

УДК 551.464.38(260)

ФОРМЫ СЛЕДОВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В АБИОТИЧЕСКИХ ФАЗАХ ПРИРОДНЫХ ВОДНЫХ СРЕД

Прокофьев А. К.

Обобщен и критически рассмотрен литературный материал по фазовым, физико-химическим и химическим формам следовых элементов (микроэлементов) в абиотических фазах природных водных сред — атмосфере, поверхностном микрослое воды, природных водах, взвешенных и коллоидных частицах, донных осадках и поровых водах, а также по механизмам взаимопревращений этих форм. Рассмотрены пути и причины поглощения и удаления следовых элементов через поверхности раздела этих фаз и при эстуарном смешении. Показано, что в фазах всех типов природных вод (океанских, морских, речных, эстуарных, озерных и болотных) форма следовых элементов играет решающую роль в их переносе, биодоступности и биогеохимических циклах.

Библиография — 368 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1023
II. Атмосфера	1025
III. Поверхностный микрослой воды	1026
IV. Природные воды	1027
V. Коллоидные и взвешенные частицы	1034
VI. Эстуарное смешение	1038
VII. Донные осадки и поровые воды	1040

I. ВВЕДЕНИЕ

Во многих промышленно развитых странах в настоящее время степень загрязнения отдельных внутренних водоемов и районов прибрежных морских вод химическими веществами антропогенного происхождения превышает экологически безопасный уровень. При этом особую опасность, наряду с хлорорганическими соединениями и нефтью, представляют токсичные Hg, Pb, Cd, As, Cu, Se и другие элементы, имеющие концентрацию в природных водах (ПВ) менее 1 мг/кг (1ppm). Их называют следовыми элементами (СЭ). В это число не входят биогенные и радиоактивные элементы, а также растворенные газы.

Определение таких чрезвычайно низких концентраций СЭ в природных водных средах представляет собой весьма трудную аналитическую задачу. Положение значительно осложняется тем, что на любой стадии анализа, особенно при отборе и предварительной обработке проб, очень легко внести в них загрязнение из пробоотборника, воздуха, реактивов, посуды и других источников. Это особенно важно для океанских вод, в которых концентрации многих СЭ на несколько порядков ниже, чем в поверхностных водах, и могут составлять единицы нг/кг (ppt). По мере исключения перечисленных причин загрязнения проб при анализе и повышения чувствительности и избирательности аналитических методов определения СЭ измеряемое содержание их в ПВ за последнее десятилетие постоянно снижалось, в том числе для океанских вод на порядки величин, несмотря на постоянно возрастающее антропогенное поступление СЭ в ПВ. Эта тенденция, однако, за последние годы резко замедлилась, и установленные к настоящему времени концентрации многих СЭ, даже в океанских водах [1, 2], можно считать в достаточной степени достоверными. Они будут приведены ниже в соответствующих разделах. Основную же часть данных о содержании СЭ в морских водах, опубли-

кованных до 1975 г. [1], а в речных водах, вероятно, до 1973 г., следует отвергнуть.

Общее содержание СЭ в водных средах однако еще не отражает истинную степень загрязненности последних. Проведенные в разных странах исследования причин многочисленных случаев отравления гидробионтов следовыми элементами уже много лет назад позволили сделать важный вывод, что биодоступность и токсичность СЭ очень сильно зависят от форм их существования. Накопленный к настоящему времени материал позволяет также утверждать, что формы СЭ играют решающую роль в их переносе и биогеохимическом цикле. Поэтому знание форм существования СЭ в водных средах приобрело первостепенное значение.

Для изучения форм СЭ в ПВ применяют два основных подхода. Первый из них является теоретическим и включает расчет равновесных концентраций всех растворенных форм с помощью математических моделей, основанных на использовании экспериментально найденных концентраций СЭ и лигандов, а также опубликованных величин констант стабильности связей СЭ-лиганд. Химическое моделирование охватывает в настоящее время все возможные конкурентные равновесия; для термодинамических расчетов применяют компьютерные программы. Точность компьютерного моделирования, однако, сильно снижается вследствие неоднозначности опубликованных данных по константам стабильности и коэффициентам активности. Кроме того, в расчет, как правило, не включают многие параметры, влияющие на формы СЭ, ввиду отсутствия для большинства из них качественных и количественных данных о рН, редокс-потенциале, природе подавляющего числа органических лигандов, о коллоидных частицах и адсорбции на них, о межфазных реакциях осаждения, растворения и сорбции, о биологических и физических процессах и др. Эти факторы, а также отсутствие информации о неравновесных условиях, существующих во многих ПВ, делают результаты, полученные расчетными методами, весьма сомнительными. Достижения в области химического моделирования изложены в работах [3—6].

Другой подход к изучению форм СЭ является аналитическим. Все экспериментально найденные формы СЭ в абиотических фазах природных водных сред целесообразно подразделить на три большие группы — фазовые, физико-химические и химические. Принадлежность к той или иной фазовой форме определяется нахождением СЭ в основных фазах водных сред — приводном слое атмосферы, поверхностном микрослое (ПМС) воды, ПВ, взвешенных и коллоидных частицах, донных осадках и поровых водах. Классификация по физико-химическим формам зависит от присутствия СЭ в определенных фракциях водных сред (например, в растворенной органической, взвешенной неорганической и сорбированной фракциях), которые подразделяются или по их размеру (устанавливаемому, например, ультрафильтрацией и гель-фильтрацией), или по лабильности фракции относительно используемой аналитической техники (для этого используют, например, ионный обмен или инверсионную вольтамперометрию). Химические формы могут существовать в водных средах в виде соединений СЭ с разной степенью окисления (например, неорганические $As(III)$ и $As(V)$), элементоорганических соединений (например, $MeHgCl$ и Bu_2SnMe_2) или комплексов (например, витамин B_{12}). По этой классификации химические формы СЭ являются частью их физико-химических форм; количество СЭ в этих формах в сумме дает общее содержание СЭ в каждой фазе природных водных сред.

Распределение СЭ и их форм между перечисленными выше фазами водных сред происходит по очень сложным путям в результате протекания различных химических, физико-химических, физических и биологических процессов, механизмы которых до сих пор мало понятны. Имеющиеся химические данные и феноменологические модели не позволяют предсказать распределение СЭ, а тем более их форм, между различными фазами водных сред, которые представляют собой весьма сложные

системы, обладающие обычно переменным качественным и количественным составом.

Аналитическое определение форм СЭ в ПВ нельзя считать решенной проблемой, во-первых, из-за чрезвычайно низких их концентраций, и, во-вторых, вследствие их чувствительности к солевому составу, pH, содержанию растворенных органических и высокомолекулярных соединений, коллоидных и взвешенных частиц и другим условиям, зависящим как от типа ПВ, так и от времени года. Важно отметить, что существующие в ПВ равновесные концентрации форм СЭ неизбежно изменяются при отборе проб вследствие их соприкосновения с кислородом воздуха и стенками пробоотборника, изменений температуры и давления, а также в процессе разделения (выделения) и анализа. Эти изменения неопределенны, однако в любом случае необходимо свести их к минимуму. Опубликован ряд обзоров по методам определения физико-химических [3, 7—14] и химических [7] форм СЭ в ПВ.

Целью данной работы является рассмотрение фазовых, физико-химических и химических форм СЭ в абиотических фазах природных водных сред — атмосфере, ПМС, ПВ, взвешенных и коллоидных частицах, донных осадках и поровых водах, а также механизмов их взаимопревращений. Ранее отдельные аспекты этого вопроса обсуждались применительно к СЭ [15], Hg, Cd и Zn [16], Cd в морской среде [17], элементоорганическим соединениям [18, 19], СЭ в океанских водах [20]. Рассмотрены также пути и причины поглощения и удаления форм СЭ через поверхности раздела указанных выше фаз и при эстуарном смешении.

Ввиду существования упомянутых выше проблем аналитического определения СЭ и их форм в водных средах здесь, за редким исключением, будут рассмотрены только материалы, опубликованные за последние 5—7 лет. При этом из-за ограниченного размера статьи они изложены кратко, не упомянуты многие работы, в которых затрагивалась рассматриваемая тема. Предпочтение отдано самым последним, принципиальным, а также обзорным работам.

II. АТМОСФЕРА

Находящиеся в атмосфере вещества в жидком (вода), твердом (аэрозоли) и газообразном состояниях существуют в изменяющихся концентрациях. Из них к примесям естественного происхождения относятся частицы морских солей, пыль от действующих вулканов и континентального выветривания и пр., а к антропогенным примесям — дым и газы, выбрасываемые промышленными предприятиями, автотранспортом и др. Химический состав аэрозолей и атмосферных осадков приобрел большое значение как для изучения загрязнения окружающей среды в глобальном масштабе, так и для установления их роли в формировании химического состава ПВ.

Доказано, что Hg, Pb, Cd, Se, Sb и другие СЭ подвергаются атмосферному переносу на большие расстояния над океанами [21]. Содержание этих СЭ на 2—3 порядка превышает их среднюю концентрацию в земной коре. Это относится, например, к золотой взвеси над пелагическими районами Атлантического океана [22], имеющей, однако, природное происхождение [23].

В морских аэрозолях, содержание которых колеблется в диапазоне 0,003—30 мкг/м³ [24], определены многие СЭ [21—24]. Например, над Атлантическим океаном концентрации Cr и Se равны 0,54 и 0,033 [24], а Pb — 0,98 и 0,15 нг/м³ в Южном и Северном полушариях [25], тогда как над Тихим океаном концентрации этих СЭ соответственно равны 0,73, 0,028 [24] и 0,2 нг/м³ [26]. Следует отметить, что в приводных морских аэрозолях СЭ находятся преимущественно в водорастворимой, обменной и слабосвязанной формах [24].

Содержание СЭ и их форм в дождевой воде и в газовой фазе исследовано в меньшей степени, чем в аэрозолях. В дождевой воде обнаружено (нг/л): Hg 2 (открытый океан) [27], Cd 320 (озеро Мичиган) [28],

Se(IV) 52,4 и Se(VI) < 5 (Калифорния) [29], As(III) < 2, As(V) 13,7, $\text{MeAsO}(\text{OH})_2$ < 2, $\text{Me}_2\text{AsO}(\text{OH})$ 12 (Калифорния) [30], As(III) 214 и As(V) 4850 (Бельгия) [31], Ge(IV) 0,5—0,7, $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{IV})$ 1,0—5,9, $\text{Me}_3\text{Ge}(\text{IV})$ 0,2—1,0 (Флорида) [32], Sn(IV) 11, $\text{MeSn}(\text{IV})$ 5,9, $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{IV})$ 7,4 и $\text{Me}_3\text{Sn}(\text{IV})$ 0,22 (Флорида) [33], $\text{Me}_n\text{Et}_m\text{Pb}(\text{IV})$ ($n, m = 0-3$) < 2—68 (Бельгия) [34], Hg (неорганической) и Hg (органической) соответственно 12,2 и 0,8 (Япония) [35], Pb (неорганического) $133 \cdot 10^3$ и $280 \cdot 10^3$ [34].

На долю ртути в газообразной форме приходится более 99% всего ее содержания в атмосферных формах в приводной морской атмосфере [27]. В Северном и Южном полушариях ее концентрации в чистой морской атмосфере равны соответственно $\sim 1,5$ и $\sim 1,0$ нг/м³ [27, 36], из них $\sim 10\%$ находится в форме Me_2Hg [36]. Около 50% ртути в прибрежной морской атмосфере может находиться в органической форме [27]. Обобщены данные, касающиеся образования и судьбы летучих молекулярных форм СЭ [37].

Через поверхность раздела океан — атмосфера постоянно происходит взаимный перенос СЭ, участвующих таким образом в формировании химического состава обеих фаз. Направление и скорость переноса определяются формами СЭ. Оценки потоков для различных СЭ и районов Мирового океана могут сильно отличаться. При атмосферном привносе в океан, видимо, наибольшую роль играют дожди, несущие СЭ в водорастворимой форме. Полагают [38], что в воде северной Атлантики до горизонта 100 м 100% Pb, 50% Zn, Cu, Mn и до 25% Cd, Cr, Al и других СЭ имеют атмосферное происхождение. Это доказано для Mn [39] и предположено для Se и Bi [40]. Особенно подробно исследован атмосферный привнос Pb [25, 26, 41, 42]. Подсчитано, например, что 24% ежегодно попадающего в атмосферу свинца осаждается на океанскую поверхность северной Атлантики [25].

Остаются неясными, однако, точные источники привнесенных атмосферных СЭ. В некоторых областях Мирового океана Pb, Ni, Cu и Zn имеют, вероятно, в значительной степени антропогенное происхождение. Они образуются, например, при сжигании ископаемых топлив [38, 43]. Однако согласно [44] определяющим является естественный привнос Pb, Hg и Cd, например, с атмосферной пылью и продуктами извержения вулканов.

Перенос СЭ с поверхности океана в атмосферу осуществляется в результате ветрового воздействия; СЭ содержатся в лопающихся на поверхности океана воздушных пузырьках и в парах. Обнаружено, что Cu, As, Hg, Pb и другие элементы в основном сосредоточены в субмикронной фракции морских аэрозолей [23], в формировании химического состава которых большую роль играет ПМС, обычно сильно обогащенный СЭ по сравнению со всей толщей морской воды (см. гл. III).

Полагают, что значительные количества некоторых СЭ, особенно образующих в морской среде газообразные метильные производные (Hg, As, Pb и др.), поступают с поверхности морской воды в атмосферу, так как иначе невозможно сбалансировать их глобальные циклы [23, 24]. Это можно считать доказанным для ртути [27].

III. ПОВЕРХНОСТНЫЙ МИКРОСЛОЙ ВОДЫ

Проведенные в последние годы исследования показывают, что весьма важные химические и биологические процессы протекают на поверхностях или границах раздела различных фаз ПВ. К числу последних относится поверхность раздела между океаном и атмосферой — ПМС, являющийся как местом концентрирования многих веществ естественного и антропогенного происхождения (СЭ, нефтяные и хлорированные углеводороды, детергенты и пр.), так и местом обитания разнообразной и обильной флоры и фауны (нейстон) с гораздо большей биологической активностью по сравнению с расположенной ниже толщей воды. Особен-

но важную роль играет морской ПМС со своими огромными размерами. Ему посвящен ряд обзоров по химии и биологии [45, 46].

Физическую стабильность ПМС обеспечивают силы поверхностного натяжения и присутствие органических пленок. Вместе с тем он является климатически неустойчивой средой, подверженной значительно большим колебаниям температуры и солености (S) по сравнению с подповерхностным слоем воды. Для объяснения имеющихся фактов предложена модель [45], согласно которой верхний слой морского ПМС состоит из мономолекулярной липидной пленки толщиной 10—20 Å, ниже ее находится полисахаридный белковый слой толщиной 100—300 Å и тесно связанный с ним слой абиотической взвешенной материи бактерионейстона, дрожжей и плесени (до глубины ~1 мкм). В маршах (соленых приморских болотах) наблюдались два типа ПМС [47]. Наиболее распространенный из них непрозрачен и обогащен органическим веществом, а другой, встречающийся гораздо реже, имеет голубоватый цвет и обогащен железом.

Различные ПМС служат одновременно как источниками, так и ловушками для веществ в атмосфере и в водной толще. Способы переноса СЭ и их форм в системе океан — атмосфера описаны в гл. II. Из водной толщи они поступают в ПМС в результате апвеллинга, конвекции, диффузии и пузырьковой флотации.

В ПМС всех типов ПВ концентрации СЭ (Pb, Cu, Cd и др.) и их форм обычно значительно выше, чем в подповерхностных слоях воды. Это показано для озерных [48], речных [49], маршевых [50] и морских [43, 51] вод. Указанное различие особенно велико для связанных растворенных [49] и взвешенных [48] форм СЭ. Их концентрации могут различаться на порядок и более (разница в концентрациях, достигающая 4-х порядков, обнаружена для $Bu_3Sn(IV)$, $Bu_2Sn(IV)$ и Sn (общего) в различных ПВ Канады [52]), что отражает значительно большее содержание взвеси и растворенного органического вещества в ПМС по сравнению с толщей воды. Хотя формы СЭ в ПМС и их обмен с водной толщей и с атмосферой контролируется рядом еще не полностью понятых процессов, вероятно, наиболее важными из них являются поверхностная адсорбция на взвеси и комплексообразование с участием растворенного органического вещества. Обсуждено влияние поверхностно-активного растворенного или коллоидного органического вещества на химическую форму и перенос Pb, Cu и Hg через морской ПМС [53]. В нем обнаружено уменьшение содержания Fe и Mn вследствие осаждения несущих их минеральных частиц [43], а также отсутствие обогащения основными ионами (K, Mg, Ca, Cl, Br) [51].

Необходимо отметить, что многие основные вопросы, связанные с ПМС, включая поступление, перераспределение и судьбу СЭ и их форм исследованы явно недостаточно. Например, остается неясным относительный вклад аэрозолей и пузырьковой флотации в обогащение морского ПМС взвешенными СЭ. По одним данным [43] они примерно одинаковы, по другим — превалирует флотация [54]. Кроме того, отсутствие общепринятых протоколов и способов отбора проб ПМС, толщины которых у разных исследователей могут отличаться на несколько порядков [45], делает очень трудным и нередко даже невозможным сравнение экспериментальных результатов.

IV. ПРИРОДНЫЕ ВОДЫ

1. Общее содержание и распределение СЭ

Как уже отмечено выше, большие достижения аналитической химии за последние 10 лет и исключение загрязнения на всех стадиях анализа [2, 55, 56] позволили показать, что концентрации большинства СЭ в незагрязненных океанских водах на самом деле на 1—3 порядка ниже, чем считалось ранее [1, 2].

Концентрации и тип распределения СЭ в океанской воде [1]

Элемент	Концентрация, нмоль/кг при $S = 35\text{‰}$ *		Тип распределения
	диапазон	средняя	
Ag **	(0,5—35)	(25)	биогенный
Cd	0,001—1,1	0,7	»
Cr	2—5	4	»
Ni	2—12	8	»
Zn	0,05—9	6	»
Ge **	≤ 7 —115	70	»
As	15—25	23	»
Se	0,5—2,3	1,7	»
Be **	4—30	20	биогенный и скевинджинг
Cu	0,5—6	4	»
Al	(5—40)	(20)	минимум на промежуточной глубине
V	20—35	30	слабое поверхностное истощение
Mn	0,2—3	0,5	истощение на глубине
Fe	0,1—2,5	1	истощение на поверхности и на глубине
Co	(0,01—0,1)	(0,02)	»
Pb **	5—175	10	высокое содержание в поверхностных водах, истощение на глубине
Sn **	(1—12)	(~4)	высокое содержание в поверхностных водах
Sb	(1,2)	—	не установлено
Ti	(<20)	—	»
Au **	(25)	—	»
Hg **	(2—10)	(5)	»

* Круглые скобки указывают на ненадежность данных.

** Концентрации указаны в пмоль/кг.

Современные данные о концентрации всех элементов периодической системы в открытых океанских водах приведены в работах [1, 57]. В первой из них для каждого элемента указаны рассчитанные по [4, 5] неорганические формы в окисленной морской воде, диапазон и средние значения концентраций, тип распределения, а во второй — концентрации в поверхностных и глубинных (~ 1000 м) водах, предсказанные средние концентрации, тип распределения и связь с хлорностью. В табл. 1 приведены концентрации и тип распределения наиболее важных СЭ [1].

Предложено подразделять вертикальные профили СЭ на 7 основных типов в зависимости от особенностей контролирующих их процессов [1]: 1) консервативный, который соответствует случаю, когда концентрация СЭ не зависит от солености вследствие их низкой реакционной способности в морской воде (наблюдается, например, для Pb, Cs и MoO_4^{2-}); 2) биогенный, при котором имеет место истощение поверхностных и обогащение глубинных слоев следовыми элементами в результате их участия в биогеохимическом цикле: СЭ удаляются из верхних слоев воды планктоном и образующимися биологическими взвешенными частицами, которые опускаются на глубину, где происходит регенерация СЭ посредством их окисления или перевода в растворенное состояние (например Cd, Zn, Se, Ni); 3) поверхностное обогащение и истощение на глубине, когда СЭ поступают в верхние слои воды (например из атмосферы и рек) и затем быстро и постоянно удаляются из воды (например Pb и Mn); 4) минимальная концентрация СЭ на промежуточной глубине, когда СЭ поступают на поверхность океана и регенерируются вблизи дна океана, или скевинджинг (адсорбция на погружающихся частицах) через водную толщу (например Al и Cu); 5) максимальная концентрация СЭ на промежуточной глубине, обусловленная гидротермальной активностью (например Mn); 6) минимальная или максимальная концентрация СЭ на промежуточной глубине внутри недоокисленных слоев, связанная с протеканием восстановительных процессов в толще воды или в осадках примыкающего материкового склона (например Mn(II), Fe(II) и Cr(III)); 7) максимальная или минимальная концентрация СЭ

Таблица 2

Концентрации СЭ в эпиконтинентальных морях и прибрежных водах (мкг/л)

Регион	Cd	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn	Ссылки
Балтийское море	0,027	0,661	0,341	0,810	0,016*	0,922	[75]
Северное море	0,033	0,925	—	—	0,148	—	[71]
Средиземное море	0,008	0,090	—	—	0,035	—	[76]
Красное море	0,005	0,090	—	—	0,013	—	[74]
Саргассово море	0,0002	0,08	0,13	0,12	—	0,004	[70]
Гольфстрим	0,017	0,16	—	0,23	—	—	[69]
Шельфовые воды США	0,022	0,25	1,15	0,33	—	0,16	[70]
Бермудская платформа	0,047	0,2	0,19	0,14	0,15	0,3	[77]
Мексиканский залив	0,022	0,57	—	0,53	—	—	[78]

* Из работы [79].

Таблица 3

Концентрации растворенных СЭ в реках (мкг/л)

Река	Fe	Mn	Cr	Zn	Ni	Cu	Cd	Ссылки
Св. Лаврентия	55	6,3	—	8,6	1,5	2,5	0,11	[86]
Миссисипи	10	10	0,3	—	1	2	0,1	[87]
Амазонка	2,0	19	2,0	—	0,27	1,8	—	[88]
Юкон	50	20	2,3	—	0,43	2,0	—	[88]
Гудзон	32	1,5	—	4,6	1,9	3,2	0,20	[89]

в бескислородных водах, которая устанавливается в результате взаимопревращения пары $\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{S}$ (например Mn(II), Fe(II) и Cr(III)).

В дополнение к данным, приведенным в [1], описаны также вертикальные профили для Ni, Cu, Cd [58, 59], Zn [58], Co [60], Ag [61], Fe [62], Pb [42], Hg [63], Cr [64, 65], Mn [66], V [67] и редкоземельных элементов [68].

Необходимо отметить, что в разных океанах концентрации СЭ сильно отличаются [2, 55, 69—71] вследствие различий гидрографических параметров, биологической продуктивности и атмосферного приноса. Данные для одного и того же океана, полученные разными исследователями [2], не совпадают, кроме того, из-за отсутствия единого методологического подхода к определению СЭ. Это было подтверждено сравнением различных пробоотборников [2, 72] и методов определения [73], а также интеркалибрациями [74].

В эпиконтинентальных морях и прибрежных водах концентрации СЭ обычно значительно выше, чем в открытых районах океанов (табл. 2). Отметим также данные о содержании Hg (нг/л) в Японском (4,8) [80], (16,7) [81], внутреннем Японском (6,3 и 12,4) [81], Беринговом (5,8), Восточно- и Южно-Китайском (5,2) [80] морях, в прибрежных водах США (0,2—1,0) [82], (12,7) [83] и Японии (2,9—12,5) [84], о содержании Cr в Японском море ($\sim 0,45$ мкг/л) [85] и Co в заливе Сан-Франциско (0,05—1,2 мкг/л) [60]. Проведено сравнительное изучение распределения СЭ в океанах и прибрежных водах [71].

Содержание растворенных СЭ в некоторых реках приведено в табл. 3. Важно отметить, что основная часть большинства СЭ связана со взвесью (см. гл. V). В тропических реках в муссонный период концентрации СЭ могут уменьшаться в десятки раз [90]. Среднее содержание Hg в 10 реках США равно ~ 20 [83], поверхностных водах Японии 4,3—21,1 [35, 91], реках Темза 9,8 [92], Оттава 6,6 и Суимон 26,2 нг/л [93].

2. Физико-химические формы СЭ

Растворенные СЭ могут находиться в ПВ в составе различных физико-химических форм, отличающихся своими размерами (табл. 4). Предложено несколько общих схем определения этих форм СЭ (см. [7, 10]),

Возможные физико-химические формы СЭ в ПВ и их размер [10]

Форма	Пример	Примерный размер, мкм
Взвешенная	—	$>0,45^*$
Простые гидратированные ионы элементов	$\text{Cd (II) (H}_2\text{O)}_6$	0,0008
Простые неорганические комплексы	$\text{Pb (H}_2\text{O)}_4\text{Cl}_2$	0,001
Простые органические комплексы	Си-глицинат	0,001—0,002
Стабильные неорганические соединения	PbS, ZnCO_3	0,001—0,002
Стабильные органические комплексы	Си-фульват	0,002—0,004
СЭ, адсорбированные на неорганических коллоидах	$\text{Cu (II) — Fe}_2\text{O}_3$; Pb (II) — MnO_2	0,01—0,50
СЭ, адсорбированные на органических коллоидах	Си (II)-гуминовая кислота	0,01—0,50
СЭ, адсорбированные на смешанных органических и неорганических коллоидах	Си (II)-гуминовая кислота/ Fe_2O_3	0,01—0,50

* Остается на фильтре с размером пор 0,45 мкм.

которые отличаются применяемыми аналитическими методами, а также способами разделения и разложения.

Необходимо подчеркнуть, что главную роль в распределении растворенных физико-химических форм играют растворенное органическое вещество, основная часть которого (до 80%) состоит из высокоокисленных, биологически стабильных высокомолекулярных соединений, похожих на выделенные из почв гуминовые вещества (ГВ). Остальная часть представляет собой смесь полипептидов, полисахаридов, аминокислот, жирных кислот, углеводов, витаминов и многих других соединений, чрезвычайно низкие концентрации которых (обычно $<10^{-6}$ моль/л) создают серьезные аналитические трудности при их идентификации. Подробно рассмотрена роль органического вещества в речных [94] и морских [95, 96] водах.

Точная структура водных ГВ неизвестна. Они являются высокомолекулярными полиэлектролитами переменного состава [97, 98]. На основании химических и спектральных данных полагают [98], что морские фульво- и гуминовые кислоты (ГК), структурно очень близкие между собой и отличающиеся в основном отсутствием ароматического характера у первых, представляют собой поперечносвязанные, самоокисленные, полиненасыщенные жирные кислоты.

Механизм химического связывания ГВ ионов СЭ неизвестен, однако считается, что это взаимодействие осуществляется за счет образования комплексных связей различного типа в результате ионного обмена, поверхностной адсорбции и хелатирования [99—101]. Роль ГВ существенна в комплексообразовании СЭ, особенно Hg, в поверхностных водах [102, 103] и значительно меньше в океанских водах (например, для Cd, Pb и Zn [104]), что объясняется разной концентрацией ГВ в этих водах.

Конкретные органические формы СЭ в ПВ, за исключением витаминов В₁₂, хлорофиллов и ряда химических форм, в настоящее время не удается определить вследствие чрезвычайно низкой концентрации. Поэтому или находят общее содержание органических форм СЭ, или анализируют фракции с определенной молекулярной массой (ММ). Следует отметить, что большое разнообразие методов определения этих форм СЭ (с выделением или без выделения их из пробы) крайне затрудняет сравнение результатов, полученных разными исследователями. Обнаружены органические формы различных СЭ в морских [53, 105—109] и поверхностных [110] водах.

Наиболее подробно изучены эти формы для Си, Hg и Cr. Показано, что среди растворенных форм органическая фракция Си может составлять от 3 до 98% в морских [53, 105—109, 111—115] и 50% в поверхностных [116] водах. На основании анализа спектров ЭПР полагают [117], что Си связана в этих комплексах с различными реакционными

центрами лиганда через атомы кислорода. Ртуть в связанном состоянии составляет 4—50% в морских [53, 63, 83, 84] и 27—100% в поверхностных [35, 83, 118] водах. Вертикальное распределение различных форм ртути в океанских водах показано на рис. 1 [63]. В органической форме в морской воде может находиться: Cr — 45÷60 [85]; Fe — 12, Mn — 11 [106], Ni — до 8% [107]; в ПВ Se — 40÷60% [119], а в речных и эстуарных водах Pb — 20÷80% [120]. Следует отметить, что обычно наибольшие концентрации многих СЭ находятся в органической фракции с $ММ=10^3÷10^4$ (см., например [63, 121, 122]). Рассмотрены роль органического вещества в связывании СЭ в ПВ [99, 100] и методы определения образующихся комплексов [3, 7, 10, 123, 124], а также вопросы измерения комплексообразующей способности и условных констант стабильности для лигандов в ПВ [125].

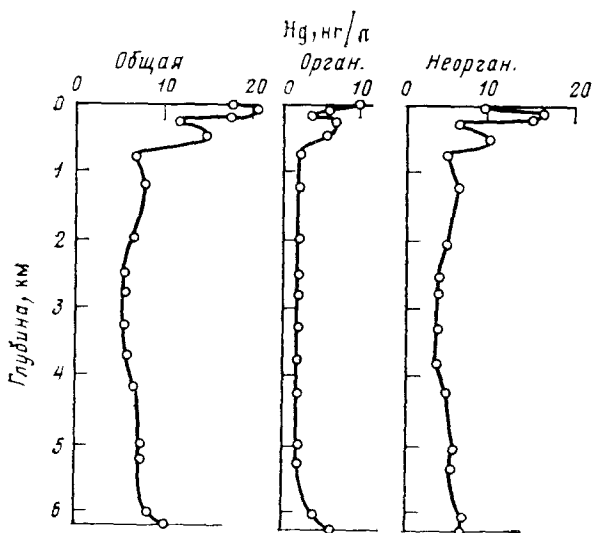


Рис. 1. Вертикальное распределение форм ртути в северо-западной части Тихого океана [63]

Из других растворенных физико-химических форм СЭ следует отметить лабильную форму, к которой обычно относят свободные ионы элементов и лабильные комплексы [7, 10]. Концентрации лабильной ртути равны в Тихом океане 0,1—0,5 [82], в Северном море 6—60 нг/л [126]. На долю этой формы может приходиться основная часть Mn во фракции $<0,015$ мкм в поверхностных водах [127]. Лабильную форму подразделяют в свою очередь на очень лабильную, умеренно, слабо лабильную и инертную формы [128, 129]. Эта классификация на кинетической основе может быть полезна при рассмотрении биодоступности СЭ. Показано, что в речных водах Cd и Zn существуют в более лабильных формах, чем Cu и Pb [128]. В целом на лабильные фракции СЭ приходится лишь небольшая часть их общего содержания в ПВ.

Формы СЭ и их концентрации могут сильно изменяться в бескислородных глубинных водах, которые существуют, например, в Черном и Балтийском морях, фиордах Канады и Норвегии. Исследование вертикальных профилей растворенных СЭ в Балтийском море показало, что при переходе через границу раздела O_2-H_2S (редоксклин) происходит рост не менее чем в 100 раз концентраций Fe, Mn и Co и одновременно уменьшение соответственно не менее чем в 100 и в 3—5 раз концентраций Cu и Zn, Cd, Ni по сравнению с окисленными водами [130]. При этом растворимость ряда СЭ контролируется образованием би- и полисульфидных комплексов, а сами элементы находятся в восстановленных формах, например, Cu(I), Fe(II), Mn(II). Ранее были изучены редокс-циклы Mn [131, 132], Fe и Cr [131]. Показано, в частности, что раство-

Вертикальные профили химических форм As, Sb и Ge (нмоль/л) в Балтийском море (Готландская впадина) [143]

Глубина, м	MeAs	Me ₂ As	As (III)	As (V)	MeSb
10	0,43	2,79	1,44	3,12	0,032
40	0,23	0,20	0,18	8,46	0,030
100	0,04	0,07	0,11	11,6	0,022
150	<0,04	0,07	0,18	13,2	0,019
175	0,06	0,15	12,3	2,63	0,013
200	0,08	0,21	11,2	3,55	0,034
215	0,04	0,24	10,7	3,30	0,032

Глубина, м	Me ₂ Sb	Sb (III)	Sb (V)	MeGe *	Me ₂ Ge *
10	<0,006	0,008	0,56	78,4	54,5
40	<0,006	0,002	0,50	79,6	39,6
100	<0,006	0,003	0,31	94,3	54,6
150	<0,006	0,004	0,20	114	67,8
175	<0,006	0,008	0,25	88,2	54,3
200	<0,006	0,150	0,18	83,3	53,4
215	<0,006	0,137	0,18	108	75,3

* в пмоль/л.

ренный Mn(II) аккумулируется в глубоких анаэробных водах в результате восстановления взвешенного MnO₂ при погружении его через редокс-клин.

3. Химические формы СЭ

Химические формы СЭ в ПВ стали определять недавно, и к настоящему времени исследован ограниченный круг СЭ с разной степенью окисления — Cr, As, Sb, Se и V. Следует отметить, что в окисленных ПВ для каждого из этих СЭ преобладают формы с наивысшей степенью окисления, а в восстановленных — наименьшей.

В морских и поверхностных водах концентрации неорганического Cr(VI) найдены равными 0,1—1,0 [85, 133—135] и 0,05—3,75 мкг/л [133, 136], а неорганического Cr(III)—0,002—1,0 [65, 85, 133, 135] и 0,20—2,36 мкг/л [136]. Получены вертикальные профили этих форм в океанских водах [64, 85]. Показано, что растворенный кислород окисляет Cr(III) в термодинамически более стабильный Cr(VI), причем MnO₂ является сильным катализатором этого процесса [137]. Однако соотношение окисленной и восстановленной форм не очень понятно; считается, что вероятно оно контролируется кинетически [138].

В разных типах ПВ найдены следующие формы As [30, 31, 139—143] и Sb [143—146] (обозначенных общим символом Э): Э(III), Э(V), MeЭ(V) и Me₂Э(V). Из неорганических форм в окисленных водах преобладает Э(V), тогда как в восстановленных — Э(III), причем наблюдается резкое изменение отношения Э(III)/Э(V) при переходе редокс-клина [143, 147], вызванное восстановлением Э(V) и возможным образованием тиокомплексов [143, 146]. В эстуарных окисленных водах отмечены сильные сезонные колебания концентраций форм As [142]; в частности, As(III) и метильные формы As отсутствуют в холодные месяцы при температуре воды ниже 9—12°, вероятно, из-за резкого понижения природного биометилирования.

Формы MeЭ(V) и Me₂Э(V) повсеместно встречаются в фотической зоне океанов, но на их долю приходится только ~10% от общего содержания соответствующих растворенных СЭ [141, 145]. Вертикальные профили химических форм As, Sb и Ge в Балтийском море (где редокс-клин

Содержание химических форм олова (пмоль/л) в некоторых реках США и Европы [154]

Река	MeSn (IV)	Me ₂ Sn (IV)	Me ₃ Sn (IV)	Sn (неорг.)	Sn (общ.)
Колорадо	Следы	1,7	1,7	21,1	24,5
Миссисипи	11,8	26,1	0,8	1036	1075
Оклокони	1,7	0,8	0,8	35,4	38,7
Рейн	592,3	1769	13,5	155	2530
Майн	—	3,4	2,5	101,1	107

находится на глубине 170 м) (табл. 5) [143] контролируются биогеохимическими циклами.

Концентрации неорганических Se(IV) и Se(VI), возрастающие с глубиной в океанах, находятся в диапазонах 4—64 и 40—120 нг/л соответственно [148, 149]. В бескислородной морской воде обнаружен Se(—II), в основном в виде Se-аминокислот и (или) пептидов со связью Se—C [150]. Показано, что Se(IV) и Se(VI) содержится больше в морской, чем в поверхностной воде [29, 151]; для Se(—II,0) справедливо обратное утверждение [151]. Из форм ванадия определены в речных водах V(IV) и V(V) [152].

Преобладающие растворенные формы других важных СЭ в некоторых степенях окисления не могут быть определены в ПВ с помощью применяемых аналитических методов. К их числу относятся Pb(II), Mn(II), Co(II), Ni(II), Fe(III) и Sn(IV).

В настоящее время в ПВ найдены элементоорганические соединения только для СЭ IV и V главных подгрупп, а также ртути, что обусловлено гидролитической и окислительной неустойчивостью связи элемент—углерод для других СЭ. При этом за редким исключением в ПВ обнаружены только метильные производные СЭ, хотя ежегодно в мире химической промышленностью производятся тысячи тонн этильных, бутильных и фенильных соединений наиболее токсичных СЭ — Hg, Pb, As и Sn, часть которых в конечном итоге попадает в ПВ. Эти соединения, однако, неустойчивы и разлагаются в ПВ вследствие протекания микробиологических и химических процессов, которые сопровождаются последующим природным метилированием с образованием метильных производных СЭ (см. гл. VII).

Метильные соединения As и Sn рассмотрены выше. Из метилртутных производных MeHg(II) найдена в прибрежных морских водах Японии в концентрации 0,1 [81], а в речных водах Японии и Канады 2—8 нг/л [93], что составляет соответственно 1 и 30% от общего содержания ртути в этих водах. Кроме того, в поверхностных водах Японии обнаружено 0—4 нг/л Me₂Hg [153].

Более подробный материал собран для элементов IV группы. Метильные соединения германия найдены соответственно в Саргассовом и Беринговом морях, а также в речных и эстуарных водах США и Португалии в следующих диапазонах концентраций (нг/л): Ge(IV)—0,4÷12,3 и 0,6÷7,4, MeGe(IV)—18,2÷24,5 и 0÷19,6, Me₂Ge(IV)—8÷11,5 и 0÷12, Me₃Ge(IV)—0 и следы [32]. Вертикальные профили MeGe(IV) и Me₂Ge(IV) в Балтийском море приведены в табл. 5.

Концентрации производных метилолова в реках США и Европы указаны в табл. 6. Только 5% всего олова находится в метильной форме [154], однако содержание его в виде этих соединений резко возрастает в загрязненных реках Флориды (до 54%) [33] и Рейне (до 94%) [154]. В различных прибрежных морских и поверхностных водах в основном США и Канады, найдено соответственно: MeSn(IV)—0÷42 [33, 155, 156] и 0÷1220 [33, 52, 156], Me₂Sn(IV)—0÷200 [33, 155—157] и 0÷400 [33, 52, 156], Me₃Sn(IV)—0÷400 [33, 157] и 0—50 [33, 52], Me₄Sn 480 и 930 нг/л [157].

Громадные концентрации бутильных производных олова обнаружены в озере Мичиган и в поверхностных водах Канады: $\text{BuSn(IV)}—56 \div 8480$, $\text{Bu}_2\text{Sn(IV)}—10 \div 7300$ [52, 156] и $\text{Bu}_3\text{Sn(IV)}—10 \div 2910$ нг/л [52]. В реках и озерах Швейцарии этой последней формы содержится только 1—15 нг/л [158]. Полагают, что эти бутильные соединения имеют антропогенное происхождение и попадают в ПВ в результате, например, вымывания из красок корпусов лодок и судов или переноса через атмосферу [52]. Выявлено различие во взаимодействии разных форм олова с минеральными и органическими веществами в ПВ [159]. Устойчивость и степень разложения олово- и свинецорганических соединений в природных условиях в водных системах сильно зависят от числа органических групп, связанных с металлом [160, 161]. В реках Японии обнаружены силиконы в концентрациях от 2,0 до 54,2 мкг/л [162].

У. КОЛЛОИДНЫЕ И ВЗВЕШЕННЫЕ ЧАСТИЦЫ

1. Состав, свойства и распределение частиц

Принято считать, что фильтрование проб ПВ через мембранные фильтры с размером пор около 0,45 мкм позволяет отделять взвешенные формы любых химических ингредиентов от растворенных. Неоднократно отмечалось, однако, что растворенные формы обычно содержат довольно много субмикронных частиц и органических макромолекул (см., например, [10, 163, 164]), являющихся по своему размеру коллоидными частицами, происхождение, состав и природа которых до сих пор мало исследованы. Показано, что состав и содержание коллоидных частиц размером 0,0012—0,4 мкм, выделенных из речных и эстуарных вод, зависит от времени года и солености [165]. При этом зимой пресноводные коллоиды, представляющие собой в основном продукты континентального выветривания (глинистые минералы и оксид железа), с повышением солености воды обогащаются углеродом, а содержание их резко падает с 28,6 до 0,6 мг/л. Летом эти коллоиды обогащены углеродом в основном биогенного происхождения, а с ростом солености воды их концентрация изменяется незначительно с 1,9 до 0,7 мг/л. По данным пиролиза органической фракции этих коллоидов полагают, что она в основном состоит из выделений и продуктов разложения фитопланктона и микроорганизмов [166]. Показано [167], что в прибрежных морских водах среднее содержание коллоидного углерода независимо от сезона равно 0,15 мг/л, что составляет 11% от всего невзвешенного углерода. Найдено, что Fe(III) в речных водах находится в виде коллоидов, стабилизированных органическим веществом [163, 164, 168, 169], детергентами, силикатами и фосфатами, но не хлоридами, нитратами, гидрокарбонатами и сульфатами [169]. Основная часть коллоидного Al также покрыта органическим веществом; степень адсорбции этими коллоидами СЭ зависит от прочности образующихся комплексов СЭ с органическими лигандами [170].

Коллоиды в пресных водах являются электрически заряженными частицами, заряд которых обусловлен наличием ненасыщенных и разрушенных связей на поверхности кристалла и замещением структурных катионов в минеральной решетке катионами в другом валентном состоянии. Заряд на поверхности неорганических коллоидов может быть как положительным (гидроксид Al при высоком рН), так и отрицательным (кварц или глинистые минералы), а у органических коллоидов (ГВ) — только отрицательным. Уравновешивание отрицательного заряда коллоидов достигается связыванием СЭ в результате ионного обмена, поверхностной адсорбции и хелатирования [99, 171].

Содержание взвеси в речных водах изменяется от долей миллиграмма до десятков граммов в литре. Средняя концентрация ее в реках мира — около 0,5 г/л, а максимальная и минимальная величины для рек Азии и Южной Америки составляют 1,28 и 0,095 г/л соответственно [172]. В водах открытого океана ее содержится на несколько порядков

меньше: в поверхностных водах в зависимости от сезона — до нескольких сот микрограммов в литре, а на глубинах свыше 200 м — в среднем 10 мкг/л [173]. Основная часть взвешенных частиц имеет размеры меньше 10 мкм как в речных [94], так и в морских [173] водах, однако размер образуемых в океане биологических частиц может достигать 1 мм [173].

В речной взвеси содержится органического вещества от десятых долей до 20% [172, 174], а в океанской — 30—70% [173]. В терригенной (минеральной) речной взвеси преобладают кварц и глинистые минералы (иллит, хлорит, монтмориллонит и каолинит) [172], а в прибрежной морской — алюмосиликатные частицы, включающие глину и неводные минералы, и неалюмосиликатные минералы — кварц, пирит, доломит, барит, титанит, оксиды железа и титана [175].

Основная часть взвеси в поверхностных водах океана имеет биологическое происхождение — это карбонаты, опал, клеточное и аморфное органическое вещество [173, 176]. На ее долю приходится 60—90% общего количества взвеси, поступающей в глубокие воды вплоть до 5000 м [177—180] (например, собранная в глубоководные ловушки взвесь содержала 0—25% глины, 60—70% CaCO_3 , 0—15% опала и 8—12% органического углерода [180, 181]), несмотря на то, что большая часть взвеси минерализуется и потребляется гидробионтами при погружении.

Терригенная составляющая всей океанской взвеси равна лишь 0,5—10% [176], но в отличие от биогенной взвеси она не растворяется и не изменяется в толще воды и в донных осадках. В глубоких водах найдена взвесь антропогенного происхождения [182].

Из данных об основном химическом составе взвеси многих рек мира [94, 172], а также их средних значений [172, 183] следует, что речные взвеси занимают по своему составу промежуточное положение между осадочными породами и почвами. Это указывает на источник их происхождения. Изучен также основной химический состав морской взвеси [184, 185].

2. Общее содержание и распределение СЭ

В табл. 7 приведено содержание некоторых СЭ во взвеси крупных рек мира. Из отдельных стран наиболее полно изучен этот вопрос в Японии, где в 166 реках определено по 21 взвешенному СЭ [187]. Наибольшие концентрации во взвеси обычно имеют Fe и Mn и, например, в Миссисипи их содержание достигает 46,1 и 1,3 мг/г соответственно [87].

Содержание взвешенных форм СЭ в поверхностных водах зависит от концентрации взвеси, ее минералогического и гранулометрического состава, климатической зональности и времени года. Так, концентрации взвешенных СЭ на различных участках реки оказались обратно пропорциональны содержанию там взвеси [188], а в озере Онтарио они зависят от расстояния от берега и в среднем могут составлять 50—80, 10—40, 20—60 и >60% от общей концентрации Cu, Ni, Cd и Pb соответственно [189]. Содержание взвешенных Hg и MeHg(II), превалирующих во время весеннего половодья, резко падает в летний период [190].

Какая из двух основных фазовых форм СЭ, взвешенная или растворенная, является основной в речных водах, заранее сказать нельзя. Исключение составляет Al, взвешенная форма которого всегда является преобладающей [86, 172, 183]. Показано, что в речной взвеси доминируют Fe, Mn [86], Fe [191, 192], Fe, Mn, Ni, Co, Cr, Pb [183], Cd, Pb, Cu [193], содержится свыше 90% Fe, Mn, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb и Zn (р. Миссисипи) [87] и более 98% Hg (р. Темза) [92]. Относительная важность взвешенных форм уменьшается в ряду $\text{Al} > \text{Fe} > \text{Mn} > \text{Co} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Cu} > \text{Cd}$ [86]. С другой стороны, растворенная форма преобладает для Ni, Cu, Zn и Cd [86], Mn [193, 194], в этой форме находится ~70% Mn, Cu, Zn и 100% Cd [191], более 75% Fe, Cd, Cu и Zn [195]. Для корректных выводов из геохимических исследований желательно проводить многолетние ежемесячные измерения концентраций

Содержание СЭ во взвеси некоторых рек мира (мкг/г)

Река	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	V	Zn	Ссылки
Амазонка	41	193	266	105	105	232	426	[183]
Конго	25	175	—	74	455	163	400	[183]
Ганг	14	71	30	80	—	—	163	[183]
Гаронна	39	255	51	33	381	150	874	[183]
Меконг	20	102	107	99	113	175	300	[183]
Миссисипи	21	72	42	55	45	—	184	[183]
Нигер	40	150	60	—	—	180	—	[183]
Янцзы	25	83	70	78	65	—	108	[186]
Желтая	12	72	33	38	35	—	75	[186]
Дунай	16	140	189	89	—	—	322	[172]
Днепр	5	86	90	93	—	90	260	[172]
Дон	12	143	200	—	—	—	870	[172]
Волга	11	183	86	76	—	102	260	[172]

этих форм СЭ в реках [86]. Тем не менее следует отметить, что подавляющее большинство СЭ переносится в реках в основном во взвешенной форме [88, 172, 183].

Вследствие низких концентраций взвеси в морских и особенно в океанских водах в них содержится значительно меньше взвешенных СЭ по сравнению с речными водами. Например, в поверхностных водах центральной Атлантики они равны: Al — 78, Mn — 3,5, Fe — 222, Cr — 3,1, Ni — 1,8, Cu — 3,6, Pb — 4,5 и Zn — 16 нг/л [22]; в южной части Индийского океана найдено Pb — 35 и 260, Cd — 3,5 и 26, Cu — 100 и 730, Zn — 230 нг/л и 1700 мкг/г [196]. Определены также взвешенные СЭ в водах Балтийского моря [184], залива Аляска [185, 197], в планктоне Тихого океана [198]. Обращаясь к отдельным СЭ, отметим, что концентрации взвешенной ртути в прибрежных водах Японии равны 0,2—0,3 [84], в Тихом океане и Охотском море 0,5—0,9 [63], взвешенного Cr в Японском море 80 и Тихом океане 70 нг/л [85]. На взаимодействие растворенного Al с неорганическими детритами в толще воды, донных осадках и на поверхности раздела вода — осадок значительное влияние может оказывать давление [199]. Подчеркивается значение адсорбции на погружающейся органической взвеси для быстрого снижения концентрации Hg в прибрежных морских водах [122].

Взвешенные формы СЭ от их общего содержания могут составлять: для Hg — 3÷10 [63], для Ag — 10÷30 (Тихий океан) [61] для Zn, Cd и Cu соответственно 1,7, 3,3 и 9,8% (Балтийское море) [200].

Для окончательного удаления в морские и океанские осадки большинство растворенных СЭ адсорбируется на взвешенных частицах. Особенно важную роль в контроле распределения СЭ в океанах имеют биогенные частицы, образующиеся сначала в поверхностном слое из фитопланктона и в конечном счете погружающиеся в глубины океанов в виде детритового материала, основную часть которого составляют фекальные пеллеты, скорость погружения которых равна от нескольких до тысяч метров в день [1]. Определенная фракция каждого СЭ во взвеси реминерализуется и переходит в толщу воды, тогда как другая фракция СЭ оказывается в пелагических глинах и железо-марганцевых конкрециях, а затем апвеллингом переносится обратно в поверхностные воды.

Найдены скорости скевинджинга, являющегося важным фактором ограничения концентрации некоторых СЭ в океанах, и удаления СЭ из глубоких вод в донные осадки [181, 201—203]. Например, для Mn, Fe эти скорости равны 20—50, а для Cu, Co, Ni, Zn, V, Sr 0,1—0,4 мкмоль/см²·г [203]. Потоки взвешенных СЭ в глубокие воды могут претерпевать сезонные колебания в связи с цикличностью образования первичной продукции [202], причем биогенные частицы прочнее связывают СЭ по сравнению с минеральными [204].

3. Физико-химические формы СЭ

Во взвеси СЭ могут находиться в неподвижных (кристаллические решетки неразложившихся обломочных и глинистых минералов) и подвижных (поверхностная сорбция на органическом веществе и гидроксидах Fe и Mn) формах, причем только последние биологически доступны. Следует отметить, что в настоящее время отсутствуют методы независимого определения отдельных физико-химических форм СЭ во взвеси, что серьезно затрудняет сопоставление результатов, полученных разными авторами [172, 205, 206].

В речных взвесах обычно наиболее важное значение имеют кристаллическая форма и гидроксиды Fe и Mn [172]. Например, в реках Амазонка и Юкон эти формы вместе несут 65—92% Fe, Mn, Co, Cr и Cu [88]. Для ряда СЭ отмечено преобладание как подвижных [172, 207], так и органической и Mn-гидроксидной [207] форм. Выявлено также различие в соотношениях форм СЭ в разных гранулометрических фракциях взвеси [207, 208].

В согласии с отмеченным выше существенным различием в составе речных и морских взвесей показано [209], что во взвесах Индийского океана до 70% Al, Mn, Zn, Cu, Pb и Li находятся в адсорбированной и связанных с гидроксидами Fe и Mn формах, а в органической форме находится только 15% этих СЭ, тогда как во внутренних морях эта форма достигает 30—70%, что связано, видимо, с интенсивным поглощением СЭ фитопланктоном.

4. Механизмы связывания СЭ

Взвешенные частицы и донные осадки концентрируют СЭ по трем основным механизмам [206]: путем физико-химической адсорбции из толщи воды, биологического поглощения и седиментации обогащенной СЭ взвеси. На степень физико-химической адсорбции, подразделяющейся на физическую и химическую, а также на ионный обмен [210] влияет природа поверхности взвеси или донного осадка.

Наибольшее значение имеет физико-химическая адсорбция СЭ в различных типах ПВ на поверхностях глины, твердых органических веществ и оксидов металлов. Хотя ранее уделялось очень большое внимание сорбции СЭ глинами, в настоящее время считают [206], что при адсорбции СЭ из ПВ глины, вероятно, выступают только в роли подложек, покрытых органическим веществом или оксидами металлов. Поэтому поверхность глины здесь не будет рассматриваться.

Существуют три типа органических поверхностей [206]: 1) поверхность живых организмов, таких как бактерии и водоросли, а также, что особенно важно, морского планктона, в котором основная часть СЭ связана с нескелетными органическими фазами, а не с карбонатом кальция и опалом [198]; 2) поверхность, возникающая при разложении растительной и животной материи, а также при конденсации низкомолекулярных органических веществ с образованием высокомолекулярных органических веществ; она обладает многими свойствами полиэлектролитов и коллоидных частиц; 3) поверхность, образуемая низкомолекулярными органическими веществами, сорбированными на глинистых или металл-оксидных подложках [211, 212].

Хотя различие между этими тремя типами органических поверхностей не до конца выяснено с точки зрения способа концентрирования ими СЭ, принято считать, что в связывании участвует салициловая кислота. Предполагается также участие в механизме связывания СЭ карбоксильных и фенольных функциональных групп [212, 213], а также пептидов [214].

Отметим, что модели реакций, протекающих на поверхности в отсутствие органического вещества, нельзя применить к природным системам, поскольку в этом случае имеет место адсорбция природного органического вещества на поверхности взвеси [213, 215], которое, по крайней мере частично, ответственно за отрицательный электростатический

заряд почти всех взвешенных частиц [211, 216]. При этом количество адсорбированного органического вещества зависит от химического состава поверхности взвеси [215].

На поверхности оксидов металлов, наиболее важными из которых являются Al_2O_3 , $FeOOH$ и MnO_2 , в воде имеются гидроксильные группы [4]. Поэтому специфическую адсорбцию катионов и анионов рассматривают как результат их взаимодействия с этими группами на поверхности раздела вода — оксид. Степень связывания ионов СЭ на поверхности зависит от концентрации реагирующих форм и конкурирующих ионов, а также от pH и ионной силы среды [206]. Предложено несколько механизмов для объяснения сорбции СЭ [217], включая ионный обмен, поверхностную ионизацию и комплексообразование, в частности, образование фосфатов Zn и Pb [218].

Картина еще больше усложняется при рассмотрении гетерогенных оксидных поверхностей, где прочность связи СЭ с различными центрами может отличаться на порядок по величине [219]. Гидратированные оксидные поверхности могут адсорбировать органическое вещество также за счет лигандного обмена. При этом степень адсорбции зависит от pH и ММ [206].

Необходимо подчеркнуть, что природное органическое вещество, связывающее СЭ, может находиться в ПВ как в растворенном состоянии, так и в виде тонкой пленки, покрывающей взвешенные частицы. Природное органическое вещество можно считать наиболее важным фактором в цикле СЭ в ПВ [201, 205]. Это доказано для вод открытого океана, в которых распределение большинства СЭ контролируется их биологическим поглощением на поверхности и регенерацией в глубоких водах из погруженных биогенных остатков [1].

VI. ЭСТУАРНОЕ СМЕШЕНИЕ

Эстуарии, представляющие собой любые акватории, где морская вода смешивается с пресной водой материкового стока — устья рек, прибрежные бухты, марши, водоемы позади берегового бара, являющиеся одновременно зонами перехода от континента к океану и разрыва непрерывности свойств среды. В эстуариях на геохимическом барьере река — море происходят разнообразные гидродинамические, физико-химические и биологические процессы.

При эстуарном смешении в результате резкого снижения скорости речного потока осаждается более 90% речной взвеси вместе со связанными с ней СЭ [172, 220—223]. Мелкие частицы размером менее 2—5 мкм могут выводиться из толщи воды также за счет их укрупнения вследствие коагуляции, возникающей при нейтрализации или перезарядке глинистых частиц в результате смешения речных вод с сильным электролитом — морскими водами.

Концентрации неорганических и органических веществ, находящихся во взвешенном, коллоидном и растворенном состояниях, изменяются, часто весьма значительно, не только в результате взаимного разбавления пресных и морских вод, но и вследствие различных физико-химических превращений, которые происходят в неустойчивых условиях эстуарной среды за счет резкого изменения на малых расстояниях солености, pH, содержания взвеси и других факторов. К числу таких превращений относятся осаждение, сорбция, флоккуляция, комплексообразование и другие процессы. Гидрохимической границей между речными и морскими водами считают изогалину 2‰ [172], хотя относительное содержание основных ионов почти не изменяется только после 10‰.

Причины наблюдаемых вариаций в содержании как взвешенных, так и растворенных основных и следовых элементов в эстуарных водах, однако, не совсем ясны ввиду отсутствия полной гидрохимической и гидродинамической информации [220, 224]. Нередко для объяснения этих причин привлекают сорбционные процессы. Показано, что из числа основных катионов Са во взвеси обменивается на Na и, в меньшей степе-

ни, на К, а Mg мало участвует в обменных реакциях [225]. Среди СЭ из взвеси в воду десорбируются Fe [226], Mn [224, 227], Cu [224, 228], Cd [227, 229], Pb [120], Ba, Co, Cs, Zn [229]. Рост концентраций растворенных СЭ, например Cu, часто связывают с их мобилизацией из ресуспендированных донных осадков при высоких соленостях [228] (подробности см. в гл. VII).

В целом ясное представление о роли сорбции в эстуарных процессах отсутствует. В то же время есть веские доказательства преобладающего влияния физических [224, 230, 231] (например седиментационных и гидрологических [230]), а не физико-химических процессов на химический состав взвеси в эстуариях.

При эстуарном смешении вод взвешенные или растворенные компоненты ведут себя консервативно, когда они участвуют только в процессе физического (механического) смешения или неконсервативно, когда они участвуют в различных физико-химических реакциях или в биологическом круговороте. В первом случае их концентрации линейно зависят от солености и поэтому по степени наблюдаемых отклонений от прямой можно оценить величину привноса или удаления компонентов [220].

Для растворенных неорганических и органических веществ в эстуарной зоне весьма важным процессом является флокуляция, т. е. их преобразование во взвешенные аморфные частицы, происходящее с ростом солености и pH воды. Наиболее важной предпосылкой флокуляции является присутствие в речных водах растворенного Fe, которое, как полагают на основании ряда косвенных данных, находится в основном в виде гидроксидов Fe(III), стабилизированных в коллоидном состоянии ГК за счет химического связывания [99, 163, 168] (хотя недавно появились возражения против этого последнего предположения [232]). При эстуарном смешении вод коллоидные Fe и ГК флокулируют вследствие их дестабилизации катионами морской воды [163, 168]. Не совсем ясно, однако, связана ли эта дестабилизация речных коллоидов с полной [163] или только с частичной [233] нейтрализацией отрицательного заряда. В отличие от Fe и ГК растворенное органическое вещество ведет себя консервативно [164, 168, 233—235]. Скорость флокуляции возрастает с увеличением солености вплоть до 15—18‰, а при определенных ее значениях основная масса флокулов образуется в первые 0,5 ч после начала смешения [236, 237].

Флокуляция является основным механизмом удаления растворенных СЭ из речной воды посредством соосаждения и адсорбции на образующихся флокулах гидроксидов Fe и ГК [236, 237]. Например, удаление СЭ из речной воды может достигать [236]: для Fe — 95, Al — 20, Cu и Ni — 40, Mn — 25÷45 и Co — 10%. Флокулируют также As [142] и Hg, Bi, Sn [229]. Отметим, что при этом теряется 65% ГК, что однако соответствует только 3% растворенного органического вещества [168]. Содержание органического вещества в речных водах может быть регулирующим фактором в удалении СЭ [238]: редкоземельные элементы удаляются на 60—95% при высокой концентрации органического вещества и остаются в воде при низкой. Удаление СЭ в эстуарной зоне подтверждено полевыми наблюдениями [115, 163, 172, 224, 239, 240]. Степень удаления может существенно зависеть от формы СЭ. Например, неорганическая коллоидная форма Se удаляется количественно, а органическая — только на 50% [119]. Эстуарии представляя собой ловушки для СЭ в процессе их переноса из речной воды в морскую, что может быть одним из объяснений относительно низких концентраций СЭ в морской среде по сравнению с речной [241]. Вместе с тем показано консервативное поведение Mn [164, 172, 235], Cu [115, 242, 243], Ni [242, 243], Cd, Zn [242], Cr [244]. Форма СЭ может сильно влиять на его поведение: например, соединения состава R_nPb (где R — органический радикал) ведут себя консервативно, а неорганический Pb — наоборот [245].

В целом геохимия СЭ в эстуариях, зависящая также от их типа и физико-географических условий среды, очень сложна и пока слабо изу-

чена. Представления о поведении и оценки потерь растворенных и взвешенных СЭ в эстуариях разных рек нередко противоречивы и сильно колеблются. Сказывается также атмосферный привнос СЭ [246]. Тем не менее можно считать доказанным, что эстуарии являются ловушками для большинства растворенных и взвешенных веществ на их пути в океан.

VII. ДОННЫЕ ОСАДКИ И ПОРОВЫЕ ВОДЫ

1. Общее содержание и распределение СЭ

Обычно морские, прибрежные и эстуарные осадки состоят из двух слоев — верхнего окисленного красновато-коричневого цвета и нижнего восстановленного оливково-зеленого цвета. Вариации в толщине поверхностного окисленного слоя вплоть до 1 мм зависят от привноса на дно органического вещества и скоростей его разложения (гибели). Кислород диффундирует через окисленный слой вниз, а образовавшийся в восстановленном слое за счет восстанавливающих сульфаты бактерий свободный H_2S (иногда и без его выделения [247]) — вверх. Восстановленный слой содержит бентосные организмы. Недавно показано [248], что в морских осадках цветовой переход от коричневого к зеленому сопровождается восстановлением в поровых водах $Fe(III)$ до $Fe(II)$.

В акваториях с ограниченной циркуляцией, например, в Черном море и фиордах, кислород не поступает в глубокие воды и поэтому даже в придонном слое присутствует H_2S . В этом случае осадки окрашены в черный цвет и не содержат бентосных организмов.

Поровые воды, пропитывающие донные осадки, всегда отличаются по химическому составу от покрывающих их (придонных) вод тем, что в них концентрации растворенных O_2 и SO_4^{2-} понижены, а бикарбоната повышены. В поровых водах восстановленных осадков могут восстанавливаться не только SO_4^{2-} до H_2S , но также CO_2 до CH_4 и NO_3^- до NH_3 .

Вследствие протекания диагенетических процессов в стареющих осадках в основном в поровых водах, их химический состав важен для выявления механизмов диагенеза. Однако несмотря на то, что поровые воды обычно обогащены СЭ в десять и более раз по сравнению с основной водной толщей, их вклад в общее содержание СЭ в мокром осадке незначителен (библиографию см. в [249]).

Донные осадки обогащаются СЭ в основном в результате протекания трех процессов: 1) погружения на дно взвешенных частиц; 2) переноса вдоль дна взвешенных частиц (в реках); 3) сорбции растворенных СЭ из воды при ее контакте с осадком. Наиболее важным процессом является седиментация взвеси, в которой можно выделить детритовую, биогенную и осажденную фракции. Детритовые частицы содержат СЭ внутри кристаллических решеток, в адсорбированном состоянии на поверхностях, в обменных центрах глинистых минералов и в поверхностных слоях, образованных гидроксидами металлов или органическим веществом. Биогенные частицы могут содержать СЭ внутри скелетных неорганических веществ, в адсорбированном состоянии на поверхностях, в обменных центрах, в органическом веществе, в связанном виде и в оболочках, покрывающих гидроксиды металлов. В осажденной фракции, включающей карбонаты кальция, гидроксиды и сульфиды металлов, адсорбированные СЭ находятся на поверхности [249].

Содержание СЭ в осадках различных акваторий сильно колеблется, иногда на 2—3 порядка по величине, в основном в связи с различной степенью их загрязнения. В ряде обзоров рассмотрены концентрации СЭ в прибрежных [250], озерных и морских [249] осадках. В работе [251] проанализировано содержание в различных типах осадков кадмия. Имеются сведения о концентрации СЭ в речных [252, 253], озерных [189, 254], прибрежных [197, 255—264] и океанских [265] осадках.

Эстуарные осадки, представляющие собой ловушки для выносимых реками многих взвешенных и растворенных СЭ, относятся к числу наи-

Средние концентрации СЭ в эстуарных осадках (мкг/г сухой массы)

Эстуарий	Mn	Cu	Cd	Ni	Pb	Hg	Zn	Ссылки
Эмс	—	24	0,7	27	47	—	150	[266]
Рейн	—	99	5,0	31	213	—	870	[266]
Везер	—	42	2,4	58	154	—	393	[267]
Св. Лаврентия	—	24	0,22	33	30	0,45	115	[268]
Мирамиши	417	27	—	45	83	0,34	219	[269]
Койима	703	37	0,61	—	27	—	177	[270]
Нью-Джерси	—	66	2,24	36	128	0,66	218	[271]
Мерси	564	41	5,3	—	57	—	236	[272]
Сент-Джон	296	16	0,16	16	24	0,04	53	[273]

более загрязненных. Содержание в них некоторых СЭ приведено в табл. 8. Обращают на себя внимание эстуарии Рейна и Нью-Джерси, в осадках которых содержатся значительные концентрации Pb и Cu. Концентрации As в осадках 27 эстуариев Великобритании отличаются по величине на 3 порядка. В частности, в астуарии Темзы его содержится 4—6 мкг/г [274], тогда как максимальная концентрация достигает 2500 мкг/г.

Особенно подробно изучено в ряде стран Европы распределение ртути. Так, в осадках свыше 30 эстуариев Великобритании ее содержится 0,018—29 [275—279], а в осадках 220 озер Швеции 0,05—0,5 мкг/г [280], причем в исследованные озера никогда ранее не сбрасывались сточные воды. В океанских осадках содержание Hg коррелирует с подводной вулканической активностью [281].

Поступившие в различные акватории разнообразными путями — из атмосферы, рек, при сбросах сточных вод и т. д. — СЭ неизбежно аккумулируются в донных осадках. Поэтому взятые без нарушения стратификации керны донных осадков могут отражать поступление СЭ в исследуемые водоемы за любой отрезок времени, до сотен лет включительно. Геохронологию донных осадков обычно определяют, анализируя распределение по глубине изотопа ^{210}Pb , однако для более точной датировки применяют сочетания разных радионуклидов, число которых довольно значительно (например, ^{137}Cs , ^{238}Pu , $^{239, 240}\text{Pu}$, ^{241}Am и ^{244}Cm) [282].

В поверхностных слоях озерных, эстуарных и прибрежных морских осадков вблизи горнорудных, промышленных и городских районов концентрации СЭ могут быть в 5—10 и более раз выше, чем 50—100 и более лет назад, что свидетельствует об их антропогенном происхождении. Кроме сведений, которые содержатся в упомянутой ранее работе [16], имеются данные о геохронологии СЭ в донных осадках прудов [283], озер [282, 284—288], рек [282, 289], эстуариев [290, 291], фиордов [292—294] и прибрежных районов морей [295—298]. Историческая запись вертикальных профилей Zn, Pb, Cr, Cu, As, Ni, Cd и Hg в осадках Рейна более чем за 50 лет приведена на рис. 2 [289].

В осадках, однако, СЭ распределены неравномерно, причем их концентрации обычно возрастают по мере уменьшения размера частиц [249]. Разница в концентрациях достигает в некоторых случаях порядка и более. Наблюдаемый разброс можно значительно снизить, если пользоваться различными методами коррекции [15, 299]. Обычно анализируют фракцию размером менее 63 мкм [300], хотя показано [299], что в эстуарных осадках содержание многих СЭ во фракции размером до 20 мкм изменяется от одной пробы к другой в несколько раз меньше, чем во фракции размером до 63 мкм. Поэтому необходимо систематическое исследование различных типов донных осадков для окончательного выбора размера фракции, наиболее подходящей для проведения мониторинга СЭ.

2. Физико-химические и химические формы СЭ

Внутри донных осадков СЭ распределены между различными физико-химическими формами (геохимическими фракциями), зависящими от Eh и pH [301], и отличающимися по мобильности, выщелачиваемости и биодоступности. Для облегчения понимания геохимического распределения СЭ обычно проводят геохимическое фракционирование осадков методами одно- или многоступенчатых последовательных экстракций, которые позволяют селективно выщелачивать подходящими химическими реагентами каждую из идентифицированных фракций. Следовые элементы, связанные с кристаллическими решетками силикатных пород, называют литогенными, а соответствующие фракции остаточными. Следовые элементы, находящиеся во всех остальных геохимических фракциях, являются нелитогенными, по уровню их концентраций можно судить о степени загрязненности данного осадка (акватории).

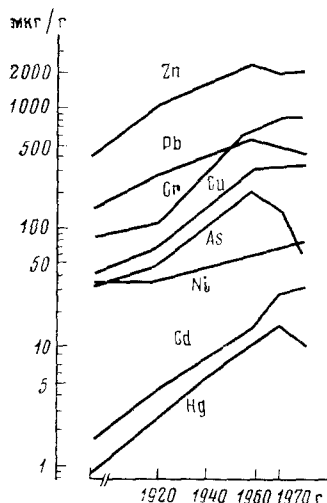


Рис. 2. Изменение во времени концентрации СЭ в донных осадках р. Рейн [289]

принимаемого реагента, позволяют определять или какую-то одну из нелитогенных фракций СЭ, или различные их сочетания. Для более полного изучения физико-химических форм СЭ применяют двух- [289], трех- [306], четырех- [272], пяти- [267, 303, 307], шести- [308] и семиступенчатые [15] экстракции. Обсуждены достоинства и недостатки экстракционных методов [15, 302, 309, 310]. Следует подчеркнуть, что методы многоступенчатых последовательных экстракций не являются полностью селективными, на реакции всегда оказывают влияние такие, например, факторы, как продолжительность экстракции, температура, отношение объемов осадка и экстрагента [15, 309], реадсорбция СЭ [311]. Несмотря на это они широко применяются.

В зависимости от происхождения, состава и степени загрязнения осадка основная часть СЭ может находиться в различных геохимических фракциях. Нелитогенные СЭ часто связаны с органическим веществом [205, 269, 272, 308, 312, 313], что особенно характерно для ртути [259, 275, 277, 278, 314], а также с оксидами Fe (основная часть As [315—317]) и Mn [205, 259, 308, 317—320], сульфидами [259, 313, 320], карбонатами [320—322], фосфатами [319]. Изучены также океанские осадки [317, 323].

Примеры применения семиступенчатой экстракции к осадкам Рейна и эстуария Эмса представлены в табл. 9 [15], данные из которой указывают на значительное уменьшение доли остаточной фракции для Zn, Cu и Pb несмотря на возрастание их общей концентрации вследствие загрязнения осадков. Значительные количества Zn, Cu, Cd и Pb присутствуют в карбонатной фракции, тогда как доля обмениваемой формы значительна только для кадмия.

Химические формы СЭ, за исключением ртути, мало исследованы в осадках. Показано, что содержание MeHg(II) в различных эстуарных и прибрежных осадках обычно составляет менее 1% от Hg (общей) [275, 278, 324]. Концентрация MeHg(II) контролируется в основном содержанием сульфидов, а не Hg (общей) и органического вещества. При определенной концентрации сульфидов уровень MeHg(II) резко падает, видимо вследствие протекания реакции диспропорционирования:



Физико-химические формы СЭ (%) в донных осадках Рейна (А) и эстуария Эмса (Б) [15]

Формы	Zn		Ni		Cu		Pb		Cd
	А	Б	А	Б	А	Б	А	Б	А
Обмениваемые	9	2	6	3	1	2	3	<1	18
Карбонатные	37	31	13	10	28	19	52	35	38
Легко восстанавливаемые	39	24	25	28	3	3	6	4	23
Умеренно восстанавливаемые	5	12	17	15	30	29	23	29	1
Несиликатное железо	1	2	6	—	2	5	6	11	—
Органические и сульфидные	<1	3	3	6	4	3	<1	<1	6
Остаточные	9	26	40	38	32	39	10	20	14
Общая концентрация (мкг/г)	922	227	84	42	209	26	144	66	10

Образующаяся диметилртуть испаряется и переносится через толщу воды в атмосферу [279].

Преобладание той или иной формы олова зависит от типа осадков [155]. В частично восстановленных и загрязненных морских осадках превалирует MeSn(IV) , в окисленных и загрязненных — $\text{Me}_2\text{Sn(IV)}$, а в окисленных и незагрязненных — $\text{Me}_3\text{Sn(IV)}$. Показано [155], что в осадках Балтийского и Средиземного морей содержится соответственно первой формы 0,5 и 0, второй — 0,3 и 2,6, а третьей — 0 и 8,6 нг/г. В осадках озер Канады обнаружены следующие бутильные производные олова (мкг/г) [325]: $\text{BuSn(IV)}—0,013÷0,58$, $\text{Bu}_2\text{Sn(IV)}—0,05÷0,35$, $\text{Bu}_3\text{Sn(IV)}—0,11÷0,40$. Найдены также смешанные соединения, образующиеся, видимо, в результате метилирования: $\text{Bu}_2\text{SnMe}_2—0,011÷0,012$ и $\text{Bu}_3\text{SnMe}—0,011÷0,023$ мкг/г. В осадках озер Швейцарии содержится 0,002—0,016 мкг/г $\text{Bu}_3\text{Sn(IV)}$ [158]. В речных и прибрежных осадках найдено соответственно 0,3—5,8 [162, 326] и 0,61 мкг/г [326] силиконов.

3. Поровые воды

Концентрация и распределение СЭ и их форм в поровых водах зависят от Eh, pH, содержания и форм органического вещества, соединений Fe и Mn (амфотерных оксидов, сульфидов, карбонатов и др.). Поровые воды являются средой, в которой осуществляется перенос СЭ внутри поверхностных осадков. Верхний слой этих осадков толщиной 10—20 см наиболее важен для обмена между осадками и придонными водами [327]. В морских осадках в окисленной зоне концентрации Mn и Ni те же, что и в придонной воде, тогда как в Mn-восстановленной зоне они возрастают примерно в 10.000 и 40 раз соответственно [328]. Содержание Si в окисленных поровых водах в 10 и более раз выше, чем в при-

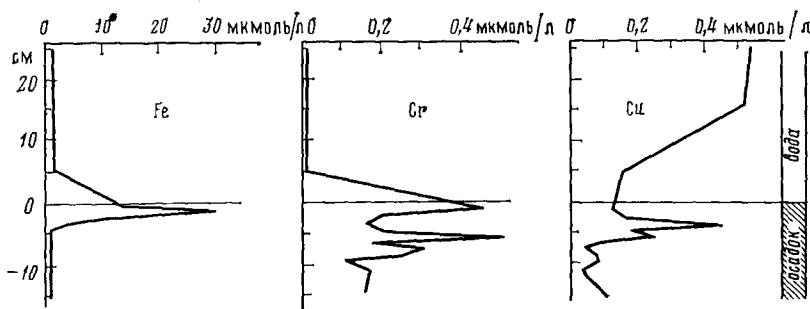


Рис. 3. Вертикальное распределение Fe, Cr и Si в придонной и поровой водах прибрежных донных осадков Средиземного моря [322]

донной воде [328—330]. Это обусловлено связыванием меди органическим веществом [328, 330], что является также причиной возрастания концентрации Мо, V и Cr в восстановленных осадках с увеличением глубины [331].

Особенно много СЭ содержат поровые воды загрязненных осадков. Например, в поровых водах озера найдено приблизительно по 0,15 мг/л As(III) и As(V) [332], реки — 5,85—6,88 г/л As (общего) (в том числе 6—10% неорганического As и ~90% $\text{MeAsO}(\text{OH})_2$) [333], эстуария — 3,8 мкг/л Hg [334]. В последнем случае отмечен рост в 7,3—15 раз концентраций Cr, Cu, Zn, Pb, Ag, Ni и Fe и в 620 и 37 раз соответственно Mn и Co по сравнению с придонными водами [335]. Обнаружены большие сезонные вариации в содержании Fe, Mn, Cu и Mo [336]. Профили концентраций Fe, Cr и Cu в придонных и поровых водах прибрежных морских осадков приведены на рис. 3 [322].

4. Ремобилизация СЭ

Находящиеся в донных осадках и взвеси СЭ под влиянием химических изменений в ПВ и микробиологических процессов в водных средах могут быть ремобилизованы в воду. Ремобилизация вызывается четырьмя типами химических изменений в воде [15]: 1) повышением концентраций солей, щелочные щелочно-земельные катионы которых могут конкурировать с ионами СЭ за сорбцию на частицах; 2) изменением окислительно-восстановительных условий, обычно в связи с уменьшением содержания кислорода вследствие повышения эвтрофикации; при этом гидроксиды Fe и Mn частично или полностью растворяются за счет восстановления до Fe(II) и Mn(II), а часть связанных с ними СЭ выделяется (ремобилизацией Mn, Cu и Cd из частично восстановленных осадков с последующим вертикальным переносом в поверхностные воды объяснен значительный рост их концентраций в шельфовых водах Великобритании [337]); 3) понижением pH, приводящим к растворению гидроксидов и карбонатов, а также к росту десорбции СЭ вследствие конкуренции с H^+ ; оно происходит или при окислении сульфидов в незагрязненных ПАВ, или при выпадении кислотных дождей, что характерно для многих озер Северной Европы и Северной Америки. В последнем случае показано [320], что Zn, Co и Ni ремобилизуются в основном из фракции легко восстанавливаемых осадков, Cd — из органической фазы, а Cu и Pb переходят в воду только в незначительной степени; 4) возрастающим использованием природных и синтетических комплексообразующих реагентов, которые могут образовывать растворимые и прочные комплексы с СЭ, в противном случае адсорбирующихся на твердых частицах.

Биологическая ремобилизация СЭ может осуществляться косвенным путем в результате деятельности бентосных организмов, повышающих вентиляцию осадков окисленными донными водами [338, 339] и препятствующих тем самым образованию в поровых водах практически нерастворимых сульфидов СЭ класса В [340, 341].

Более важными являются микробиологические процессы в осадках, в которых СЭ связаны с органическим веществом, имеющим вследствие диагенеза более высокую ММ и меньшее число функциональных групп. Ремобилизация СЭ происходит главным образом тремя основными способами [15]: 1) разложением органического вещества до соединений, обладающих меньшей ММ, но лучше связывающих СЭ (см., например, [342]); 2) изменением физических свойств среды, например, Eh и pH, вследствие метаболической активности; 3) превращением неорганических соединений СЭ в элементоорганические.

5. Природное метилирование

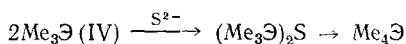
Наибольшее значение из микробиологических процессов имеет биометилирование, так как до сих пор нет убедительных доказательств биосинтеза элементоорганических соединений, содержащих другие ал-

кильные или ароматические радикалы [343]. Кроме описанных в обзорах [16, 18, 343, 344] экспериментальных доказательств биометилирования СЭ в осадках, недавно обнаружено биометилирование As пресноводными зелеными водорослями [345], метилирование Sn в эстуарных осадках [157, 346], Hg в толще речных [347], озерных [348] и морских [349] вод. Исследованы сезонные вариации этих процессов [190, 348], влияние морских солей на образование и стабильность MeHg(II) в аэробных и анаэробных условиях [350] и pH на образование метильных соединений Hg и As [351].

Содержание метильных производных Hg, Sn, Pb, As, Sb и Se в ПВ, взвеси и осадках указано выше в соответствующих разделах. В биологических системах, в частности, в микроорганизмах, метилирующими реагентами являются Me—CoB₁₂, S-аденозинметнион и N⁵-метилтетрагидрофолаты. Механизм метилирования реагентом MeCoB₁₂ зависит от степени окисления СЭ и величины потенциала восстановления и может быть электрофильным или радикальным [18, 343, 352].

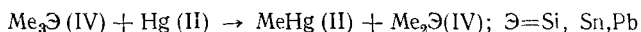
Биометилирование СЭ всегда сопровождается обратным процессом биометилирования их метильных производных [16, 344], чем объясняются, в частности, низкие концентрации MeHg(II) в ПВ и осадках. Количество ртути в этой форме составляет менее 1% от ее общего содержания.

Необходимо отметить, однако, что выяснены далеко не все вопросы биопревращений СЭ. Так, вопреки прежним экспериментальным данным, недавно показано отсутствие биометилирования Pb [353] и Me₃SnCl [354]. Обнаруженные соединения Me₃Э (Э=Sn, Pb) образуются за счет химического диспропорционирования, например, в присутствии соединений серы [354, 355]



В речных осадках ГК и фульвокислоты также могут метилировать Hg(II) в MeHg [103, 356], причем из входящих в их состав метилирующих реагентов наиболее сильным является 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол, а более слабыми — мезитилен и *n*-ксилол [357].

В водных растворах MeHg(II) получена из Hg(II) также в присутствии метанола, уксусной и пропионовой кислот, алифатических α-аминокислот (при фотолизе), а также в результате трансметилирования [18, 343]



Роль подобных реакций в геохимических циклах СЭ не совсем понятна.

6. Железо-марганцевые конкреции

В связи с освоением минеральных ресурсов Мирового океана важное значение приобрел аутигенный компонент его донных осадков — железо-марганцевые конкреции, химия которых ранее рассмотрена в [358]. Ниже изложены результаты последних исследований роли СЭ и их форм в конкрециях Тихого океана.

Плотность копкреций может достигать 300 единиц на м² или 30 кг/м². Их размеры в среднем составляют около 4 см, но встречаются и конкреции до 20 см. Они растут со средней скоростью от 30 до 300 мм за миллион лет [359]. Отношение Mn/Fe в них колеблется от 5,6 до 70, причем более 99% Mn находится в форме Mn(IV) [360], хотя, вероятно, основным диагенетическим источником является Mn(II), образующийся из Mn(IV) вблизи от поверхности раздела осадок — вода [361]. Этот процесс является частью хорошо исследованной ремобилизации Mn из осадков [328, 330, 362], оказывающей решающее влияние на его распределение в придонных водах.

Конкреции реагируют на эту ремобилизацию более быстрым приращением своего объема со стороны, которая контактирует с осадком [363]. Эта сторона растет быстрее по сравнению с верхушечной частью

почти в 4 раза [359]. Типичная конкреция состоит из двух композиционно отделенных недетритовых компонентов [359]: донная часть обогащена Mn, Mg, Ca, U и Sb, а верхушечная — Fe, Ni, Cu, Zn, Co, Th и редкоземельными элементами. Эти различия в химическом составе отдельных частей конкреций объясняют переменным вкладом следующих процессов [364]: 1) гидрогенного, который приводит к прямому осаждению или аккумулярованию коллоидных оксидов СЭ из морской воды; 2) окислительного диагенеза, протекающего в окисленных осадках, который способствует увеличению содержания СЭ в конкреции; 3) восстановительного диагенеза, который обеспечивает восстановление Mn(IV) до Mn(II) органическим веществом с последующим окислением его вновь до Mn(IV). Конкреции также найдены в районах с очень медленной седиментацией взвеси. В этом случае приращение массы конкреций осуществляется за счет донных вод с повышенным содержанием взвешенных и растворенных СЭ, приносимых туда донными течениями [365].

В конкрециях, а также в ряде аутигенных минералов (апатите, барите, опале и карбонате) СЭ преимущественно концентрируются в алюмосиликатной, Mn- и Fe-оксидных фазах, что связано с особенностями химических форм СЭ в морской воде и физико-химических свойств этих фаз [366]. Показано, что в конкрециях СЭ имеют различные степени окисления, например, Co(III), Pb(II), Pb(IV), Ti(IV) [367] и Cu(II), Ni(II) [368].

* *
*

В изучении форм СЭ в природных водных средах за последние годы достигнуты существенные успехи. Особенно важно выявление связи между формами СЭ в абиотических фазах природных водных сред и их действием на гидробионты. Однако экспериментального материала пока явно недостаточно, чтобы делать определенные выводы о влиянии разных форм СЭ антропогенного происхождения на здоровье конкретных водоемов, что является одной из основных задач биогеохимии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bruland K. W. In: Chemical Oceanography, v. 8/Ed. by Riley J. P., Chester R. L.: Acad. Press, 1983, p. 398.
2. Trace Metals in Sea Water/Ed. by Wong C. S., Boyle E., Bruland K. W., Burton J. D., Goldberg E. D. L.: Plenum Press, 1983. 920 p.
3. Florence T. M., Batley G. E. CRC Critical Rev. Anal. Chem., 1980, v. 9, p. 219.
4. Stumm W., Morgan J. J. Aquatic Chemistry. N. Y.: Wiley, 1981. 780 p.
5. Turner D. R., Whitfield M., Dickson A. G. Geochim. Cosmochim. Acta, 1981, v. 45, p. 855.
6. Hoffmann M. R. Envir. Sci. Technol., 1981, v. 15, p. 345.
7. Прокофьев А. К. Успехи химии, 1983, т. 52, с. 483.
8. Линник П. Н., Набижанец Б. И. Водные ресурсы, 1980, с. 148.
9. Astruc M., Lecomte J., Mericam P. Envir. Techn. Letters, 1981, v. 2, p. 1.
10. Florence T. M. Talanta, 1982, v. 29, p. 345.
11. De Mora S. J., Harrison R. M. Water Res., 1983, v. 17, p. 723.
12. Batley G. E. In: Trace Element Speciation in Surface Waters and its Ecological Implication/Ed. by Leppard G. G. N. Y.: Plenum Press, 1983, p. 17.
13. Brüggemann L. Sci. Total Envir., 1984, v. 37, p. 41.
14. Nürnberg H. W. Anal. Chim. Acta, 1984, v. 164, p. 1.
15. Förstner U., Wittmann G. T. W. Metal Pollution in the Aquatic Environment. Berlin: Springer, 1981. 486 p.
16. Прокофьев А. К. Успехи химии, 1981, т. 50, с. 54.
17. Simpson W. R. Prog. Oceanog., 1981, v. 10, p. 1.
18. Organometals and Organometaloids. Occurance and Fate in the Environment/Ed. by Brinckman F. E., Bellama J. M. ACS symp. ser. № 82. Washington: Amer. Chem. Soc., 1978. 447 p.
19. Graig P. J. In: Comprehensive Organometallic Chemistry, v. 2/Ed. by Wilkinson G., Stone F. G., Abel E. W. N. Y.: Pergamon Press, 1982, p. 979.
20. Демина Л. Л. Формы миграции тяжелых металлов в океане. М.: Наука, 1982, 120 с.
21. Duce R. A., Arimoto R., Ray B. J., Unni C. K., Harder P. J. J. Geophys. Res., 1983, v. 88C, p. 5321.
22. Buat-Menard P., Chesselet R. Earth Planet. Sci. Letters, 1979, v. 42, p. 399.
23. Миклишанский А. З. В сб.: Биогеохимия океана/Под ред. Мониной А. С., Лисицина А. П. М.: Наука, 1983, с. 72.

24. Миклишанский А. З., Яковлева Ю. В., Савельев Б. В., Атрашкевич В. В. Геохимия, 1981, с. 927.
25. Chester R., Sharples E. J., Murphy K., Saydam A. C., Sanders G. S. Mar. Chem., 1983, v. 13, p. 57.
26. Settle D. M., Patterson C. C. J. Geophys. Res., 1982, v. 87C, p. 8557.
27. Fitzgerald W. F., Gill G. A., Hewitt A. D. см. [2], p. 297.
28. Muhlbaier J., Tisue G. T. Water Air Soil Poll., 1981, v. 15, p. 49.
29. Cutter G. A. Anal. Chim. Acta, 1978, v. 98, p. 59.
30. Andreae M. O. Anal. Chem., 1977, v. 49, p. 820.
31. Chakraborti D., De Jonghe W., Adams F. Anal. Chim. Acta, 1980, v. 120, p. 121.
32. Hambrick III G. A., Froelich P. N., Andreae M. O., Lewis B. L. Anal. Chem., 1984, v. 56, p. 421.
33. Brame R. S., Tompkins M. A. Ibid., 1979, v. 51, p. 12.
34. Chakraborti D., De Jonghe W. R. A., Van Mol W. E., Van Cleuvenbergen R. J. A., Adams F. C. Anal. Chem., 1984, v. 56, p. 2692.
35. Minagawa K., Takizawa Y., Kijune I. Anal. Chim. Acta, 1980, v. 115, p. 103.
36. Slemr F., Seiler W., Schuster G. J. Geophys. Res., 1981, v. 86C, p. 1159.
37. Brinckman F. E., Olsen G. J., Iverson W. P. In: Atmospheric chemistry/Ed. by Goldberg E. D. Berlin: Springer, 1982, p. 231.
38. Hodge V., Joushon S. R., Goldberg E. D. Geochem. J., 1978, v. 12, p. 7.
39. Klinkhammer G. P., Bender M. L. Earth Planet. Sci. Letters, 1980, v. 46, p. 361.
40. Measures C. I., Grant B., Khadem M., Lee D. S., Edmond J. M. Ibid., 1984, v. 71, p. 1.
41. Schaule B. K., Patterson C. C. Ibid., 1981, v. 54, p. 97.
42. Flegal A. R., Patterson C. C. Ibid., 1983, v. 64, p. 19.
43. Hunter K. A. Mar. Chem., 1980, v. 9, p. 49.
44. Jaworowski Z., Bysiek M., Kownacka L. Geochim. Cosmochim. Acta, 1981, v. 45, p. 2185.
45. Hardy J. T. Prog. Oceanogr., 1982, v. 11, p. 307.
46. Lion L. W., Leckie J. O. Ann. Rev. Earth Planet. Sci., 1981, v. 9, p. 449.
47. Pellenberg R. E. Estuar. Coast. Shelf Sci., 1984, v. 18, p. 331.
48. Elzerman A. W., Armstrong D. E., Andren A. W. Envir. Sci. Technol., 1979, v. 13, p. 720.
49. Barnes R. K., Batley G. E., Sharp J. H. Austral. J. Mar. Freshwater Res., 1982, v. 33, p. 417.
50. Lion L. W., Leckie J. O. Limnol. Oceanogr., 1982, v. 27, p. 111.
51. Pattenden N. J., Cambray R. S., Playford K. Geochim. Cosmochim. Acta, 1981, v. 45, p. 93.
52. Maguire R. J., Chau Y. K., Bengert G. A., Hale E. J., Wong P. T. S., Kramar O. Envir. Sci. Technol., 1982, v. 16, p. 698.
53. Wallace G. T. Mar. Chem., 1982, v. 11, p. 379.
54. Bacon M. P., Elzerman A. W. Nature, 1980, v. 284, p. 332.
55. Nürnberg H. W., Mart L., Rützel H., Sipos L. Chem. Geol., 1983, v. 40, p. 97.
56. Kremling K. In: Methods of Seawater Analysis/Ed. by Grasshoff K., Ehrhardt M., Kremling K. Weinheim: Verlag Chemie, 1983, p. 189.
57. Quinby-Hunt M. S., Turekian K. K. EOS Trans. Amer. Geophys. Union, 1983, v. 64, p. 130.
58. Yeast P. A., Campbell J. A. Mar. Chem., 1983, v. 12, p. 43.
59. Jones C. J., Murray J. W. Limnol. Oceanogr., 1984, v. 29, p. 711.
60. Knauer G. A., Martin J. H., Gordon R. M. Nature, 1982, v. 297, p. 49.
61. Martin J. H., Knauer G. A., Gordon R. M. Ibid., 1983, v. 305, p. 306.
62. Gordon R. M., Martin J. H., Knauer G. A. Ibid., 1982, v. 299, p. 611.
63. Mijake Y., Susuki Y. Deep-Sea Res., 1983, v. 30A, p. 615.
64. Cranston R. E. Mar. Chem., 1983, v. 13, p. 109.
65. Jeandel C., Minster J.-F. Ibid., 1984, v. 14, p. 347.
66. Martin J. H., Knauer G. A. J. Mar. Res., 1982, v. 40, p. 1213.
67. Collier R. W. Nature, 1984, v. 309, p. 441.
68. Elderfield H., Greaves M. J. Ibid., 1982, v. 296, p. 214.
69. Boyle E. A., Huested S. S., Jones S. P. J. Geophys. Res., 1981, v. 86C, p. 8048.
70. Bruland K. W., Franks R. P. см. [2], p. 395.
71. Mart L., Rützel H., Klahre P., Sipos L., Platzek U., Valenta P., Nürnberg H. W. Sci. Total Envir., 1982, v. 26, p. 1.
72. Spenser M. J., Belzer P. R., Piotrowicz S. R. Mar. Chem., 1982, v. 11, p. 403.
73. Brüggmann L., Danielsson L.-G., Magnusson B., Westerlund S. Ibid., 1983, v. 13, p. 327.
74. Jones P. G. W., Baker C. W., Olafsson J. Coop. Res. Rep. № 125. Copenhagen: ICES, 1983. 33 p.
75. Kremling K., Petersen H. Mar. Poll. Bull., 1984, v. 15, p. 329.
76. Laumond F., Copin-Montegut G., Courau P., Nicolas E. Mar. Chem., 1984, v. 15, p. 251.
77. Jickless T. D., Knap A. H. Estuar. Coast. Shelf Sci., 1984, v. 18, p. 245.
78. Boyle E. A., Reid D. F., Huested S. S., Hering J. Earth Planet. Sci. Letters, 1984, v. 69, p. 69.
79. Danielsson L.-G., Westerlund S. Mar. Chem., 1984, v. 15, p. 273.
80. Nishimura M., Konishi S., Matsunaga K., Hata K., Kosuga T. J. Oceanog. Soc. Japan, 1983, v. 39, p. 295.

81. Yamamoto J., Kaneda Y., Hikasa Y. Intern. J. Envir. Anal. Chem., 1983, v. 16, p. 1.
82. Bloom N. S., Crecelius E. A. Ibid., 1983, v. 14, p. 49.
83. Windom H. L., Tailor F. E. Deep-Sea Res., 1979, v. 26A, p. 283.
84. Fujita M., Iwashima K. Envir. Sci. Technol., 1981, v. 15, p. 929.
85. Nakayama E., Tokoro H., Kuwamoto T., Fujinaga T. Nature, 1981, v. 290, p. 768.
86. Yeats P. A., Bewers J. M. Canad. J. Earth Sci., 1982, v. 19, p. 982.
87. Presley B. J., Trefry J. H., Shokes R. F. Water Air Soil Poll., 1980, v. 13, p. 481.
88. Gibbs R. J. Geol. Sci. Amer. Bull., 1977, v. 88, p. 829.
89. Klinkhammer G. P., Bender M. L. Estuar. Coast. Shelf Sci., 1981, v. 12, p. 629.
90. Paul A. C., Pillai K. C. Water Air Soil Pollut., 1983, v. 19, p. 63.
91. Sanemasa I., Takagi E., Deguchi T., Nagai H. Anal. Chim. Acta, 1981, v. 130, p. 149.
92. Nelson L. A. Envir. Techn. Letters, 1981, v. 2, p. 225.
93. Kudo A., Nagase H., Ose Y. Water Res., 1982, v. 16, p. 1011.
94. Transport of Carbon and Mineral in Major World Rivers. Part 1/Ed. by Degens E. T. Hamburg: SCOPE/UNEP, 1982. 765 p.
95. Marine Organic Chemistry/Ed. by Duursma E. K., Dawson R. Amsterdam: Elsevier, 1981. 521 p.
96. Romankevich E. A. Geochemistry of Organic Matter in the Ocean. N. Y.: Springer, 1984. 340 p.
97. Raspor B., Nürnberg H. W., Valenta P., Branica M. Mar. Chem., 1984, v. 15, p. 217.
98. Harvey G. R., Boran D. A., Chesal L. A., Tokar J. M. Ibid., 1984, v. 12, p. 119.
99. Reuter J. H., Perdue E. M. Geochim. Cosmochim. Acta, 1977, v. 41, p. 325.
100. Mantoura R. F. C. см. [95], p. 179.
101. Jackson K. S., Jonasson I. R., Skippen G. B. Earth-Sci. Rev., 1978, v. 14, p. 97.
102. Варшал Г. М., Велюханова Т. К., Коцеева И. Я., Дорофеева В. А., Буачидзе Н. С., Касимова О. Г., Махарадзе Г. А. Журн. аналит. химии, 1983, с. 1590.
103. Варшал Г. М., Буачидзе Н. С. Там же, 1983, с. 2155.
104. Raspor B., Nürnberg H. W., Valenta P., Branica M. Mar. Chem., 1984, v. 15, p. 231.
105. Hasle J. R., Abdullah M. I. Ibid., 1981, v. 10, p. 487.
106. Hirata S. J. Oceanog. Soc. Japan, 1983, v. 39, p. 211.
107. Hauson A. K., Quinn J. G. Canad. J. Fish. Aquat. Sci., 1983, v. 40, suppl 2, p. 151.
108. Mackey D. J. Mar. Chem., 1983, v. 13, p. 169.
109. Takematsu N., Sato Y., Okabe S. J. Oceanog. Soc. Japan, 1983, v. 39, p. 305.
110. Steinberg C. Water Res., 1980, v. 14, p. 1239.
111. Hirose K., Dokija Y., Sugimura Y. Mar. Chem., 1982, v. 11, p. 343.
112. Kremling K., Wenck A., Osterroht C. Ibid., 1981, v. 10, p. 209.
113. Huizenga D. L., Kester D. R. Ibid., 1983, v. 13, p. 281.
114. Van den Berg C. M. G. Ibid., 1984, v. 14, p. 201.
115. Mills G. L., Quinn J. G. Ibid., 1984, v. 15, p. 151.
116. Matsunaga K., Negishi M., Fukase S., Hasebe K. Geochim. Cosmochim. Acta, 1980, v. 44, p. 1615.
117. Mills G. L., Hanson A. K., Quinn J. G., Lammela W. R., Chasteen N. D. Mar. Chem., 1982, v. 11, p. 355.
118. Kristotakis K., Rubischung P., Tobschall H. J. Fres. Z. Anal. Chem., 1979, B. 296, S. 358.
119. Takajanagi K., Wong G. T. F. Mar. Chem., 1983, v. 14, p. 141.
120. Elbaz-Poulitchet F., Holliger P., Huang W. W., Martin J.-M. Nature, 1984, v. 308, p. 409.
121. Hoffmann M. R., Yost E. C., Eisenreich S. J., Maier W. J. Envir. Sci. Technol., 1981, v. 15, p. 655.
122. Wallace G. T., Seibert D. L., Holzknecht S. M., Thomas W. H. Estuar. Coast. Shelf Sci., 1982, v. 15, p. 151.
123. Saar R. A., Weber J. H. Envir. Sci. Technol., 1982, v. 16, p. 510A.
124. Chau Y. K., Wong P. T. S. см. [2], p. 87.
125. Neubecker T. A., Allen H. E. Water Res., 1983, v. 17, p. 1.
126. Sipos L., Nürnberg H. W., Valenta P., Branica M. Anal. Chim. Acta, 1980, v. 115, p. 25.
127. Laxen D. P. H., Davison W., Woof C. Geochim. Cosmochim. Acta, 1984, v. 48, p. 2107.
128. Figura P., McDuffie B. Anal. Chem., 1980, v. 52, p. 1433.
129. Cox J. A., Slonawska K., Gatchell D. K., Heibert A. G. Ibid., 1984, v. 56, p. 650.
130. Kremling K. Mar. Chem., 1983, v. 13, p. 87.
131. Emerson S., Cranston R. E., Liss P. S. Deep-Sea Res., 1979, v. 26A, p. 859.
132. Bacon M. P., Brewer P. G., Spencer D. W., Murray J. W., Goddard J. Ibid., 1980, v. 27A, p. 119.
133. Cranston R. E., Murray J. W. Anal. Chim. Acta, 1978, v. 99, p. 275.
134. De Jong G. J., Brinkman U. A. Th. Ibid., 1978, v. 98, p. 243.
135. Batley G. E., Matousek J. P. Anal. Chem., 1980, v. 52, p. 1570.
136. Orvini E., Zerlia T., Gallorini M., Speziali M. Radiochem. Radioanal. Letters, 1980, v. 43, p. 173.
137. Nakayama E., Kuwamoto T., Tsurubo S., Fujinaga T. Anal. Chim. Acta, 1981, v. 130, p. 401.
138. Van der Weijden C. H., Reitch M. Mar. Chem., 1982, v. 11, p. 565.
139. Shaikh A. U., Tallman D. E. Anal. Chim. Acta, 1978, v. 98, p. 251.
140. Andreae M. O. Deep-Sea Res., 1978, v. 25A, p. 391.
141. Andreae M. O. Limnol. Oceanog., 1979, v. 24, p. 440.

142. Howard A. G., Arbab-Zavar M. H., Apte S. *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 1984, v. 19, p. 493.
143. Andreae M. O., Froelich P. N. *Tellus*, 1984, v. 36B, p. 101.
144. Andreae M. O., Asmode J.-F., Foster P., Vant'duck L. *Anal. Chem.*, 1981, v. 53, p. 1766.
145. Andreae M. O. см. [2], p. 1.
146. Bertine K. K., Lee D. S. см. [2], p. 21.
147. Peterson M. L., Carpenter R. *Mar. Chem.*, 1983, v. 12, p. 295.
148. Measures C. I., McDuff R. E., Edmond J. M. *Earth Planet. Sci. Letters*, 1980, v. 49, p. 102.
149. Measures C. I., Grant B. C., Mangum B. J., Edmond J. M. см. [2], p. 73.
150. Cutler G. A. *Science*, 1982, v. 217, p. 829.
151. Uchida H., Shimoishi Y., Toei K. *Envir. Sci. Technol.*, 1980, v. 14, p. 541.
152. Orvini E., Lodola L., Sabbioni E., Pietra R., Goetz L. *Sci. Total Envir.*, 1979, v. 13, p. 195.
153. Dogan S., Haerdy W. *Intern. J. Envir. Anal. Chem.*, 1978, v. 5, p. 157.
154. Byrd J. T., Andreae M. O. *Science*, 1982, v. 218, p. 565.
155. Tugrul S., Balkas T. I., Goldberg E. D. *Mar. Poll. Bull.*, 1983, v. 14, p. 297.
156. Hodge V. F., Seidel S. L., Goldberg E. D. *Anal. Chem.*, 1979, v. 51, p. 1256.
157. Jackson J.-A. A., Blair W. R., Brinckman F. E., Iverson W. P. *Envir. Sci. Technol.*, 1982, v. 16, p. 110.
158. Mueller M. D. *Fres. Z. Anal. Chem.*, 1984, B. 317, S. 32.
159. Omar M., Bowen H. J. M. *J. Radioanal. Chem.*, 1982, v. 74, p. 273.
160. Blunden S. J., Chapman A. H. *Envir. Techn. Letters*, 1982, v. 3, p. 267.
161. Jarvie A. W. P., Markall R. N., Potter H. R. *Envir. Res.*, 1981, v. 25, p. 241.
162. Watanabe N., Nakamura T., Watanabe E., Sato E., Ose Y. *Sci. Total Envir.*, 1984, v. 35, p. 91.
163. Boyle E., Edmond J. M., Sholkovitz E. R. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1977, v. 41, p. 1313.
164. Moore R. M., Burton J. D., Williams P. J. LeB., Joung M. L. *Ibid.*, 1979, v. 43, p. 919.
165. Sigleo A. C., Helz G. R. *Ibid.*, 1981, v. 45, p. 2501.
166. Sigleo A. C., Hoering T. C., Helz G. R. *Ibid.*, 1982, v. 46, p. 1619.
167. Zsolnay A. *Estuar. Coast. Mar. Sci.*, 1979, v. 9, p. 559.
168. Sholkovitz E. R., Boyle E. A., Price N. B. *Earth Planet. Sci. Letters*, 1978, v. 40, p. 130.
169. Cameron A. J., Liss P. S. *Water Res.*, 1984, v. 18, p. 179.
170. Davis J. A. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1984, v. 48, p. 679.
171. Olsen C. R., Cutshall N. H., Larsen I. L. *Mar. Chem.*, 1982, v. 11, p. 501.
172. Гордеев В. В. Речной сток в океан и черты его геохимии. М.: Наука, 1983, 160 с.
173. Lal D. *Science*, 1977, v. 198, p. 997.
174. Артемьев В. Е. Литол. подсз. ископ., 1981, с. 93.
175. Бискай П. Е., Олсен К. Р., Матве Г. В сб.: Защита морской среды от загрязнения. Тр. I советско-американского симпозиума/Под ред. Симонова А. И., Прокофьева А. К. Л.: Гидрометеоздат, 1979, с. 75.
176. Лисицин А. П., Виноградов М. Е. см. [23], с. 112.
177. Knauer G. A., Martin J. H., Bruland K. W. *Deep-Sea Res.*, 1979, v. 26A, p. 97.
178. Bishop J. K., Collier R. W., Kettens D. R., Edmond J. M. *Ibid.*, 1980, v. 27A, p. 615.
179. Honjo S. *J. Mar. Res.*, 1980, v. 38, p. 53.
180. Honjo S., Manganini S. J., Cole J. J. *Deep-Sea Res.*, 1982, v. 29A, p. 609.
181. Brewer P. G., Nozaki Y., Spencer D. W., Fleer A. P. *J. Mar. Res.*, 1980, v. 38, p. 703.
182. Jedwab J. *Earth Planet. Sci. Letters*, 1980, v. 49, p. 551.
183. Martin J.-M., Meybeck M. *Mar. Chem.*, 1979, v. 7, p. 173.
184. Boström K., Burman J.-O., Ponté C., Ingri J. *Ibid.*, 1981, v. 10, p. 335.
185. Feely R. A., Massoth G. J., Landing W. M. *Ibid.*, 1981, v. 10, p. 431.
186. Li Y.-H., Teraoka H., Yang T.-S., Chen J.-S. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1984, v. 48, p. 1561.
187. Teraoka H., Kobayashi J. *Geochim. J.*, 1980, v. 14, p. 203.
188. Reddy M. M., Krishnamurthy K. V., Shpirt E., Carlson G. A., Hettling L. *Envir. Internat.*, 1982, v. 7, p. 315.
189. Nriagu J. O., Wong H. K. T., Coker R. D. *Water Res.*, 1981, v. 15, p. 91.
190. Jackson T. A., Parks J. W., Jones P. D., Woychuk R. N., Sutton J. A., Hollinger J. D. *Hydrobiology*, 1982, v. 92, p. 473.
191. Hart B. T., Davies S. H. R., Thomas P. A. *Water. Res.*, 1982, v. 16, p. 605.
192. Pih A. J., Eckert J. M., Williams K. L. *Austral. J. Mar. Freshwat. Res.*, 1982, v. 33, p. 971.
193. Laxen D. P. H., Harrison R. M. *Sci. Total Envir.*, 1981, v. 19, p. 59.
194. Laxen D. P. H., Harrison R. M. *Water Res.*, 1981, v. 15, p. 1053.
195. Hart B. T., Davies S. H. R. *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 1981, v. 12, p. 353.
196. Harris J. E., Fabris G. J. *Mar. Chem.*, 1979, v. 8, p. 163.
197. Landing W. M., Feely R. A. *Deep-Sea Res.*, 1981, v. 28A, p. 19.
198. Collier R., Edmond J. *Prog. Oceanog.*, 1984, v. 13, p. 113.
199. Moore R. M., Millward G. E. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1983, v. 47, p. 235.
200. Kremling K., Petersen H. *Mar. Chem.*, 1978, v. 6, p. 155.
201. Balistrieri L. S., Brewer P. G., Murray J. W. *Deep-Sea Res.*, 1981, v. 28A, p. 101.

202. Jickells T. D., Deuser W. G., Knap A. H. Ibid., 1984, v. 31A, p. 1169.
203. Thomson J., Carpenter M. S. N., Colley S., Wilson T. R. S., Elderfield H., Kennedy H. Geochim. Cosmochim. Acta, 1984, v. 48, p. 1935.
204. Balistrieri L. S., Murray J. W. Ibid., 1984, v. 48, p. 921.
205. Lion L. W., Altmann R. S., Leckie J. O. Envir. Sci. Technol., 1982, v. 16, p. 660.
206. Hart B. T. Hydrobiologia, 1982, v. 91, p. 299.
207. Гордеев В. В., Митропольский А. Ю., Туркина О. В. Геохимия, 1984, с. 1461.
208. Орешкин В. Н., Гордеев В. В. Там же, 1983, с. 603.
209. Демина Л. Л., Шумилин Е. Н., Тамбиев С. Б. Там же, 1984, с. 565.
210. Förstner U., Salomons W. см. [12], p. 245.
211. Davis J. A., Gloor R. Envir. Sci. Technol., 1981, v. 15, p. 1223.
212. Tipping E. Geochim. Cosmochim. Acta, 1981, v. 45, p. 191.
213. Hunter K. A. Limnol. Oceanog., 1980, v. 25, p. 807.
214. Hart B. T. Envir. Techn. Letters, 1981, v. 2, p. 95.
215. Davis J. A. Geochim. Cosmochim. Acta, 1982, v. 46, p. 2381.
216. Tipping E., Cooke D. Ibid., 1982, v. 46, p. 75.
217. Westall J., Hohl H. Adv. Coll. Interface, 1980, v. 12, p. 265.
218. Bradley S. B., Lewin J. Envir. Poll., 1982, v. 4B, p. 257.
219. Benjamino M. B., Leckie J. O. J. Coll. Interface Sci., 1981, v. 79, p. 209.
220. Chemistry and Biochemistry of Estuaries/Ed. by Olausson E., Cato I. N. Y.: Wiley, 1980. 452 p.
221. Martin J.-M., Whitfield M. см. [2], p. 265.
222. Duinker J. C. см. [2], p. 209.
223. Sholkovitz E. R., Price N. B. Geochim. Cosmochim. Acta, 1980, v. 44, p. 163.
224. Гордеев В. В., Чудаева В. А., Шулькин В. М. Литол. полезн. ископ., 1983, с. 99.
225. Sayles F. L., Mangelsdorf P. C. Geochim. Cosmochim. Acta, 1979, v. 43, p. 767.
226. Fletcher W. K., Holmes G. S., Lewis A. G. Mar. Chem., 1983, v. 12, p. 195.
227. Paulson A. J., Feely R. A., Curl H. C., Gendron J. F. Water Res., 1984, v. 18, p. 633.
228. Windom H., Wallace G., Smith R., Dudek N., Maeda M., Dulmage R., Storti F. Mar. Chem., 1983, v. 12, p. 183.
229. Li Y.-H., Burkhardt L., Teraoka H. Geochim. Cosmochim. Acta, 1984, v. 48, p. 1879.
230. Sholkovitz E. R. Estuar. Coast. Mar. Sci., 1979, v. 8, p. 523.
231. Rae J. E., Aston S. R. Water Res., 1982, v. 16, p. 649.
232. Fox L. E. Geochim. Cosmochim. Acta, 1984, v. 48, p. 879.
233. Hunter K. A. Ibid., 1983, v. 47, p. 467.
234. Hunter K. A., Liss P. S. Limnol. Oceanog., 1982, v. 27, p. 322.
235. Eastman K. W., Church T. M. Estuar. Coast. Shelf Sci., 1984, v. 18, p. 447.
236. Sholkovitz E. R. Earth Planet. Sci. Letters, 1978, v. 41, p. 77.
237. Sholkovitz E. R., Copland D. Geochim. Cosmochim. Acta, 1979, v. 43, p. 181.
238. Hoyle J., Elderfield H., Gledhill A., Greaves M. Ibid., 1984, v. 48, p. 143.
239. Eisma D., Kalf J., Veenhuis M. Netherl. J. Sea. Res., 1980, v. 14, p. 172.
240. Sharp J. H., Culberson C. H., Church T. M. Limnol. Oceanog., 1982, v. 27, p. 1015.
241. Schoer J., Hong Y. T., Förstner U. Envir. Techn. Letters, 1983, v. 4, p. 277.
242. Danielsson L.-G., Magnusson B., Westerlund S., Zhang K. Estuar. Coast. Shelf Sci., 1983, v. 17, p. 73.
243. Boyle E. A., Huested S. S., Grant B. Deep-Sea Res., 1982, v. 29A, p. 1355.
244. Campbell J. A., Yeats P. A. Estuar. Coast. Shelf Sci., 1984, v. 19, p. 513.
245. Riley J. P., Townner J. V. Mar. Poll. Bull., 1984, v. 15, p. 153.
246. Owens M. Ibid., 1984, v. 17, p. 41.
247. Masuzawa T., Kitano Y. J. Oceanogr. Soc. Japan, 1983, v. 39, p. 171.
248. Lyle M. Limnol. Oceanog., 1983, v. 28, p. 1026.
249. Warren L. J., Envir. Poll., 1981, v. 2B, p. 401.
250. Katz A., Kaplan I. R. Mar. Chem., 1981, v. 10, p. 261.
251. Förstner U. Experientia, 1984, v. 40, p. 23.
252. Dissanayake C. B., Tobschall H. J., Palme H., Rast U., Spettel B. Sci. Total. Envir., 1983, v. 29, p. 243.
253. Tada F., Nishida H., Miyai M., Suzuki E. Envir. Geol., 1983, v. 4, p. 217.
254. Hamilton-Taylor J. Sci. Techn. Letters, 1983, v. 4, p. 115.
255. Bothner M. H., Aruscavage P. J., Ferree W. M., Baedeker P. A. Estuar. Coast. Mar. Sci., 1980, v. 10, p. 523.
256. Meyerson A. L., Luther G. W., Krajewski J., Hires P. I. Mar. Poll. Bull., 1981, v. 12, p. 244.
257. Larsen P. F., Zdanowicz V., Johnson A. C., Doggett L. F. Chem. Ecol., 1983, v. 1, p. 191.
258. Talbot V., Chegwidan A. Envir. Poll., 1983, v. 5B, p. 187.
259. Loring D. H. Canad. J. Earth Sci., 1982, v. 19, p. 930.
260. Donazzolo R., Hieke Merlin O., Menegazzo Vitturi L., Pavoni B. Mar. Poll. Bull., 1984, v. 15, p. 93.
261. Sinex S. A., Helz G. R. Envir. Geol., 1981, v. 3, p. 315.
262. Harbison P. Mar. Geol., 1984, v. 61, p. 221.
263. Roy P. S., Crawford E. A. Estuar. Coast. Shelf Sci., 1984, v. 19, p. 341.
264. Farmer J. G. Mar. Envir. Res., 1983, v. 8, p. 1.
265. Lew M. Chem. Geol., 1981, v. 33, p. 205.
266. Salomons W., Mook W. G. Neth. J. Sea Res., 1977, v. 11, p. 119.
267. Calmano W., Wellershaus S., Förstner U. Envir. Techn. Letters, 1982, v. 3, p. 199.
268. Loring D. H. Canad. J. Earth Sci., 1978, v. 15, p. 757.

269. Willey J. D., Fitzgerald R. A. *Ibid.*, 1980, v. 17, p. 254.
270. Aoyama I., Urakaini Y., Kawara O. *Envir. Poll.*, 1982, v. 4B, p. 27.
271. Renwick W. H., Edenborn H. M. *Ibid.*, 1983, v. 5B, p. 175.
272. Badri M. A., Aston S. R. *Ibid.*, 1983, v. 6B, p. 181.
273. Ray S., Macknight S. D. *Mar. Poll. Bull.*, 1984, v. 15, p. 12.
274. Langstone W. J. *J. Mar. Biol. Ass. U. K.*, 1980, v. 60, p. 869.
275. Bartlett P. D., Craig P. J. *Water Res.*, 1981, v. 15, p. 37.
276. Millward G. E., Herbert I. *Envir. Poll.*, 1981, v. 2B, p. 265.
277. Rae J. E., Aston S. R. *Mar. Poll. Bull.*, 1981, v. 12, p. 367.
278. Langstone W. J. *J. Mar. Biol. Ass. U. K.*, 1982, v. 62, p. 667.
279. Craig P. J., Moreton P. A. *Mar. Poll. Bull.*, 1983, v. 14, p. 408.
280. Björklund I., Borg H., Johansson K. *Ambio*, 1984, v. 13, p. 118.
281. Cox M. E., McMurtry G. M. *Nature*, 1981, v. 289, p. 789.
282. Breteller R. J., Bowen V. T., Schneider D. L., Henderson R. *Envir. Sci. Technol.*, 1984, v. 18, p. 404.
283. Thomas M., Petit D., Lamberts L. *Water Air Soil Poll.*, 1984, v. 23, p. 51.
284. Nriagu J. O., Kemp A. L. W., Wong H. K. T., Harper N. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1979, v. 43, p. 247.
285. Hamilton-Taylor J. *Envir. Sci. Technol.*, 1979, v. 13, p. 693.
286. Dominik J., Mangini A., Prosi F. *Envir. Geol.*, 1984, v. 5, p. 151.
287. Christensen E. R., Chien N.-K. *Envir. Sci. Technol.*, 1981, v. 15, p. 553.
288. Rippey B., Murphy R. J., Kyle S. W. *Ibid.*, 1982, v. 16, p. 23.
289. Salomons W., De Groot A. J. In: *Environmental Biogeochemistry*, v. 1/Ed. by Krumbeyn W. E. *Ann. Arbor Sci. Publ.*, 1978, p. 149.
290. Goldberg E. D., Griffin J. J., Hodge V., Koide M., Windom H. *Envir. Sci. Technol.*, 1979, v. 13, p. 588.
291. Wong G. T. F., Moy C. S. *Estuar. Coast. Shelf. Sci.*, 1984, v. 18, p. 37.
292. Barbeau C., Bougie R., Cote J.-E. *Canad. J. Earth Sci.*, 1981, v. 18, p. 1065.
293. Skei J., Paus P. E. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1979, v. 43, p. 239.
294. Smith J. N., Loring D. H. *Envir. Sci. Technol.*, 1981, v. 15, p. 944.
295. Hoshika A., Shiozawa T. *J. Oceanog. Soc. Japan*, 1984, v. 40, p. 115.
296. Kitano Y., Sakata M., Matsumoto E. *Ibid.*, 1981, v. 37, p. 259.
297. Benninger L. K., Aller R. C., Cochran J. K., Turekian K. K. *Earth. Planet. Sci. Letters*, 1979, v. 43, p. 241.
298. Kitano Y., Sakata M., Matsumoto E. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1980, v. 44, p. 1279.
299. Ackermann F., Bergmann H., Schleichert U. *Envir. Techn. Letters*, 1983, v. 4, p. 317.
300. Förstner U., Salomons W. *Ibid.*, 1980, v. 1, p. 494.
301. Gambrell R. P., Khalid R. A., Patrick W. H. *Envir. Sci. Technol.*, 1980, v. 14, p. 431.
302. Luoma S. N., Bryan G. W. *Sci. Total Envir.*, 1981, v. 17, p. 165.
303. Van Valin R., Morse J. W. *Mar. Chem.*, 1982, v. 11, p. 535.
304. Cosma B., Contardy V., Zanicchi G., Capelli R. *Chem. Ecol.*, 1983, v. 1, p. 331.
305. Trejry J. H., Metz S. *Anal. Chem.*, 1984, v. 56, p. 745.
306. Salomons W., Förstner U. *Envir. Techn. Letters*, 1980, v. 1, p. 506.
307. Tessier A., Campbell P. G. C., Bisson M. *Anal. Chem.*, 1979, v. 51, p. 844.
308. Hong Y., Förstner U. *Geochemistry*, 1984, v. 3, p. 37.
309. Welte B., Bles N., Montiel A. *Envir. Techn. Letters*, 1983, v. 4, p. 79.
310. Förstner U. *Fres. Z. Anal. Chem.*, 1983, B. 316, S. 604.
311. Rendell P. S., Batley G. E., Cameron A. J. *Envir. Sci. Technol.*, 1980, v. 14, p. 314.
312. Tada F., Suzuki S. *Water Res.*, 1982, v. 16, p. 1489.
313. Filipek L. H., Owen R. M. *Chem. Geol.*, 1979, v. 26, p. 105.
314. Baldi F., Bargagli R. *Mar. Envir. Res.*, 1982, v. 6, p. 69.
315. Neal C., Elderfield H., Chester R. *Mar. Chem.*, 1979, v. 7, p. 207.
316. Maher W. A. *Chem. Geol.*, 1984, v. 47, p. 333.
317. Kunzendorf H., Walter P., Stoffers P., Gwozdz R. *Ibid.*, 1984, v. 47, p. 113.
318. Loring D. H. *Canad. J. Earth Soc.*, 1979, v. 16, p. 1196.
319. Houba C., Remacle J., Dubois D., Thorez J. *Water Res.*, 1983, v. 17, p. 1281.
320. Förstner U. *Hydrobiologia*, 1982, v. 91, p. 269.
321. Dossis P., Warren L. J. *Envir. Sci. Technol.*, 1981, v. 15, p. 1451.
322. Rapin F., Nembrini G. P., Förstner U., Garcia J. I. *Envir. Techn. Letters*, 1983, v. 4, p. 387.
323. Лукашин В. Н. см. [23], с. 312.
324. Thompson J. A. J., Macdonald R. W., Wong C. S. *Geochim. J.*, 1980, v. 14, p. 71.
325. Maguire R. J. *Envir. Sci. Technol.*, 1984, v. 18, p. 291.
326. Pellenburg R. *Ibid.*, 1979, v. 13, p. 565.
327. Nembrini G. P., Rapin F., Garcia J. I., Förstner U. *Envir. Techn. Letters*, 1982, v. 3, p. 545.
328. Klinkhammer G. P. *Earth Planet. Sci. Letters*, 1980, v. 49, p. 81.
329. Klinkhammer G. P., Heggie D. T., Graham D. W. *Ibid.*, 1982, v. 61, p. 211.
330. Sawlan J. J., Murray J. W. *Ibid.*, 1983, v. 64, p. 213.
331. Brumsack H. J., Gieskes J. M. *Mar. Chem.*, 1983, v. 14, p. 89.
332. Aggett J., Kadwani R. *Analyst*, 1983, v. 108, p. 1495.
333. Iverson D. G., Anderson M. A., Holm T. R., Stanforth R. R. *Envir. Sci. Technol.*, 1979, v. 13, p. 1491.
334. Bothner M. H., Jahnke R. A., Peterson M. L., Carpenter R. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1980, v. 44, p. 273.
335. Teraoka H., Ogawa M. *Japan. J. Limnol.*, 1984, v. 45, p. 6.

336. Hines M. E., Lyons W. B., Armstrong P. V., Orem W. H., Spencer M. J., Gandette H. E., Jones G. E. *Mar. Chem.*, 1984, v. 15, p. 173.
337. Kremling K. *Nature*, 1983, v. 303, p. 225.
338. Emerson S., Jahnke R., Heggie D. J. *Mar. Res.*, 1984, v. 42, p. 709.
339. Hunt C. D., Smith D. L., *Canad. J. Fish. Aquat. Res.*, 1983, v. 40, suppl. 2, p. 132.
340. Elderfield H., McCaffrey P. J., Luedtke N., Bender M., Truesdale V. W. *Amer. J. Sci.*, 1981, v. 281, p. 1021.
341. Jacobs L., Emerson S. *Earth Planet. Sci. Letters*, 1982, v. 60, p. 237.
342. Graybeal A. L., Heath G. R. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1984, v. 48, p. 965.
343. Thayer J. S., Brinckman F. E. In: *Adv. Organomet. Chem.*, v. 20/Ed. by Stone F. G. A., West R. N. Y.: Acad. Press, 1982, p. 313.
344. Craig P. J. In: *The Handbook of Environmental Chemistry. V. 1, part A*/Ed. by Hutzinger O. N. Y.: Springer, 1980, p. 169.
345. Baker M. D., Wong P. T. S., Chau Y. K., Mayfield C. I., Inniss W. E. *Canad. J. Fish. Aquat. Sci.*, 1983, v. 40, p. 1254.
346. Hallas L. E., Means J. C., Cooney J. J. *Science*, 1981, v. 215, p. 1505.
347. Rudd J. W. M., Turner M. A., Furutani A., Swick A. L., Townsed B. E. *Canad. J. Fish. Aquat. Sci.*, 1983, v. 40, p. 2206.
348. Furutani A., Rudd J. W. M. *Appl. Envir. Microbiol.*, 1980, v. 40, p. 770.
349. Topping G., Davies I. M. *Nature*, 1981, v. 290, p. 243.
350. Compeau G., Bartha R. *Bull. Envir. Contam. Toxicol.*, 1983, v. 31, p. 486.
351. Baker M. D., Inniss W. E., Mayfield C. I., Wong P. T. S., Chau Y. K. *Envir. Techn. Letters*, 1983, v. 4, p. 89.
352. Fanchiang Y. T., Ridley W. P., Wood J. M. *Adv. Inorg. Biochem.*, 1979, v. 1, p. 147.
353. Jarvie A. W. P., Whitmore A. P., Markall R. N., Potter H. R. *Envir. Poll.*, 1983, v. 6B, p. 81.
354. Craig P. J., Rapsomanikis S. *Envir. Techn. Letters*, 1984, v. 5, p. 407.
355. Jarvie A. W. P., Whitmore A. P., Markall R. N., Potter H. R. *Envir. Poll.*, 1983, v. 6B, p. 69.
356. Nagase H., Ose Y., Sato T., Ishikawa T. *Sci. Total Envir.*, 1982, v. 25, p. 133.
357. Nagase H., Ose Y., Sato T., Ishikawa T. *Ibid.*, 1984, v. 32, p. 147.
358. Волков И. И. В кн.: *Химия океана*, т. 2/Под Ред. Волкова И. И. М.: Наука, 1979, с. 414.
359. Finney B., Heath G. R., Lyle M. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1984, v. 48, p. 911.
360. Murray J. W., Balistrieri L. S., Paul B. *Ibid.*, 1984, v. 48, p. 1237.
361. Kalthorn S., Emerson S. *Ibid.*, 1984, v. 48, p. 897.
362. Jahnke R., Heggie D., Emerson S., Grundmanias V. *Earth Planet. Sci. Letters*, 1982, v. 61, p. 233.
363. Moore W. S., Ku T. L., Macdougall M. D., Burns V. M., Burns R. G., Dymond J., Lyle M. W., Piper D. Z. *Ibid.*, 1981, v. 52, p. 151.
364. Dymond J., Lyle M., Finney B., Piper D. Z., Murphy K., Conard R., Pisias N. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1984, v. 48, p. 931.
365. Calvert S. E., Piper D. Z. *Ibid.*, 1984, v. 48, p. 1913.
366. Li Y.-H. *Ibid.*, 1982, v. 46, p. 1053.
367. Dillard J. G., Crowther D. L., Murray J. W. *Ibid.*, 1982, v. 46, p. 755.
368. Dillard J. G., Crowther D. L., Calvert S. E. *Ibid.*, 1984, v. 48, p. 1565.

Институт эволюционной морфологии и экологии
животных им. А. Н. Северцова АН СССР, Москва