устрицы	0,4	—	10	—	1700	—
~20	Брюхоногие моллюски	0,2	0,03—0,33	6	0,25—46	200	2,6—2354
22—54	Иглокожие	0,3	—	2	—	100	—
~30	Десятиногие ракообразные	0,4	<0,02—0,44	1	0,1—5	80	20—121
3—19	Кишечнополостные	0,1	—	1	—	50	—
~25	Головоногие моллюски	0,3	—	5	—	250	—
~25	Рыбы	0,4	0,026—2,6	0,2	0,01—200	80	0,5—396

\* На  $1 г$  живой массы.

трофического уровня, обычно содержат повышенные концентрации СМ (например,  $\text{Hg}^{170}$ ), что, однако, является для них нормой. Некоторые организмы, особенно макроводоросли и мидии, показывают исключительную способность аккумулировать СМ в определенных тканях; поэтому они были предложены в качестве индикаторов загрязнения водной среды<sup>171</sup>. Содержание металлов в организмах может достаточно точно отражать их концентрации в воде (например, мидии предложены для определения в воде ртути с чувствительностью  $0,005—0,010 \text{ мкг/л}$ <sup>172</sup>).

Металлы поглощаются тканями организмов в результате их адсорбции поверхностью тел, дыхательными путями и внутренностями (при попадании с пищей); за адсорбцией следует диффузия через клеточные мембраны и связывание внутриклеточными органическими лигандами<sup>60</sup>. Поглощение зависит от многих факторов: химических и физических форм металлов, их концентрации, температуры, присутствия органических и неорганических веществ, состояния поверхности тел организмов и др. Например, органическая ртуть гораздо легче поглощается рыбами, ракообразными и моллюсками по сравнению с неорганической вследствие липидной растворимости первой на слизи, покрывающей поверхность тел и жабр, и тем самым более легкого прохождения через мембраны клеток<sup>60, 173</sup>. Скорость поглощения рыбой  $\text{MeHg}^+$  увеличивается, но не пропорционально, с ростом ее концентрации и температуры, не зависит от присутствия органических веществ (при величинах биохимического потребления кислорода  $8—800 \text{ мг/л}$ ) и максимальна при содержании  $\text{Cl}^-$ , равном  $\sim 200 \text{ мг/л}$ <sup>96</sup>. Влияние природных факторов на поглощение ртути и кадмия мидиями описано в<sup>174, 175</sup>. Однако следует с осторожностью прогнозировать поглощение металлов водной фауной *in situ* исключительно на основании лабораторных данных<sup>173</sup>.

После поглощения организмом содержание металлов в различных его тканях заметно меняется со временем. Так, после выдерживания форели в растворе  $\text{MeHgCl}$  с  $10,7 \text{ мкг Hg/л}$  в течение суток в ее жабрах

содержалось в  $\sim 10$  раз больше метилртути по сравнению с другими органами, а в мозге и в скелетных мышцах было обнаружено минимальное количество  $\text{MeHgCl}$ . Однако со временем соотношения изменяются, например, через 6 недель после выдерживания рыбы уровень  $\text{MeHgCl}$  был максимален в мозге, скелетных мышцах и гонадах<sup>176</sup>. Поглощение же  $\text{Cd}^{2+}$  из морской воды идет с задержкой, линейно связано со временем и пропорционально при низком содержании  $\text{Cd}^{2+}$ ; максимальный концентрационный фактор равен 165 при концентрации  $0,7 \text{ мкг Cd/мл}$ . Однако комплексы кадмия с ЭДТА, гуминовой и алгиновой кислотами, а также пиктином поглощаются уже без задержки, и как скорость аккумуляирования, так и конечная концентрация в тканях вдвое увеличиваются в ряду: почки  $\gg$  внутренности  $>$  жабры  $\gg$  мантия  $>$  мышцы. Кадмий выделяется в 18 раз медленнее, чем поглощается, и в основном через почки<sup>176</sup>.

Организмы накапливают разные химические формы металлов в различных тканях, что выявлено на примере ртути. В основном  $\text{Hg}^{2+}$  накапливается в почках; содержание в мозге мало. Пары ртути после их вдыхания содержатся в небольшом количестве в крови в виде  $\text{Hg}^0$ , которая, однако, легко диффундирует через гематоэнцефалический барьер и в мозге окисляется до  $\text{Hg}^{2+}$ . Обычно в крови  $>90\%$  ртути находится в эритроцитах, где она связана с гемоглобином, тогда как в плазме ртуть связана с белками. Основная ее часть в желчи связана с цистеинсодержащими ди- и трипептидами. В целом картина распределения ртути после вдыхания паров или проглатывания фенилртути и ртутных диуретиков похожа (кроме мозга) на распределение  $\text{Hg}^{2+}$  вследствие быстрой биотрансформации этих соединений ртути до  $\text{Hg}^{2+}$ . Однако в  $\text{MeHg}^+$  и ее алкильных производных связь  $\text{Hg}-\text{C}$  относительно устойчива в биологических системах; поэтому для указанных соединений наблюдается другая картина распределения и другое биологическое действие. Вследствие своей липидной растворимости  $\text{MeHg}^+$  легко проходит гематоэнцефалический барьер и накапливается в мозге, где вызывает необратимые повреждения центральной нервной системы<sup>178</sup>. Найдено, что  $\text{MeHg}^+$  может каталитически ускорять гидратирование и гидролиз винил-эфирных связей в плазмогенах — основных составляющих фосфолипидов в структуре мембран<sup>179</sup>.

Относительная токсичность металлов для многих видов морских и эстуарных животных падает в ряду<sup>60,180</sup>:  $\text{Hg} \gg \text{Cd} > \text{Zn}$ , а соединения ртути располагаются в ряд<sup>181</sup>:  $\text{RHg}^+ > \text{ArHg}^+ > \text{Hg}^{2+}$ . Однако эти ряды условны, так как токсичность металлов зависит от их химических и физических форм, доз, путей поступления в организм и др.<sup>180, 181</sup>. Например, токсичность пропорциональна концентрации свободных  $\text{Cd}^{2+}$  в воде<sup>182</sup> и падает в присутствии факторов, понижающих их содержание в результате изменения форм или комплексообразования — повышения жесткости воды<sup>183</sup>, солености<sup>192</sup>, присутствия органических<sup>192</sup> и гуминовых<sup>86</sup> веществ. Вообще хелатирование металлов уменьшает их токсичность<sup>182</sup>, которая коррелирует с параметрами, измеряющими «жесткость» и «мягкость» металлов<sup>184</sup>. Любопытно, что  $\text{MeHg}^+$  и  $\text{Cd}^{2+}$  ингибируют регенерацию хвостовых плавников у рыб, тогда как их смесь с  $\text{Hg}^{2+}$  такого действия не оказывает<sup>185</sup>. Проведено токсикологическое сравнение природных и культурных популяций копепода к  $\text{Cd}$ ,  $\text{Hg}$  и  $\text{Cu}$ <sup>186</sup>. Особенно подробно изучалась токсикология соединений ртути, которой посвящена обширная литература (включая их биологическое действие)<sup>178, 181, 187</sup>.

С помощью электронной микроскопии получено прямое доказательство, что в устрицах  $\text{Cu}$  и  $\text{Zn}$  хранятся в виде различных химических

соединений в ограниченных мембранами пузырьках внутри амебоцитов, входящих во все мягкие ткани, и связаны с S и P соответственно. Полагают, что этот механизм хранения и детоксикации СМ в биологических системах имеет общее значение. Вместе с тем он отличается для разных металлов и организмов. Если Cu и Zn хранятся в амебоцитах и аккумулируются главным образом в жабрах и мантии, то Fe и Pb найдены в пузырьках клеток эпителия почек<sup>188</sup>, а Cd, по-видимому, концентрируется в почках и внутренностях<sup>177</sup>.

Для существования многих ферментов необходимы Zn и Cu, которые входят в состав третичных и четвертичных структур белков. Если же эти ферменты подвергаются воздействию избыточных количеств функционирующих металлов или же конкурирующих с ними СМ, типа Hg и Cd, то ферменты могут терять способность к нормальному функционированию. Это связано с возможными конформационными изменениями в них, в результате которых субстратные молекулы долго не могут «приспособиться» к центрам связывания в ферментах. С другой стороны, некоторые токсичные металлы, например Hg, могут расщеплять определенные ферменты на регуляторные и каталитические субъединицы, так что теряется их нормальная регуляция. Поэтому для обеспечения нормальной работы клеток избыток функционирующих металлов или токсичные металлы необходимо удалить из зоны биологической активности. Это сопровождается образованием металлотионеина (МТ), который может связывать СМ и тем самым превращать их в биологически неактивные<sup>189</sup>.

Металлотионеин является основным хранителем Zn и Cu в печени и почках, где он встречается в цитозоле тканей и, вероятно, участвует в контроле абсорбции металлов в слизистой оболочке кишечника. Он представляет собой белок с ММ 10 000—12 000 и содержит чрезвычайно много цистеина, составляющего ~30% всех аминокислотных остатков. Присутствие большого количества сульфгидрильных групп обуславливает высокую способность МТ к связыванию металлов — на один атом обычно приходится 2—3 остатка цистеина с содержанием металла в белке 7—10%<sup>190, 191</sup>. В организмах МТ всегда насыщен металлами, и содержит Zn примерно в половине реакционных центров связывания. Синтез МТ можно стимулировать введением Zn и Cu, а также Hg, Cd и Ag<sup>190</sup>.

На этих свойствах МТ основана одна из современных теорий детоксикации, которая заключается в том, что Hg или Cd не проявляет токсический эффект, если они не присутствуют в количествах, достаточно высоких, чтобы превысить связывающие способности МТ. Поэтому при попадании в организм Hg и Cd сначала вытесняют из МТ гораздо менее сильно связанные с ним Zn и Cu в белки с высокой ММ (металлоферменты). Так как вытесненные металлы являются природными компонентами многих из белков, они относительно нетоксичны. И только в том случае, когда содержание Hg или Cd превышает связывающие способности МТ, они переносятся в металлоферменты и проявляют уже внутриклеточные токсические свойства. Однако этот перенос зависит также и от соотношения скоростей поступления Hg или Cd и стимулированного ими синтеза МТ. Поэтому считается<sup>191</sup>, что критическим фактором выживания организма являются не концентрации Hg или Cd в тканях (которые могут быть достаточно высокими), а то, где они находятся — в МТ или металлоферментах.

Выше уже указывалось, что некоторые хищные морские рыбы содержат значительные концентрации ртути (иногда  $>2$  мг/г) без всякого вреда для себя<sup>170</sup>. Этот факт не находил удовлетворительного объяснения, пока не было обнаружено, что в этих случаях ртуть всегда аккумулируется совместно с селеном в мольном отношении 1:1 (или с избыт-

ком селена); следовательно, селен каким-то образом понижает токсичность ртути. Недавно было показано, что селенсодержащий фермент глицинредуктаза имеет форму селенистеина, и поэтому было высказано предположение, что селеновая защита против токсичности ртути объясняется ее связыванием селенсодержащими пептидами и белками, подобными МТ. Это также подтверждается тем, что порядок связывающей способности групп к  $\text{MeHg}^+$  понижается в ряду:  $\text{SeH} > \text{SH} \gg \text{Se}-\text{Se} > \text{NH}_2 > \text{S}-\text{S}$ ,  $\text{SeMe}$ ,  $\text{SMe}$  (по спектрам ПМР)<sup>192</sup>. Влияние селена на токсичность и тканевое распределение  $\text{Cd}^{2+}$  оказалось<sup>193</sup> подобным влиянию  $\text{Hg}^{2+}$ , но отлично от  $\text{MeHg}^+$ .

При разных уровнях концентрации  $\text{Zn}$  и  $\text{Cd}$  в тканях они могут конкурировать между собой в связывании белков. Так, в цитоплазме печени и почек уток  $\text{Cd}$  связан с высокомолекулярными белками до превышения связывающей способности МТ, если эти белки не насыщены  $\text{Zn}$ . При насыщении же белков  $\text{Zn}$  его избыток и  $\text{Cd}$  связываются уже МТ<sup>189</sup>. Также и в отравленных моллюсках при высоком концентрационном факторе  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cd}$  и  $\text{Cu}$  связаны с низкомолекулярными белками, тогда как при низком факторе — нет<sup>194</sup>. В водных организмах  $\text{Cd}$  может находиться и в свободном состоянии<sup>195</sup>. Степень связывания  $\text{Hg}$  низкомолекулярными белками может зависеть от их нахождения в различных органах (на примере устриц)<sup>196</sup>.

Несмотря на жизненно важную роль  $\text{SM}$  в организмах, до самого последнего времени было неизвестно их химическое поведение в метаболизме, токсикологии и биотрансформации. Естественно, что сначала стали интенсивно изучать их взаимодействие с серусодержащими аминокислотами. Выяснилось, что все имеющиеся у последних лигандные атомы — сера, азот и кислород могут связывать металлы, однако тип связи будет зависеть от природы металлов (даже если они находятся в одной подгруппе). В водном растворе образующиеся соединения и комплексы очень лабильны, и взаимодействие данного иона металла с лигандными атомами будет варьировать в зависимости от рН. Поэтому в кристаллическом и растворенном состояниях связывание металлы может осуществляться разными лигандными атомами. То же можно сказать и о комплексах с гомологичными аминокислотами вследствие различия в их кристаллических упаковках, а также в конформационных и конфигурационных устойчивостях.

Это наглядно можно показать при изучении взаимодействия  $\text{M}^{2+}$  с  $\text{S}$ -метилцистеином (мцист) и метионином (мет). Если в кислом растворе  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$  не реагируют, а  $\text{Hg}^{2+}$  образует комплексы состава 1:2 со связью  $\text{Hg}-\text{S}$ , то в щелочном растворе  $\text{M}^{2+}$  образуют хелаты 1:2 со связями  $\text{M}-\text{N}$ ,  $\text{O}$ , а ртуть с мцист —  $\text{Hg}-\text{S}$ ,  $\text{N}$  (по спектрам ПМР). Следовательно, в случае ртутных комплексов в щелочном растворе прочность отдельных связей имеет меньшее значение, чем большая устойчивость 5-членного  $\text{Hg}-\text{N}$ ,  $\text{O}$ -кольца по сравнению с 6-членным  $\text{Hg}-\text{S}$ ,  $\text{N}$ -кольцом<sup>197</sup>. В кристаллическом же состоянии в комплексах 1:2  $\text{Zn}$  и  $\text{Cd}$  связаны с атомами  $\text{N}$  и  $\text{O}$ <sup>198-200</sup>, а  $\text{Hg}$  в комплексах с цист и мет связана с  $\text{S}$ <sup>201</sup> и  $\text{S}$  и  $\text{O}$ <sup>202</sup> соответственно. Однако  $\text{Cd}$  с пеницилламином (пен) образует хелаты 1:1 со связями  $\text{Cd}-\text{S}$ ,  $\text{N}$ ,  $\text{O}$ <sup>203</sup> и  $\text{Cd}-\text{S}$ ,  $\text{O}$ <sup>202</sup>, тогда как ртуть — только  $\text{Hg}-\text{S}$ <sup>202</sup> (данные рентгеноструктурного анализа). В комплексах  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$  с гистидином (состава 1:2) металлы связаны с  $\text{N}$  (аминным и имидазольным) и  $\text{O}$ <sup>204</sup>. На основании измерения значений  $K$  показано, что комплексообразующая способность  $\text{M}^{2+}$  с пятью октадентатными лигандами, содержащими атомы серы и азота, уменьшается в ряду:  $\text{Hg} > \text{Zn} > \text{Cd} > \text{Mg} > \text{Ca}$ <sup>205</sup>.

Изменение центров связывания в зависимости от pH в связи с конкурирующими реакциями особенно подробно изучено на комплексах  $\text{MeHg}^+$  состава 1 : 1. С простыми аминокислотами типа глицина при низких pH она связана с карбоксильной группой, а при высоких pH — с аминогруппой<sup>23</sup>. С серусодержащими аминокислотами, например мет, при pH 2 ион  $\text{MeHg}^+$  связывает тиоэфирную группу, с повышением pH он начинает как бы «плыть» вдоль молекулы мет, и, вероятно, может образовывать комплексы с карбоксильной группой (существование которой, однако, не удалось доказать), а при pH 8—9 уже образует комплексы с аминогруппой. При дальнейшем повышении pH комплекс начинает диссоциировать и при pH 13,5 полностью распадается<sup>206</sup>. Подобным образом рассмотрено связывание цист и пен<sup>23</sup>. Определены  $K$  для подобных комплексов. В целом величина условной устойчивости комплексов метилртути с различными лигандами в водном растворе зависит от pH и падает в ряду (при pH 7—9): сульфгидрильный > аминный >  $\text{OH}^-$  > карбоксильный > тиоэфирный лиганд<sup>206</sup>. Более подробно связывание  $\text{MeHg}^+$  биологически важными соединениями рассмотрено в<sup>23</sup>.

Показано<sup>207</sup>, что  $\text{MeHg}^+$  и  $\text{PhHg}^+$  образуют с SNO- и SSO-координирующими лигандами (пен, цист, 2,3-димеркаптопропанол-1) комплексы 1 : 1, а при их избытке — 2 : 1, со связями  $\text{Hg—S}$ ,  $\text{Hg—S}$ , N и  $\text{Hg—S}$ , S соответственно, тогда как с SO- и NO-лигандами (N-ацетилцистеин и глицин) — только состава 1 : 1 со связями  $\text{Hg—S}$  и  $\text{Hg—N}$  соответственно. Значения  $K$  для этих комплексов уменьшаются в рядах:  $\text{MeHgS} > \text{PhHgN} \geq \text{PhHgS} > \text{MeHgN} \gg \text{PhHgO}$ ,  $\text{MeHgO}$  и  $\text{S} > \text{N} > \text{O}$  (по данным спектров ИК и ПМР и потенциометрического титрования). Последним методом показано образование с простыми аминокислотами комплексов  $\text{MeHgL}_2$ <sup>31</sup>, однако хелатирование в них остается под вопросом. Соединения  $\text{PhHg}^+$  с цист и пен состава 1 : 1 не очень устойчивы и самопроизвольно симметризируются<sup>208</sup>. Наконец, рентгеноструктурный анализ показал, что в комплексах  $\text{MeHg} \cdot \text{пен}$  и  $(\text{MeHg})_2 \cdot \text{пен}$  есть связи  $\text{Hg—S}$  и  $\text{Hg—S}$ , N<sup>209</sup>, в комплексе  $\text{MeHg} \cdot \text{цист}$  — связь  $\text{Hg—S}$ <sup>210</sup>, а в  $\text{MeHg} \cdot \text{мет}$  — связь  $\text{Hg—N}$ <sup>211</sup>, причем в последних двух комплексах ртуть также слабо координирует с кислородом.

Так же как и в аминокислотах, центры связывания металлов в пептидах зависят от pH. Так,  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$  в комплексах с лейцилглицином состава 1 : 1 при pH < 5 связываются с карбоксильной группой глицинового остатка с образованием линейных структур, тогда как при pH > 5 — с амино- и карбонильной группами лейцина (по спектрам ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ )<sup>212</sup>. В этих же условиях ди-, три- и пентапептиды образуют комплексы  $[\text{Zn}_2\text{L}_2]^{2+}$ , для которых определены значения  $K$  потенциометрическим титрованием<sup>213</sup>. В кристаллических же соединениях с пептидами Cd и Zn связываются с N (аминным) и O (карбоксильным и пептидным) с образованием, как правило, хелатов<sup>199, 204</sup>. В комплексах  $\text{MeHg}^+$  с глутатионом состава 2 : 1 при pH < 4 оба катиона связаны с сульфгидрильными группами, при pH 4—8 один из них сдвигается к аминогруппе и при pH > 10 диссоциирует до  $\text{MeHgOH}$ <sup>23</sup>.

Однако ионы металлов реагируют с белками отлично от аминокислот и пептидов, поскольку в белках группы  $\alpha\text{-NH}_2$  и  $\alpha\text{-COOH}$  длинных полипептидных цепей разделены ковалентными связями ряда остатков, расположенных между ними. На это взаимодействие также влияет конформация пептидной цепи, которая может блокировать потенциальное место присоединения, тогда как удаленная боковая цепь может оказаться в нужном месте для образования хелатного кольца. Примером последнего случая являются металлоферменты и -протенины, в которых сильное взаимодействие между металлом и белком играет решающую и специфиче-

скую биологическую роль<sup>204, 214</sup>. В зависимости от типа белка один и тот же ион металла осуществляет различные функции, являющиеся следствием ограничений, накладываемых белковым окружением. Поэтому биологическая специфичность функции металла имеет, вероятно, стереохимическую природу<sup>161, 204</sup>. Материал по комплексам СМ с белками в кристаллическом и растворенном состояниях с указанием связанного аминокислотного остатка приведен в<sup>215</sup>.

При абсорбции, переносе и хранении в биологических тканях и жидкостях металлы существенно меняют свою форму. При физиологическом значении рН они обычно связаны с пептидами, белками и другими лигандами, а в кислой области пищевого тракта могут присутствовать их незакомплексованные формы<sup>190</sup>. Реакционными центрами в белках и ферментах для связывания всех форм ртути<sup>187</sup> и, вероятно, кадмия<sup>216</sup> являются почти исключительно сульфгидрильные группы.

Считается, что вся  $\text{MeHg}^+$ , содержащаяся в тканях, связана с цистеинсодержащими пептидами и белками, имеющими сульфгидрильные группы. Однако несмотря на высокую термодинамическую стабильность этих соединений, они легко обмениваются с другими сульфгидрильными группами в результате бимолекулярного нуклеофильного замещения по уравнению  $\text{MeHgSR} + \text{R}'\text{S}^- \rightleftharpoons \text{MeHgSR}' + \text{RS}^-$ . Полагают, что при этом быстром обмене, идущем при физиологическом значении рН, идет перераспределение  $\text{MeHg}^+$  среди этих групп, что сильно затрудняет идентификацию первоначально присутствующих соединений. Напротив, в желудке при рН 1,5—2,5 и высокой концентрации  $\text{Cl}^-$  обмен протекает уже по реакции  $\text{MeHgSR} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{MeHg}^+ + \text{RSH}$ , и основная часть метилртути будет присутствовать в форме растворимого в жирах  $\text{MeHgCl}$ <sup>178, 217</sup>.

Ионы металлов необходимы также для биологического функционирования нуклеиновых кислот и играют важную роль во многих метаболических процессах с участием нуклеотидов в виде мономеров. Однако соединения  $\text{Hg}^{2+}$  могут денатурировать нативные ДНК, иногда обратно, а  $\text{MeHg}^+$  вызывает хромосомные повреждения и поэтому является мутагеном<sup>181</sup>. Кроме того, меркурированные нуклеотиды уменьшают в ядрах синтез РНК на 30—40%<sup>318</sup>. В связи с этим взаимодействие  $\text{Hg}^{2+}$  и особенно  $\text{MeHg}^+$  с компонентами нуклеиновых кислот изучено достаточно подробно, тогда как по другим металлам есть только разрозненные данные. В общем случае ионы металлов могут связываться с различными реакционными центрами пуриновых и пиримидиновых оснований нуклеотидов и нуклеозидов с образованием как моно-, так и полиядерных комплексов и соединений в зависимости от основания, рН, металла и концентрации. Так, в твердых комплексах  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  с АТФ металлы связаны с N(7) аденина и с фосфатом<sup>219</sup>, а  $\text{Cd}^{2+}$  — с уридином ( $\text{C}=\text{O}(4)$ ) и рибозой, тогда как с тиминном — только деоксирибозной группой (по ИК спектрам)<sup>220</sup>. Стереоселективность в связывании металлов составными частями нуклеиновых кислот приведена в<sup>221</sup>.

Обычно  $\text{Hg}^{2+}$  и  $\text{MeHg}^+$  связаны с N(1) в пуриновых и N(3) в пиримидиновых нуклеозидах. Из оснований  $\text{MeHg}^+$  образует наиболее прочные связи с урацилом и тиминном. Полагают<sup>181, 222</sup>, что при денатурации нативных ДНК действием  $\text{Hg}^{2+}$  и  $\text{MeHg}^+$  реакция сначала идет по депротонированному N(3) тимидина, а затем по N(1) гуанозина (по спектрам КР). Возможно, что  $\text{MeHg}^+$  дополнительно может быть связана с рибозой и очень слабо с фосфатом<sup>181</sup>.

О действии СМ на водную флору известно сравнительно мало. Максимальные концентрации отдельных СМ ( $\text{Hg}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{As}$  и др.), безвредные для водной фауны, не токсичны и для пресноводного фитопланктона, однако их смесь очень токсична и, например, ингибирует ~70% пер-



вичной продуктивности. Кадмий может проявлять как синергический (с  $\text{Cu}$  и  $\text{Zn}$ ), так и антагонистический (с  $\text{Se}$ ) эффекты<sup>223</sup>. При концентрации кадмия  $2 \text{ мкг/л}$  скорость роста диатомовых водорослей уменьшается на порядок<sup>224</sup>, а при  $5\text{--}10 \text{ мкг/л}$  ингибируется микробиологическая колонизация листового материала и его разложение<sup>225</sup>. Однако большая часть  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  связывается *in situ* только определенными видами фитопланктона из 99 исследованных, которые составляют только незначительную часть их биомассы<sup>226</sup>. Действие СМ на ламинарии описано в<sup>227</sup>.

Проведенный в течение 72 суток в огороженном полимерной пленкой водоеме емкостью  $1300 \text{ м}^3$  эксперимент<sup>228</sup> показал, что при концентрации ртути  $5 \text{ мкг/л}$  продуктивность фитопланктона уменьшалась через 12 суток, зоопланктон не смогли обнаружить после 34 суток, а рост лососевых замедлился. При этом концентрация растворенной ртути составляла менее 50% от ее общего содержания, которое уменьшалось на 3% в сутки. В конце эксперимента >90% ртути было найдено в донных осадках<sup>228</sup>.

## VII. БИОПРЕВРАЩЕНИЯ ФОРМ

Из рассматриваемых металлов только ртуть может существовать в природе в разных степенях окисления и образовывать устойчивые ртуть-органические соединения. Поэтому биопревращения форм, особенно реакции метилирования и деметилирования, изучены в основном на ее производных. В биологических системах метилирующими агентами являются три кофермента — S-аденозилметионин, N<sup>5</sup>-метилтетрагидрофолаты ( $\text{Me}\text{--}\text{N}^5$ ) и производные витамина B<sub>12</sub> — метилкоррииноиды. Все они переносят метильную группу в виде катиона  $\text{Me}^+$ , однако только метилкоррииноиды могут ее генерировать также и в виде аниона  $\text{Me}^-$  и радикала  $\text{Me}^\cdot$  и обладают тем самым способностью метилировать соли  $\text{Hg}^{2+}$  и  $\text{Hg}^0$  соответственно. Относящийся к классу метилкоррииноидов метилкобаламин  $\text{Me}\text{--}\text{B}_{12}$  содержится в микроорганизмах и теплокровных и образует  $\text{MeHg}^+$  и  $\text{Me}_2\text{Hg}$  ферментативным и неферментативным путями, относительные доли которых зависят от концентрации ртути.

Полагают, что механизм неферментативного метилирования  $\text{Hg}(\text{OAc})_2$  метилкобаламином в водном растворе заключается в гетеролитическом разрыве связи  $\text{Co}\text{--}\text{Me}$  без изменения валентности  $\text{Co}^{3+}$  и в переносе  $\text{Me}^-$  к ртути с образованием в качестве конечных продуктов  $\text{MeHg}^+$  и аквакобаламина. Будучи хорошим электрофилом,  $\text{Hg}^{2+}$  также координируется с основанием  $\text{Me}\text{--}\text{B}_{12}$  5,6-диметилбензимидазолом (ДМБИ) с образованием смеси комплексов с  $\text{Me}\text{--}\text{B}_{12}$  как без разрыва, так и с разрывом связи  $\text{Co}\text{--}\text{ДМБИ}$ . При этом первый комплекс реагирует с  $\text{Hg}^{2+}$  по крайней мере в 1000 раз быстрее второго за счет большей электронной плотности на связи  $\text{Co}\text{--}\text{C}$  в результате координации с ДМБИ.  $\text{Me}_2\text{Hg}$  образуется таким же образом, но только из  $\text{MeHg}^+$ , и с меньшей в 6000 раз скоростью<sup>229</sup>.

Вместе с тем, по данным<sup>230</sup>, индуцированное  $\text{Hg}^{2+}$  деметилирование  $\text{Me}\text{--}\text{B}_{12}$  в хлоридном и ацетатном растворах протекает в одну стадию без разрыва связи  $\text{Co}\text{--}\text{ДМБИ}$ , тогда как в водном растворе  $\text{Hg}^{2+}$  обратимо разрывает эту связь в результате комплексообразования с ДМБИ по реакции  $\text{Me}\text{--}\text{B}_{12} + \text{Hg}^{2+} \rightleftharpoons \text{Me}\text{--}\text{B}_{12}\text{--}\text{Hg}^{2+}$ . В последнем случае кинетика метилирования сложная и зависит от концентрации  $\text{Hg}^{2+}$ .

Скорость реакции сильно зависит от степени диссоциации солей ртути, и при синтезе  $\text{MeHg}^+$  понижается в ряду<sup>231</sup>:  $\text{OAc}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^-$  (константы скорости реакции для ацетата и цианида ртути равны соответственно  $260 \cdot 10^{-4}$  и  $< 0,01 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ )<sup>229</sup>; в случае  $\text{Me}_2\text{Hg}$  соответствующий

ряд имеет вид<sup>187, 229</sup>:  $\text{Cl}^- \rightarrow \text{OH}^-$ . Фосфаты и тиолы ингибируют эту реакцию. Неферментативное электрофильное метилирование ртути встречается в аэробных организмах, в которых метилкоррииноиды участвуют в качестве промежуточных продуктов в метаболизме.

Механизм радикального метилирования ртути  $\text{Me}-\text{B}_{12}$  не исследован, однако для других металлов и металлоидов, например для  $\text{Cr}^{2+}$ , показано, что он заключается в восстановительном гомолитическом расщеплении этими элементами связи  $\text{Co}-\text{C}$  метилкобаламина с образованием  $\text{Co}^{2+}$  — кобаламина и соответствующего метильного производного. Реакция протекает только в присутствии кислорода, необходимого для генерирования радикалов<sup>229</sup>.

Предположено, что механизм метилирования элементов  $\text{Me}-\text{B}_{12}$  будет зависеть от их стандартного потенциала восстановления  $E^0$ . При  $E^0 > 0,8 \text{ В}$  он будет электрофильным для наиболее окисленных членов пар, например  $\text{Pb}^{4+}/\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}/\text{Pd}^0$  и  $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}^0$ , а при  $E^0 < 0,154 \text{ В}$  — радикальным для наименее окисленных членов пар, например  $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$  и  $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$ . При  $0,154 \text{ В} < E^0 < 0,8 \text{ В}$  располагаются элементы, оба члена пар которых будут метилироваться. Важно отметить, что для некоторых элементов, например (Se), механизм метилирования может меняться в зависимости от pH<sup>229</sup>.

Метилкоррииноиды участвуют также и в ферментативном синтезе  $\text{MeHg}^+$  в присутствии найденного в ряде аэробных и анаэробных микроорганизмах, а также печени млекопитающих фермента метионинсинтетазы, который медленно катализирует реакцию. Полагают, что механизм заключается в переносе  $\text{Me}^-$  от кофермента  $\text{Me}-\text{B}_{12}$  к ферменту в присутствии каталитических количеств S-аденозилметионина; при этом комплекс фермент — кофермент реметилюруется действием  $\text{Me}^+$  с помощью  $\text{Me}-\text{N}^5$ . Этот комплекс нуклеофильно метилирует  $\text{Hg}^{2+}$  с образованием  $\text{MeHg}^+$  и комплекса аквакобаламин — фермент, который, однако, можно вновь превратить в исходный комплекс действием флавинадениндинуклеотида (ФАДН<sub>2</sub>), восстанавливающего  $\text{Co}^{3+}$  до  $\text{Co}^+$ , с последующим его метилированием  $\text{Me}-\text{N}^5$ . С цистеином  $\text{MeHg}^+$  образует метилмеркурцистеин, который с избытком  $\text{Me}^+$  может давать  $\text{MeHgSMe}$ <sup>187</sup>.

Впервые микробиологическое метилирование  $\text{Hg}^{2+}$  было открыто в озерных осадках *in vitro*<sup>232</sup>, затем его нашли в морских<sup>233</sup> и речных осадках<sup>234</sup> *in vivo*. С производными  $\text{PhHg}^+$  оно идет еще легче, и вероятно любая форма ртути, по крайней мере частично, превращается в  $\text{MeHg}^+$  в водной среде. Биометилирование с помощью бактерий и плесени может протекать в аэробных и анаэробных условиях<sup>233, 235, 236</sup>; при этом в первом случае основным продуктом реакции является  $\text{MeHg}^+$ , а во втором (в отсутствие  $\text{S}^{2-}$ ) —  $\text{Me}_2\text{Hg}$ <sup>235</sup>, и метилирование происходит легче<sup>233</sup>. Скорость реакции пропорциональна метаболической активности микроорганизмов, общей концентрации  $\text{Hg}^{2+}$  и их доступности, температуре<sup>96, 234–236</sup>. Метилированию способствует присутствие органических веществ<sup>96, 233, 234</sup>; оно зависит от солености и лучше всего протекает при концентрации  $\text{Cl}^- \sim 200 \text{ мг/л}$ <sup>96</sup>. Оптимальное значение pH для синтеза  $\text{MeHg}^+$  равно 4,5<sup>237</sup>. При pH 7 наблюдаются наибольшие скорости метилирования<sup>96</sup> и основным продуктом является  $\text{MeHg}^+$ , а  $\text{Me}_2\text{Hg}$  образуется в небольшом количестве<sup>236</sup>. Ранние работы по метилированию приведены в<sup>235, 238</sup>.

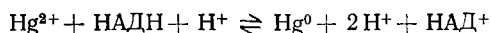
Следует отметить, что биометилирование ртути не наблюдалось в растениях и почвах<sup>235</sup>; в последних  $\text{MeHg}^+$  может образовываться абиологическим путем. Метилирующий фактор экстрагируется щелочью, однако разрушается радиацией. Полагают, что он представляет собой

фульвовые, а не гуминовые кислоты, так как растворы последних не метилируют ртуть<sup>239</sup>.

Идущее в природных условиях биометилирование всегда сопровождается биодеметилированием до минеральной ртути с образованием равновесной концентрации  $\text{MeHg}^+$  (имеется в виду отношение  $\text{MeHg}^+/\text{общая ртуть}$ ). Это предположено для речных<sup>240</sup> и морских<sup>241</sup> осадков *in vitro*. Вероятно, биodeградирование протекает легче в аэробных условиях по сравнению с анаэробными<sup>233</sup>, хотя в<sup>240</sup> найдены примерно равные скорости.

С помощью меченой ртути найдено, что в речных осадках *in vitro* минерализация  $\text{MeHg}^+$  и метилирование  $\text{Hg}^{2+}$  зависят от типа осадка и максимальны при соответственно минимальном и максимальном содержании в них органических веществ. Уровни равновесных концентраций  $\text{MeHg}^+$  оказались равными 0,2 и 12%, а время их достижения оценено в 3 и 6 месяцев соответственно<sup>67</sup>.

Многие органические производные ртути разлагаются бактериями до  $\text{Hg}^0$ <sup>187, 238</sup>. Ее можно также получить и при восстановлении  $\text{Hg}^{2+}$  присутствующим в ряде бактерий ферментом, которому для катализа в качестве кофермента необходим восстановленный никотинамидадениндинуклеотид (НАДН)<sup>237</sup>:



Аэробные микроорганизмы переводят в раствор  $\text{Hg}^{2+}$  из  $\text{HgS}$  в результате окисления сульфидного иона до сульфатного.

Бактерии и их метаболиты играют важную роль в переносе  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$  из морской воды в донные осадки. Вследствие большого количества производимого бактериями  $\text{H}_2\text{S}$  считают, что металлы осаждаются в виде  $\text{MS}$  или соосаждаются с  $\text{FeS}$ , так как с бактериальными клетками связано ~20% осажженного  $\text{Zn}^{2+}$  и лишь незначительная часть  $\text{Cd}^{2+}$ <sup>242</sup>.

Исследований по биопревращению соединений ртути в живых водных организмах проведено очень мало. Так, при введении различными способами в радужную форель  $\text{HgCl}_2$  не метилируется<sup>243</sup>, тогда как поглощенная форелью  $\text{MeHgCl}$  частично расщепляется<sup>176</sup> (опыты *in vivo*). Однако эти выводы могут быть не совсем корректными из-за неадекватных условий эксперимента. Вообще имеются противоречивые данные об отношении  $\text{MeHg}^+$  к общей ртути в рыбах<sup>244</sup>.

\* \*  
\*

Из приведенного выше материала следует, что проникновение химических и физико-химических идей и методов для выяснения роли химических форм ртути, кадмия и цинка в природных водных средах пока явно недостаточно. Однако учитывая возрастающее влияние химических веществ антропогенного происхождения на экологическое равновесие, можно надеяться на более активное участие химиков разных специальностей в развитии этой проблемы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. К. К. Bertine, E. D. Goldberg, Science, 173, 233 (1971).
2. Minamata Disease: Methylmercury Poisoning in Minamata and Niagata, Japan, ed. T. Tsubaki, K. Irukayama, Elsevier, N. Y., 1977.
3. А. К. Прокофьев, I съезд советских океанологов, Тезисы докл., вып. 2, «Наука», М., 1977, стр. 203.
4. А. К. Прокофьев, Труды I Советско-американского симпозиума «Защита морской среды от загрязнения», ред. А. И. Симонов, А. К. Прокофьев, Гидрометеониздат, Л., 1979, стр. 38.

5. F. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Comprehensive Inorganic Chemistry*, Intersci., N. Y., 1972, part 18.
6. Б. В. Некрасов, Основы общей химии, т. 2, «Химия», М., 1973, стр. 183.
7. I. Sanemasa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **48**, 1795 (1975).
8. J. N. Spencer, A. F. Voigt, *J. Phys. Chem.*, **72**, 464 (1968).
9. L. G. Hepler, G. Olojsson, *Chem. Rev.*, **75**, 585 (1975).
10. M. Sandström, I. Persson, S. Åhrland, *Acta Chem. Scand.*, **A32**, 607 (1978).
11. S. Åhrland, L. Kullberg, R. Portanova, Там же, **A32**, 251 (1978).
12. M. Sandström, Там же, **A31**, 141 (1977).
13. M. Sandström, G. Johansson, Там же, **A31**, 132 (1977).
14. P. Beneš, K. Kopicka, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **38**, 2043 (1976).
15. P. R. Jones, P. J. Desio, *Chem. Rev.*, **78**, 491 (1978).
16. N. L. Wolfe, R. G. Zepp, J. A. Gordon, G. L. Baughman, *Chemosphere*, **2**, 147 (1973).
17. R. G. Zepp, N. L. Wolfe, J. A. Gordon, Там же, **2**, 93 (1973).
18. S. R. Wasik, R. L. Brown, J. I. Minor, Jr., *J. Envir. Sci. Health*, **A11**, 99 (1976).
19. L. G. Makarova, in: *Organometallic Reactions*, v. 2, ed. E. I. Becker, M. Tsutsui, Wiley Intersci., N. Y., 1971, p. 335.
20. R. J. Cross, C. M. Jenkins, *Envir. Poll.*, **8**, 179 (1975).
21. G. Schwarzenbach, M. Schellenberg, *Helv. Chim. Acta*, **48**, 25 (1965).
22. M. Jawaid, F. Ingman, D. H. Liem, T. Wallin, *Acta Chem. Scand.*, **A32**, 7 (1978).
23. D. L. Rabenstein, *Acc. Chem. Res.*, **11**, 100 (1978).
24. D. L. Rabenstein, C. A. Evans, M. C. Tourangeau, M. T. Fairhurst, *Anal. Chem.*, **47**, 338 (1975).
25. Е. В. Брюхова, Н. С. Эрдынеев, А. К. Прокофьев, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1973, 1895.
26. L. R. Gardner, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **38**, 1297 (1974).
27. G. B. Deacon, *Nature*, **275**, 344 (1968).
28. T. H. Wirth, N. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 4314, 4325 (1964).
29. F. J. C. Rossotti, R. J. Whewell, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1977, 1223, 1229.
30. T. Yamane, N. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 2123 (1960).
31. M. Jawaid, F. Ingman, D. H. Liem, *Acta Chem. Scand.*, **A32**, 333 (1978).
32. K. Hayashi, S. Kawai, T. Ohno, Y. Maki, *Chem. Commun.*, 1977, 158.
33. H. Akagi, E. Takabatake, *Chemosphere*, **2**, 131 (1973).
34. R. E. DeSimone, *Chem. Commun.*, 1972, 780.
35. F. E. Brinckman, G. E. Parriss, W. R. Blair, K. L. Jewett, W. P. Iverson, J. M. Bellama, *Envir. Health Persp.*, **19**, 11 (1977).
36. T. H. Wirth, N. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 4318, 4322 (1964).
37. О. А. Алекин, Основы гидрохимии, Гидрометеиздат, Л., 1970.
38. C. S. Wong, W. J. Cretney, J. Pinze, P. Christensen, P. G. Berrang, *NBS Special Publication* 464 (1977).
39. K. W. Bruland, G. A. Knauer, J. H. Martin, *Nature*, **271**, 741 (1978).
40. H. V. Weiss, M. M. Herron, C. C. Langway, Jr., Там же, **274**, 352 (1978).
41. H. Appelquist, K. O. Jensen, T. Sevel, C. Hammer, Там же, **273**, 657 (1978).
42. T. L. Theis, J. D. Westrick, C. L. Hsu, J. J. Marley, *J. Wat. Poll. Contr. Fed.*, **50**, 1457 (1978).
43. A. W. Andren, R. C. Harriss, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **39**, 1253 (1975).
44. W. F. Fitzgerald, W. B. Lyons, *Nature*, **242**, 452 (1973).
45. D. Gardner, *Wat. Res.*, **12**, 573 (1978).
46. Г. Л. Уиндом, см. <sup>4</sup>, стр. 91.
47. K. J. R. Rosman, J. R. De Laeter, *Nature*, **261**, 685 (1976).
48. E. A. Boyle, F. Sclater, J. M. Edmond, Там же, **263**, 42 (1976).
49. D. Gardner, *Mar. Poll. Bull.*, **6**, 43 (1975).
50. C. W. Baker, *Nature*, **270**, 230 (1977).
51. W. F. Fitzgerald, W. B. Lyons, *Limnol. Oceanogr.*, **20**, 468 (1975).
52. T. M. Leatherland, J. D. Burton, F. Culkin, M. J. McCartney, R. J. Morris, *Deep-Sea Res.*, **20**, 679 (1973).
53. J. C. Duinker, C. J. M. Kramer, *Mar. Chem.*, **5**, 207 (1977).
54. P. A. Yeats, J. M. Bewers, A. Walton, *Mar. Poll. Bull.*, **9**, 264 (1978).
55. A. Eaton, *Mar. Chem.*, **4**, 141 (1976).
56. M. L. Bender, C. Gagner, *J. Mar. Res.*, **34**, 327 (1976).
57. W. G. Percy, E. E. Krygier, N. H. Cutshall, *Limnol. Oceanogr.*, **22**, 846 (1977).
58. P. S. Liss, in: *Chemical Oceanography*, v. 2, ed. J. P. Riley, G. Skirrow, Acad. Press, N. Y., 1975, p. 193.
59. S. J. Eisenreich, A. W. Elzerman, D. E. Armstrong, *Envir. Sci. Techn.*, **12**, 413 (1978).
60. G. W. Bryan, in: *Marine Pollution*, ed. R. Johnston, Acad. Press, N. Y., 1976, p. 185.
61. J. M. Bewers, P. A. Yeats, *Nature*, **268**, 595 (1977).
62. J. D. Burton, in: *Estuarine Chemistry*, ed. J. D. Burton, P. S. Liss, Acad. Press, N. Y., 1976, p. 1.
63. T. R. S. Wilson, см. <sup>58</sup>, т. 1, p. 365.

64. G. E. Batley, T. M. Florence, *Mar. Chem.*, **4**, 347 (1976).
65. T. M. Florence, G. E. Batley, *Talanta*, **24**, 151 (1977).
66. H. Bilinski, R. Huston, W. Stumm, *Anal. Chim. Acta*, **84**, 157 (1976).
67. A. Kudo, H. Akagi, D. C. Mortimer, D. R. Miller, *Nature*, **270**, 419 (1977).
68. C. Steelink, *J. Chem. Educ.*, **54**, 599 (1977).
69. W. Stumm, P. A. Brauner, см. <sup>58</sup>, p. 173.
70. J. H. Reuter E. M. Perdue, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **41**, 325 (1977).
71. J. Marchelidon, M. Fontaine, R. Taxit, *Mar. Poll. Bull.*, **9**, 17 (1978).
72. P. J. le B. Williams, см. <sup>58</sup>, v. 2, p. 301.
73. L. S. Sheldon, R. A. Hites, *Envir. Sci. Tech.*, **12**, 1188 (1978).
74. K. S. Jackson, I. R. Jonasson, G. B. Skippen, *Earth-Science Rev.*, **14**, 97 (1978).
75. M. A. Wilson, A. J. Jones, B. Williamson, *Nature*, **276**, 487 (1978).
76. E. T. Gjessing, Physical and Chemical Characteristic of Aquatic Humus, *Ann. Arbor Sci. Publ.*, Ann Arbor, 1976.
77. D. H. Stuermer, G. R. Harvey, *Mar. Chem.*, **6**, 55 (1978).
78. J. J. Alberts, J. E. Schindler, R. W. Miller, *Science*, **184**, 895 (1974).
79. B. Brady, G. K. Pagenkopf, *Canad. J. Chem.*, **56**, 2331 (1978).
80. E. M. Perdue, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **42**, 1351 (1978).
81. N. Senesi, S. M. Griffith, M. Schnitzer, M. G. Townsend, Там же, **41**, 969 (1977).
82. R. D. Guy, C. L. Chakabarty, *Canad. J. Chem.*, **54**, 2600 (1976).
83. Y. K. Chau, R. Gächter, K. Lum-Shue Chan, *J. Fish. Res. Board Can.*, **31**, 1515 (1974).
84. P. G. C. Cambell, M. Bisson, R. Gagne, A. Tessier, *Anal. Chem.*, **49**, 2358 (1977).
85. P. Beneš, E. T. Gjessing, E. Steinnes, *Wat. Res.*, **10**, 711 (1976).
86. J. P. Giesy, Jr., G. J. Levesee, D. R. Williams, *Wat. Res.*, **11**, 1013 (1977).
87. S. Ramamoorthy, D. J. Kushner, *J. Fish. Res. Board Can.*, **32**, 1755 (1975).
88. T. M. Florence, *Wat. Res.*, **11**, 681 (1977).
89. J. Buffle, F.-L. Greter, W. Haerdi, *Anal. Chem.*, **49**, 216 (1977).
90. G. E. Millward, J. D. Burton, *Mar. Sci. Commun.*, **1**, 15 (1975).
91. T. A. O'Shea, K. H. Mancy, *Wat. Res.*, **12**, 703 (1978).
92. R. F. C. Mantoura, A. Dickson, J. P. Riley, *Estuar. Coast. Mar. Sci.*, **6**, 687 (1978).
93. J. O. Leckie, R. O. James, in: *Aqueous Environmental Chemistry of Metals*, ed. A. J. Rubin, *Ann Arbor Sci. Publ.*, Ann Arbor, 1975, p. 1.
94. R. G. Zepp, G. L. Boughman, N. Lee Wolfe, D. M. Cline, *Envir. Letters*, **6**, 117 (1974).
95. A. A. Безбородов, B. A. Жоров, Л. Н. Комиссарова, *ДАН СССР*, **229**, 618 (1976).
96. E.-B. Shin, P. A. Krenkel, *J. Wat. Poll. Contr. Fed.*, **48**, 473 (1976).
97. A. A. Безбородов, B. A. Жоров, *Океанология*, **17**, 618 (1977).
98. D. T. Long, E. E. Angino, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **41**, 1183 (1977).
99. J. Vuceta, J. J. Morgan, *Envir. Sci. Techn.*, **12**, 1302 (1978).
100. D. Lal, *Science*, **198**, 997 (1977).
101. J. K. B. Bishop, J. M. Edmond, D. R. Ketten, M. P. Bacon, W. B. Silker, *Deep-Sea Res.*, **24**, 511 (1977).
102. J. K. B. Bishop, D. R. Ketten, J. M. Edmond, Там же, **25**, 1121 (1978).
103. П. Е. Бускай, К. Р. Олсен, Г. Матве, см. <sup>4</sup>, стр. 75.
104. J. Jedwab, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **43**, 101 (1979).
105. W. R. Hizzbrunner, P. J. Wangersky, *Mer. Chem.*, **4**, 43 (1976).
106. E. T. Baker, R. A. Feely, *Science*, **200**, 533 (1978).
107. D. W. Spencer, P. G. Brewer, A. Fleer, S. Honjo, S. Krishnaswami, Y. Nozaki, *J. Mar. Res.*, **36**, 493 (1978).
108. G. T. Wallace, Jr., R. A. Duce, *Mar. Chem.*, **3**, 157 (1975).
109. G. T. Wallace, Jr., R. A. Duce, *Deep-Sea Res.*, **25**, 827 (1978).
110. R. Chester, J. H. Stoner, *Nature*, **255**, 50 (1975).
111. H. P. Weigel, *Mar. Biol.*, **44**, 217 (1977).
112. S. W. Fowler, *Nature*, **269**, 5 (1977).
113. K. Kremling, H. Petersen, *Mar. Chem.*, **51**, 155 (1978).
114. G. T. Wallace, Jr., G. L. Hoffman, R. A. Duce, Там же, **5**, 143 (1977).
115. R. J. Siezen, T. H. Mague, Там же, **6**, 215 (1978).
116. C. Copin-Montegut, G. Copin-Montegut, *Deep-Sea Res.*, **25**, 911 (1978).
117. K. K. Turekian, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **41**, 1139 (1977).
118. К. Тюрекян, см. <sup>4</sup>, стр. 38.
119. J. R. Montgomery, R. J. Santiago, *Estuar. Coast. Mar. Sci.*, **6**, 111 (1978).
120. Б. Д. Пресли, Д. Г. Треффу, см. <sup>4</sup>, стр. 55.
121. H. Nelson, B. R. Larsen, E. A. Jenne, D. H. Sorg, *Science*, **198**, 820 (1977).
122. A. Kudo, D. R. Miller, D. R. Townsend, *Prog. Wat. Techn.*, **9**, 923 (1978).
123. D. Cossa, S. A. Poulet, *J. Fish. Res. Board Can.*, **35**, 338 (1978).
124. E. R. Sholkovitz, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **40**, 831 (1976).
125. D. Grieve, K. Fletcher, *Estuar. Coast. Mar. Sci.*, **5**, 415 (1977).
126. J. M. Bewers, P. A. Yeats, Там же, **7**, 147 (1978).
127. N. Rohatgi, K. Y. Chen, *J. Wat. Poll. Contr. Fed.*, **47**, 2298 (1975).
128. J. A. Davis, J. O. Leckie, *Envir. Sci. Techn.*, **12**, 1309 (1978).

129. T. L. Theis, J. L. Wirth, Там же, 11, 1096 (1977).
130. R. O. James, M. G. MacNaughton, Geochim. Cosmochim. Acta, 41, 1549 (1977).
131. J. D. Hem, Там же, 41, 527 (1977).
132. G. E. Batley, D. Gardner, Estuar. Coast. Mar. Sci., 7, 59 (1978).
133. W. H. Patrick, Jr., R. P. Gambrell, R. A. Khalid, J. Envir. Sci. Health, A12, 475 (1977).
134. R. B. MacFarlane, Geochim. Cosmochim. Acta, 42, 1579 (1978).
135. H. V. Leland, S. N. Luoma, J. F. Elder, D. J. Wilkes, J. Wat. Poll. Contr. Fed., 50, 1469 (1978).
136. M. Suzuki, T. Yamada, T. Miyazaki, K. Kawasone, Wat. Res., 13, 57 (1979).
137. P. A. Helmke, R. D. Koons, P. J. Schomberg, I. K. Iskander, Envir. Sci. Techn., 11, 984 (1977).
138. H. Gong, A. W. Rose, N. H. Suhr, Geochim. Cosmochim. Acta, 41, 1687 (1977).
139. R. Chester, A. Griffiths, J. H. Stoner, Nature, 275, 308 (1978).
140. A. Nissenbaum, D. J. Swaine, Geochim. Cosmochim. Acta, 40, 809 (1976).
141. M. A. Rashid, Chem. Geol., 13, 115 (1974).
142. S. R. Patchineelam, U. Förstner, Senckenberg. Marit., 9, 75 (1977).
143. A. W. McIntosh, B. K. Shephard, R. A. Mayers, G. J. Atchison, D. W. Nelson, J. Envir. Qual., 7, 301 (1978).
144. R. P. Eganhouse, D. R. Young, J. N. Johnson, Envir. Sci. Techn., 12, 1151 (1978).
145. R. M. Engler, W. H. Patrick, Jr., Soil Sci., 119, 217 (1975).
146. E. R. Landa, Geochim. Cosmochim. Acta, 42, 1407 (1978).
147. R. S. Reimers, P. A. Krenkel, J. Wat. Poll. Contr. Fed., 42, 352 (1974).
148. R. C. Stover, L. E. Sommers, D. J. Silveira, J. Wat. Poll. Contr. Fed., 48, 2165 (1976).
149. E. D. Goldberg, V. Hodge, M. Koide, J. J. Griffin, Geochim. J., 10, 165 (1976).
150. E. D. Goldberg, E. Gamble, J. J. Griffin, M. Koide, Estuar. Coast. Mar. Sci., 5, 549 (1977).
151. K. K. Bertine, M. F. Mendeck, Envir. Sci. Techn., 12, 201 (1978).
152. K. K. Bertine, S. J. Walawender, M. Koide, Geochim. Cosmochim. Acta, 42, 1559 (1978).
153. E. D. Goldberg, V. Hodge, M. Koide, J. Griffin, E. Gamble, O. P. Bricker, G. Matsoff, G. R. Holdren, Jr., Там же, 42, 1413 (1978).
154. N. B. Price, см. <sup>58</sup>, v. 6, 1976, p. 1.
155. J. M. Murray, V. Grundmanis, W. M. Smethie, Jr., Geochim. Cosmochim. Acta, 42, 1011 (1978).
156. J. C. S. Lu, K. Y. Chen, Envir. Sci. Techn., 11, 174 (1977).
157. М. Л. Бендер, Г. П. Кликухмер, см. <sup>4</sup>, стр. 48.
158. S. E. Lindberg, R. C. Harriss, Envir. Sci. Techn., 8, 459 (1974).
159. R. A. Khalid, W. H. Patrick, Jr., R. P. Gambrell, Estuar. Coast. Mar. Sci., 6, 21 (1978).
160. D. J. Thomas, E. V. Grill, Там же, 5, 421 (1977).
161. J. F. Chlebowski, J. E. Coleman, in: Metal Ions in Biological Systems, v. 6, ed. H. Siegel, Marcel Dekker, N. Y., 1976, p. 2.
162. D. J. Reish, T. J. Kawling, A. J. Mearns, S. S. Rossi, F. G. Wilkner, J. Wat. Poll. Contr. Fed., 50, 1424 (1978).
163. C. R. Boyden, J. Mar. Biol. Ass. U. K., 57, 675 (1977).
164. C. Papadopoulou, G. D. Kaniias, E. M. Kassimati, Mar. Poll. Bull., 9, 106 (1978).
165. R. E. Rehwoldt, W. Mastrianni, E. Kelley, J. Stall, Envir. Contam. Toxic., 19, 335 (1978).
166. K. S. Badsha, M. Sainsbury, Estuar. Coast. Mar. Sci., 7, 381 (1978).
167. C. R. Boyden, B. E. Brown, K. P. Lamb, R. F. Drucker, S. J. Tuet, Freshwat. Biol., 8, 189 (1978).
168. S. N. Luoma, Estuar. Coastal. Mar. Sci., 5, 643 (1977).
169. D. Gardner, Nature, 272, 49 (1978).
170. H. C. Freeman, G. Shum, J. F. Uthe, J. Envir. Sci. Health, A13, 235 (1978).
171. D. J. H. Phillips, Envir. Poll., 13, 281 (1977).
172. I. M. Davies, J. M. Pirie, Mar. Poll. Bull., 9, 128 (1978).
173. S. W. Fowler, M. Heyrand, J. La Rosa, Mar. Biol., 46, 267 (1978).
174. R. P. Eganhouse, D. R. Young, Mar. Poll. Bull., 9, 214 (1978).
175. E. Jackim, G. Morrison, R. Steele, Mar. Biol., 40, 303 (1977).
176. K. R. Olson, K. S. Squibb, R. J. Cousins, J. Fish. Res. Board Can., 35, 381 (1978).
177. S. G. George, T. L. Coombs, Mar. Biol., 39, 261 (1977).
178. D. L. Rabenstein, J. Chem. Educ., 55, 292 (1978).
179. H. J. Segall, J. M. Wood, Nature, 248, 456 (1974).
180. R. Eisler, R. J. Hennekey, Arch. Envir. Contam. Toxic., 6, 315 (1977).
181. J. S. Thayer, J. Chem. Educ., 54, 662 (1977).
182. W. G. Sunda, D. W. Engel, R. M. Thuotte, Envir. Sci. Techn., 12, 409 (1978).
183. L. S. McCarty, J. A. C. Henry, A. H. Houston, J. Fish. Res. Board Can., 35, 1 (1978).
184. M. M. Jones, W. K. Vaughn, J. Inorg. Nucl. Chem., 40, 2081 (1978).

185. P. Weis, J. S. Weis, *Estuar. Coast. Mar. Sci.*, 6, 327 (1978).
186. S. L. Sosnowski, J. H. Gentile, *J. Fish. Res. Board Can.*, 35, 1366 (1978).
187. K. H. Falchuk, L. J. Goldwater, B. L. Vallee, in: *The Chemistry of Mercury*, ed. C. A. McAuliffe, Macmillan, London, 1977, p. 261.
188. S. G. George, B. J. S. Pirie, A. R. Cheyne, T. L. Coombs, P. T. Grant, *Mar. Biol.*, 45, 147 (1978).
189. D. A. Brown, K. W. Chatel, *Chem.-Biol. Interaction*, 22, 271 (1978).
190. I. Bremner, *Proc. Anal. Div. Chem. Soc.*, 14, 218 (1977).
191. D. A. Brown, T. R. Parsonn, *J. Fish. Res. Board Can.*, 35, 880 (1978).
192. Y. Sugiura, Y. Mamai, H. Tanaka, *Bioinorg. Chem.*, 9, 167 (1978).
193. T. A. Gasiewicz, J. C. Smith, *Chem.-Biol. Interaction*, 23, 171 (1978).
194. A. G. Howard, G. Nickless, Там же, 23, 227 (1978).
195. C. L. Chou, J. F. Utte, E. G. Zook, *J. Fish. Res. Board Can.*, 35, 409 (1978).
196. J. J. Wrench, *Mar. Biol.*, 47, 79 (1978).
197. D. F. S. Natusch, L. J. Porter, *J. Chem. Soc., A*, 1971, 2527.
198. R. B. Wilson, P. de Meester, D. J. Hodgson, *Inorg. Chem.*, 16, 1498 (1977).
199. R. J. Fiook, H. C. Freeman, C. J. Moore, M. L. Scudder, *Chem. Commun.*, 1973, 753.
200. P. de Meester, D. J. Hodgson, *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 6884 (1977).
201. N. J. Taylor, A. J. Carty, Там же, 99, 6143 (1977).
202. A. J. Carty, N. J. Taylor, *Inorg. Chem.*, 16, 177 (1977).
203. H. C. Freeman, F. Huq, G. N. Stevens, *Chem. Commun.*, 1976, 90.
204. Г. К. Фриман, в сб. *Методы и достижения бионеорганической химии*, т. 1, ред. К. МакОлифф, «Мир», М., 1978, стр. 151.
205. R. L. Coates, M. M. Jones, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 38, 1549 (1976).
206. M. T. Fairhurst, D. L. Rabenstein, *Inorg. Chem.*, 14, 1413 (1975).
207. Y. Hojo, Y. Sugiura, H. Tanaka, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 38, 641 (1976).
208. A. J. Carty, R. Kishimoto, *Austral. J. Chem.*, 30, 660 (1977).
209. Y. S. Wong, A. J. Carty, P. C. Chieh, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1977, 1801.
210. Y. S. Wong, N. J. Taylor, P. C. Chieh, A. J. Carty, *Chem. Commun.*, 1974, 625.
211. Y. S. Wong, A. J. Carty, P. C. Chieh, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1977, 1157.
212. B. Jezowska-Trzebiatowska, L. Latos-Grazynski, H. Kozlowski, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 39, 1269 (1977).
213. R. P. Aragwal, D. D. Perrin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1977, 53.
214. Е. Бреслоу, см. <sup>204</sup>, стр. 274.
215. T. L. Blundell, J. A. Henkins, *Chem. Soc. Rev.*, 6, 139 (1977).
216. D. B. Baily, P. D. Ellis, A. D. Cardin, W. D. Behnke, *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 5236 (1978).
217. D. L. Rabenstein, C. A. Evans, *Bioinorg. Chem.*, 8, 107 (1978).
218. K. P. Schäfer, *Nucl. Acids Res.*, 4, 3109 (1977).
219. R. G. Bhattacharyya, I. Bhaduri, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 40, 733 (1978).
220. M. Goodgame, K. W. Johns, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1978, 1294.
221. L. G. Marzilli, T. J. Kistenmacher, *Acc. Chem. Res.*, 10, 146 (1977).
222. R. W. Chrisman, S. Mansy, H. J. Peresie, A. Ranade, T. A. Berg, R. S. Tobias, *Bioinorg. Chem.*, 7, 245 (1977).
223. R. T. S. Wong, Y. K. Chau, P. L. Luxon, *J. Fish. Res. Board Can.*, 35, 479 (1978).
224. H. L. Conway, Там же, 35, 286 (1978).
225. J. P. Giessy, Jr., *Chemosphere*, 7, 467 (1978).
226. F. Briand, R. Trucco, S. Ramamoorthy, *J. Fish. Res. Board Can.*, 35, 1482 (1978).
227. R. Hopkin, J. M. Kain, *Estuar. Coast. Mar. Sci.*, 7, 531 (1978).
228. G. D. Grice, D. W. Menzel, *Mar. Sci. Commun.*, 4, 23 (1978).
229. W. P. Ridley, L. J. Dizikes, J. M. Wood, *Science*, 197, 329 (1977).
230. V. C. W. Chu, D. W. Gruenwedel, *Bioinorg. Chem.*, 7, 169 (1977).
231. G. C. Robinson, F. Nome, J. H. Febdler, *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 4969 (1977).
232. S. Jensen, A. Jernelöv, *Nature*, 223, 753 (1969).
233. B. H. Olson, R. C. Cooper, *Wat. Res.*, 10, 113 (1976).
234. L. W. Jacobs, D. R. Keeney, *J. Envir. Qual.*, 3, 121 (1974).
235. F. E. McEntire, R. D. Neufeld, *Wat. Poll. Contr.*, 1975, 465.
236. J. J. Bisogni, Jr., A. W. Lawrence, *J. Wat. Poll. Contr. Fed.*, 47, 135 (1975).
237. J. M. Wood, *Science*, 183, 1049 (1974).
238. T. M. Lexmond, F. A. M. de Haan, M. J. Frissel, *Neth. J. Agric. Sci.*, 24, 79 (1976).
239. R. D. Rogers, *J. Envir. Qual.*, 6, 363 (1977).
240. G. Billen, C. Joiris, R. Wollast, *Wat. Res.*, 8, 219 (1974).
241. P. D. Bartlett, P. J. Craig, S. F. Morton, *Nature*, 267, 606 (1977).
242. C. J. McLerran, C. W. Holmes, *Limnol. Oceanogr.*, 19, 998 (1974).
243. A. Pennacchioni, R. Marchetti, G. F. Gaggino, *J. Envir. Qual.*, 5, 451 (1976).
244. G. A. Nevill, M. Berlin, *Envir. Res.*, 7, 75 (1974).