

Изотопные эффекты ртути в экологической химии и биохимии ртутьсодержащих соединений

А.Л.Бучаченко

Институт проблем химической физики Российской академии наук

142432 Черногловка Московской обл., просп. Акад. Семенова, 1, факс (496) 524–9676

Рассмотрены изотопные эффекты ртути в экологически значимых химических и биохимических реакциях. Открытые недавно аномальные эффекты для магнитных ядер ^{199}Hg и ^{201}Hg доказывают, что и химические, и биохимические превращения ртутных соединений (вне и внутри живых организмов) происходят по радикальным спин-селективным механизмам. Обсуждены закономерности изотопного фракционирования в природных фотохимических процессах и в тканях живых организмов.

Библиография — 22 ссылки.

Оглавление

I. Введение	345
II. Три изотопных эффекта	345
III. Изотопные эффекты в фотохимических реакциях	347
IV. Изотопные эффекты ртути в природных биосистемах	351
V. Заключение	353

I. Введение

В последнее десятилетие биогеохимический цикл ртути и ртутьсодержащих соединений в окружающей среде стал предметом особого внимания исследователей. Значимым основанием для этого является осознание того, что ртуть — один из наиболее опасных экотоксикантов.^{1,2} Как глобальный загрязнитель она распространена всюду — в атмосфере (здесь ее время жизни составляет 0.8 года), в почве, в осадках океана, во льдах, в природных водах, в живых организмах — растениях и животных. Она присутствует в разных химических формах — в виде атомных паров Hg^0 , солей одно- и двухвалентной ртути; при метилировании последних образуются наиболее токсичные органические соединения, объединяемые одним названием — монометилртуть CH_3HgX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{OH}, \text{CH}_3$ и др.). Механизмы распределения ртути по химическим соединениям, по фазовым состояниям и географическим ареалам, пути ее перемещения в пищевых цепях приобрели особую экологическую значимость.

В экологической химии и биохимии ртути главные задачи — установить механизмы обратимых и необратимых химических превращений ртутных соединений, механизмы

их перехода из опасных форм в безопасные и обратно, а также соотношение чисто химических превращений (вне живых организмов) и биохимических реакций (в организмах) в биогеохимическом цикле ртути. Последние завершают самую опасную для живого мира часть токсического пути ртутного цикла.

В решении этой задачи значимое место принадлежит изотопам; именно изотопы и изотопные эффекты ртути — ключ к пониманию механизмов химических и биохимических превращений ртутных соединений. Этой теме и посвящена данная статья.

II. Три изотопных эффекта

Изотопный эффект — зависимость скорости химической или биохимической реакции от ядерного состава реагентов — явление кинетическое: оно обеспечивает фракционирование ядер, т.е. неравное распределение их в реагентах и продуктах. Известны три изотопных эффекта:

1) ядерно-массовый — фракционирование ядер обеспечивается различием их масс;

2) ядерно-объемный, в котором обнаруживается различие в объемах (точнее, в радиусах) ядер;

3) ядерно-магнитный; в нем за разделение изотопов ответственны спины и магнитные моменты ядер.

Вклад любого из этих эффектов в изотопное фракционирование определяется универсальным параметром α — коэффициентом одностадийного разделения, который задан отношением констант скоростей реакций молекул, содержащих различающиеся изотопные ядра. Экспериментально измеряют изотопный состав молекул реагентов (или продуктов) и его изменение в ходе реакции; обычно оно опреде-

А.Л.Бучаченко. Академик, доктор химических наук, заведующий отделом ИПХФ РАН. Телефон: (495) 939–7128, e-mail: spinchem@chph.ras.ru

Область научных интересов: магнитные эффекты в химических реакциях, спиновая химия, радиоспектроскопия, химическая кинетика и катализ, химическая экология.

Дата поступления 22 октября 2008 г.

ляется по отношению к изотопному стандарту с точно известным изотопным составом и выражается величиной δ . Так, для углерода ^{13}C

$$\delta^{13}\text{C} = \left(\frac{R_x}{R_{\text{st}}} - 1 \right) \cdot 10^3, \quad (1)$$

где

$$R_x = \frac{[^{13}\text{C}]}{[^{12}\text{C}]}$$

— содержание ^{13}C в заданном веществе по отношению к содержанию ^{12}C , R_{st} — то же для стандарта; δ выражается в тысячных долях — промилле (0.1%). Связь между δ и α нелинейная, вывод уравнений этой связи приведен в работах ^{3,4}.

1. Ядерно-массовый изотопный эффект

Ядерно-массовый изотопный эффект — классический, давно и хорошо изученный эффект, имеющий энергетическую природу и обусловленный различием колебательной энергии молекул с тяжелыми и легкими ядрами. Первые имеют более низкую энергию и реагируют медленнее вторых; по этой причине знак классического эффекта всегда положителен: при таком эффекте тяжелые ядра остаются в реагентах, а легкие переносятся в продукты. Эффект не зависит от химического механизма реакций; значение параметра α велико (иногда достигает сотен процентов) лишь для водорода, для большинства других элементов значение α мало и составляет десятые доли процента, а для тяжелых элементов — даже сотые и тысячные доли. Однако ядерно-массовый изотопный эффект уверенно детектируют, надежно измеряют и широко используют во всех областях — от химии до археологии.

2. Ядерно-объемный изотопный эффект

Бигелейзен ⁵ первым высказал идею о том, что при фракционировании изотопов тяжелых элементов, для которых массозависимые эффекты малы, может оказаться существенной не только масса, но и объем (точнее, радиус) ядра. Происхождение ядерно-объемного изотопного эффекта чисто энергетическое, а его масштаб очевиден из следующих соображений. Потенциал электрона в центрально-симметричном кулоновском поле точечного ядра равен

$$\varphi_0 = \frac{ze}{r}, \quad (2)$$

где z — заряд ядра, e — заряд электрона, r — расстояние электрон — ядро. Для ядра радиусом R потенциал имеет вид

$$\varphi = ze \left(\frac{3}{2R} \right) - \left(\frac{r^2}{2R^3} \right). \quad (3)$$

Различие в потенциалах создает сдвиг энергетических уровней s -электронов, плотность которых на ядре не равна нулю; величина сдвига пропорциональна $(R/a)^2$, где a — радиус боровской орбитали ($a = 0.525 \text{ \AA}$). Даже для наиболее близко к ядру $1s$ -электрона в атоме водорода эта поправка составляет

$$\left(\frac{R}{a} \right)^2 \approx \left(\frac{0.9 \cdot 10^{-13}}{0.5 \cdot 10^{-8}} \right)^2 \approx 4 \cdot 10^{-10}.$$

Для крупного ядра ^{196}Hg поправка больше

$$\left(\frac{R}{a} \right)^2 \approx \left(\frac{5.44 \cdot 10^{-13}}{0.510^{-18}} \right)^2 \approx 10^{-8},$$

и она возрастает приблизительно пропорционально квадрату радиуса ядра.

Полагают, что для p -, d - и f -электронов, плотность которых на ядре равна нулю, а также для высоколежащих (особенно валентных) s -электронов эти поправки можно вообще игнорировать. Однако из-за внутриатомного обменного взаимодействия электронов и спиновой поляризации даже внешние (удаленные) электроны могут с малой вероятностью оказаться на ядре, поэтому сразу пренебрегать ядерно-объемным эффектом для валентных электронов (и, следовательно, для изотопной химии) нет оснований; нужны количественные оценки и критерии этого эффекта. Заметим, что и ядерно-массовый, и ядерно-объемный эффекты имеют энергетическую природу, но первый определяется колебательной энергией, а второй — энергией электронов.

Ядерно-объемный эффект должен зависеть от числа нейтронов в ядре, поскольку ядра изотопов, отличаясь по массе, различаются и по объему. Он может зависеть от числа электронов в атоме и от его валентного состояния; например, для атома Hg^0 с двумя валентными s -электронами следует ожидать большего эффекта, чем для Hg^{2+} , где таких электронов нет. Эффект, как ожидается, почти не зависит от фазового состояния реагентов, но зависит от того, свободен атом или вовлечен в химическую связь.

Ядерно-объемный изотопный эффект детектируют достаточно надежно лишь методами атомно-адсорбционной спектроскопии высокого разрешения: вследствие этого эффекта в спектре происходят сдвиги линий, величина сдвига порядка 10^{-6} от частоты самих линий.⁶ Существен ли вклад этого эффекта в изотопное фракционирование? Ответ на этот вопрос до сих пор остается неоднозначным (см. ниже). Князев и Мясоедов⁷ рассчитали изотопные сдвиги в электронных спектрах атомов и ионов, а также оценили вклад ядерно-объемного эффекта во фракционирование изотопов железа, рутения и осмия; изотопные сдвиги для крайних членов изотопных рядов этих элементов (т.е. максимальные сдвиги) составляли 0.04, 0.3 и 1.3‰ соответственно; конечно, это очень малые величины. Детальные расчеты изотопных сдвигов вследствие ядерно-объемного эффекта для ртути и таллия представлены в работе Шаубле.⁶

Для расчета поправок в изотопное фракционирование, учитывающих различие в размерах изотопных ядер, необходимо использовать совершенные неэмпирические квантовые расчеты. Необходимо иметь точное представление о распределении электронной плотности вблизи ядра, и поэтому нельзя применять методы псевдопотенциалов, хорошо развитые для валентных электронов. Следует точно рассчитать релятивистские поправки, так как скорости движения электронов вблизи ядра в его сильном кулоновском поле приближаются к скорости света. Необходимо также точно моделировать распределение заряда по объему ядра (обычно такое распределение представляют гауссовой функцией), а также ввести экспоненциальный параметр, который воспроизводил бы среднеквадратичные радиусы ядер (последние известны из ядерной физики; они измерены по ядерно-объемным сдвигам энергий мюонов). Далее, вычислив поправки для одного из ядер, необходимо найти калибровочные коэффициенты, чтобы получить поправки

для других изотопных ядер; детали расчетов можно найти в статье⁶.

Для ртути были вычислены оба эффекта — и ядерно-массовый, и ядерно-объемный; для разных химических форм (Hg^0 , HgCl_2 , HgCl_4^{2-} , $\text{Hg}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ и др.) величины обоих изотопных эффектов оказались одного порядка. Отметим, что эти расчеты относятся к термодинамическим изотопным эффектам, которые определяют равновесное распределение изотопов в природных экосистемах. Нас, однако, интересуют кинетические эффекты как ключ к пониманию механизмов реакций.

3. Ядерно-магнитный изотопный эффект

В отличие от классического ядерно-массового эффекта ядерно-магнитный эффект создается угловым моментом (полным спином) электронов и магнитных ядер. Он проявляется в реакциях парамагнитных частиц (атомов, радикалов, ион-радикалов, карбенов, высокоспиновых молекул) и следует из фундаментального и универсального принципа сохранения электронного спина: реакции разрешены только для таких состояний реагентов, спин которых равен спину продуктов; реакции строго запрещены, если это равенство не выполняется.

Изменить спин реагентов, т.е. снять запрет, способны лишь магнитные взаимодействия; ядерно-магнитный (или просто магнитный) изотопный эффект (МИЭ) возникает, когда этот запрет снимается вследствие магнитного взаимодействия неспаренного электрона с магнитным ядром. Другими словами, в присутствии в парамагнитном реагенте магнитных ядер реакция переключается со спин-запрещенного канала на канал, разрешенный по спину. Так осуществляется ядерно-спиновый контроль химических реакций — уникальное явление, когда реакцией «управляет» не масса, а магнитный момент ядер реагентов (подробно о МИЭ см. работы^{4,8}).

Появление МИЭ в реакции служит однозначным доказательством того, что она является спин-селективной и «рождает» спин-несущие парамагнитные частицы с открытыми электронными оболочками. В отличие от ядерно-массового эффекта, который существует во всех реакциях и при всех механизмах, МИЭ — точный индикатор спин-селективной реакции. В таком смысле его значение абсолютно — это единственный изотопный эффект, который действительно детектирует механизм; далее мы будем использовать его для анализа ртутьсодержащих соединений.

Ртуть представлена семью стабильными изотопами, из которых значимы ^{198}Hg (10.1), ^{199}Hg (17.0), ^{200}Hg (23.1), ^{201}Hg (13.2), ^{202}Hg (26.65) и ^{204}Hg (6.85) (в скобках указано природное содержание в %). Из них нечетные изотопы, ^{199}Hg и ^{201}Hg , имеют спины и магнитные моменты (1/2 и 0.5059, 3/2 и –0.5602 соответственно), а все четные изотопы — бесспиновые, немагнитные.

Спиновая конверсия в радикальных и ион-радикальных парах с участием ртуть-центрированных радикалов контролируется сверхтонким (магнитным) взаимодействием неспаренного электрона с магнитными ядрами ртути. Константы этого взаимодействия известны лишь для немногих радикалов (выражены в гауссах):

CH_3Hg	HgH	HgCN	HgF	$(\text{CH}_3)_2\text{Hg}^-$
1758	2450	5700	7920	2674

Эти константы относятся к ядру ^{199}Hg ; их пересчет на ^{201}Hg не составляет труда. Для X_2Hg^+ известна лишь одна из компонент тензора сверхтонкого взаимодействия, но она мало отличается от тех же величин для нейтральных радикалов и анион-радикалов.^{9,10}

III. Изотопные эффекты в фотохимических реакциях

1. Фотолиз бензилртутьхлорида

Фотолиз PhCH_2HgCl в бензоле сопровождается фракционированием изотопа ^{13}C : непрореагировавший остаток бензилхлорида обогащен ^{13}C на 0.25%.[†] Этот результат согласуется с химической поляризацией ядер: спин-селективным нано-реактором является триплетная радикальная пара ($\text{PhCH}_2^{\bullet}\text{HgCl}$), в которой присутствие магнитных ядер ^{13}C ускоряет триплет-синглетную конверсию и стимулирует рекомбинацию пары, регенерируя исходный бензилхлорид с избыточным содержанием ^{13}C . Радикалы $\text{PhCH}_2^{\bullet}$ уносят избыток ядер ^{12}C в продукт их рекомбинации — дибензил.¹¹

Наблюдаемое фракционирование ядер углерода нельзя приписать только МИЭ, поскольку такой же знак имеет и классический масс-зависимый эффект: он тоже должен приводить к накоплению тяжелых ядер в исходном соединении. Однозначный вывод о вкладах обоих эффектов был получен лишь при анализе фракционирования изотопов ртути при фотолизе другого ртутьорганического соединения — монометилртути CH_3HgX ;¹² это вещество часто используют геохимики, работающие в области экологии. Состав его неопределенный, заместителем X могут быть Cl, Br, OH, CH_3 в разных соотношениях. Достоинство этого вещества в том, что его химическое и фотохимическое поведение моделирует природные реакции ртутных соединений с ковалентной связью ртуть — углерод.

2. Фотолиз монометилртути и фотовосстановление солей ртути

Водные растворы монометилртути (ММР), содержащие растворенное органическое вещество (также неопределенного состава, геохимики называют его Dissolved Organic Carbon (DOC)), облучали солнечным светом (июль, август 2006 г.) в кварцевых сосудах (на широте штата Мичиган, США) и продували очищенным воздухом. Образующаяся при фотолизе атомарная ртуть Hg^0 удалялась воздухом; фотоиндуцированный синтез Hg^0 является изотопно-зависимым и сопровождается фракционированием изотопов ртути. Их содержание в реакционном сосуде (т.е. непрореагировавшем остатке ММР) измерялось высокоточным методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, а содержание ММР в остатке (т.е. химическая конверсия ММР) определялась методом атомно-адсорбционной спектроскопии.¹²

Измерение изотопных сдвигов (см. уравнение (1)) для изотопов ^{199}Hg , ^{200}Hg , ^{201}Hg , ^{202}Hg и ^{204}Hg осуществлялось по отношению к самому легкому изотопу ^{198}Hg . При этом всегда ММР с легкими изотопами реагировала быстрее, т.е. исходный раствор обогащался тяжелыми изотопами, и чем тяжелее изотоп, тем больше его оставалось. Обогащение

[†] Неопубликованные данные автора.

увеличивалось также с ростом конверсии: чем меньше оставалось ММР в растворе, тем больше он содержал тяжелых изотопов.

Эти результаты обычны в изотопно-химической практике; необычно различие в поведении четных и нечетных изотопов ртути. Изотопные сдвиги (δHg) для ядер ^{198}Hg , ^{200}Hg , ^{202}Hg и ^{204}Hg точно зависят от их массы и это обстоятельство надежно указывает на то, что фракционирование бесспиновых немагнитных ядер строго подчиняется классическому масс-зависимому изотопному эффекту. (Заметим сразу, что объемы ядер различны, но это никак не влияет на их фракционирование, т.е. ядерно-объемный изотопный эффект здесь не обнаруживается.)

Для нечетных изотопов со спиновыми магнитными ядрами ^{199}Hg и ^{201}Hg установлена сильно выраженная аномалия: их содержание в остатке превышает величину, ожидаемую для классического изотопного эффекта (рис. 1). Отклонение измеряется как разность наблюдаемого изотопного сдвига ($\delta^{199}\text{Hg}$)_{набл} от ожидаемого масс-зависимого сдвига ($\delta^{199}\text{Hg}$)_{мас}

$$\Delta^{199}\text{Hg} = (\delta^{199}\text{Hg})_{\text{набл}} - (\delta^{199}\text{Hg})_{\text{мас}}. \quad (4)$$

Такое же выражение для $\Delta^{201}\text{Hg}$ имеет вид

$$\Delta^{201}\text{Hg} = (\delta^{201}\text{Hg})_{\text{набл}} - (\delta^{201}\text{Hg})_{\text{мас}}. \quad (5)$$

Из зависимостей, представленных на рис. 1, видно что для ^{199}Hg и ^{201}Hg величины Δ значительны и сильно превосходят величины, предсказываемые классическим масс-зависимым

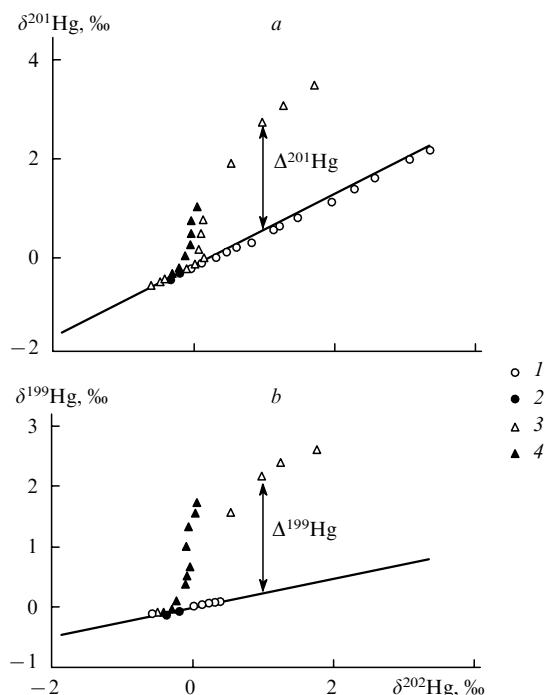


Рис. 1. Соотношение между изотопными сдвигами магнитных ядер ^{201}Hg (a) и ^{199}Hg (b) и немагнитного ядра ^{202}Hg . Линии соответствуют классическому изотопному эффекту, отклонения от них для ^{201}Hg и ^{199}Hg определяют масштаб магнитно-изотопной аномалии. 1, 2 — изотопный состав при темновом биогенном и абиогенном восстановлении Hg^{2+} ; 3, 4 — фотовосстановление Hg^{2+} и фотолиз ММР соответственно.

эффектом (прямые линии). (Напомним, что изотопные сдвиги измерены относительно изотопа ^{198}Hg .)

Существенно, что $\Delta^{199}\text{Hg}$ и $\Delta^{201}\text{Hg}$ почти одинаковы, а их отношение близко к отношению магнитных моментов ядер ^{201}Hg и ^{199}Hg (~ 1.1). Это свидетельствует о том, что в разделение изотопов наряду с классическим изотопным эффектом значительный вклад вносит магнитный изотопный эффект: он возвращает магнитные ядра ^{199}Hg и ^{201}Hg в исходный реагент значительно эффективнее, чем ядерно-массовый эффект. (Добавим, что ядерно-объемные факторы для ^{199}Hg и ^{201}Hg различаются почти втрое, однако они никак не обнаруживаются в изотопном разделении этих ядер: оно одинаково и не зависит от объема ядер.)

Изотопные сдвиги δHg и ΔHg однозначно доказывают, что за фракционирование изотопов ртути при фотолизе ММР ответственны два из трех изотопных эффектов — классический масс-зависимый и ядерно-магнитный. Еще нагляднее это следует из зависимостей абсолютного содержания изотопов ртути в оставшейся ММР от степени ее превращения, т.е. от доли оставшейся ММР. Величина $*S_f$, определяемая соотношением

$$*S_f = \left(\frac{^*\text{Hg}}{^{198}\text{Hg}} \right)_f \left(\frac{^*\text{Hg}}{^{198}\text{Hg}} \right)_0^{-1}, \quad (6)$$

характеризует изотопный состав оставшегося вещества, когда его доля составляет f , по отношению к его начальному изотопному составу, т.е. до реакции, когда $f = 1$ (звездочкой обозначен любой изотоп, кроме ^{198}Hg , относительно которого измеряется изотопный состав).

Эти зависимости для изотопов ^{199}Hg , ^{200}Hg , ^{201}Hg и ^{202}Hg представлены на рис. 2. Видно, что накопление нечетных магнитных изотопов в исходной ММР возрастает с конверсией гораздо быстрее, чем четных немагнитных изотопов, т.е.

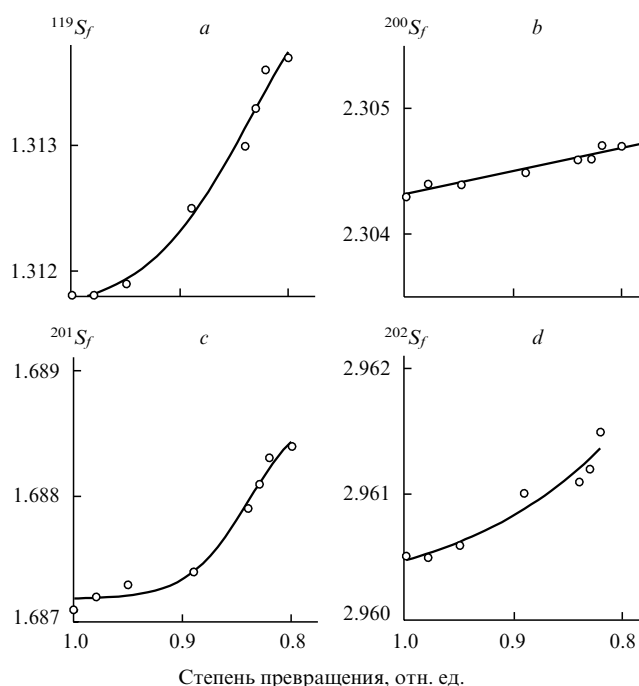


Рис. 2. Зависимости изотопного состава для ядер ^{199}Hg (a), ^{200}Hg (b), ^{201}Hg (c) и ^{202}Hg (d) в ММР от степени ее химического превращения.

ядерно-магнитный эффект сортирует ядра гораздо эффективнее, чем ядерно-массовый.

В работе¹² наряду с фотолизом ММР было исследовано фотовосстановление двухвалентной ртути по той же методике, что и фотораспад ММР. В этой реакции сохраняются те же закономерности, что и в реакции фотораспада ММР: содержание изотопов в исходном реагенте увеличивается по мере его фоторазрушения; нечетные изотопы ^{199}Hg и ^{201}Hg обогащаются значительно, чем четные; фракционирование также обеспечивается двумя изотопными эффектами — классическим ядерно-массовым и ядерно-магнитным. Значения δHg , приведенные в работе¹², мы перевели в величины α — коэффициенты изотопного фракционирования (рис. 3). (Заметим, что, как и в случае ММР, это чисто изотопные эффекты, относящиеся только к реакциям, так как другие возможные источники фракционирования были исключены в контрольных экспериментах.) Значения α для четных изотопов (еще раз напомним, что и δHg , и α измерены относительно изотопа ^{198}Hg) строго линейно зависят от массы, и только для магнитного ядра ^{201}Hg измеренная величина $^{201}\alpha$ существенно превосходит значение $^{201}\alpha_{\text{мас}}$, ожидаемое для масс-зависимого эффекта (см. рис. 3).

Известно, что при сосуществовании двух изотопных эффектов полный (суммарный) коэффициент изотопного фракционирования равен произведению коэффициентов;⁴ для $^{201}\alpha$ это произведение имеет вид

$$^{201}\alpha = ^{201}\alpha_{\text{мас}} ^{201}\alpha_{\text{магн}}. \quad (7)$$

Теперь можно количественно разделить вклады обоих эффектов в селекцию изотопов. Подставив в уравнение (7) значения (см. рис. 3)

$$^{201}\alpha_{\text{мас}} = 1.0004,$$

$$^{201}\alpha = 1.0010,$$

получаем

$$^{201}\alpha_{\text{магн}} = 1.0006.$$

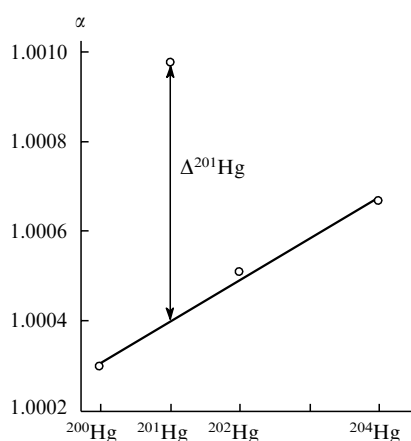


Рис. 3. Значения коэффициентов изотопного фракционирования для изотопов ртути в реакции фотолиза ММР.

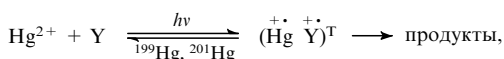
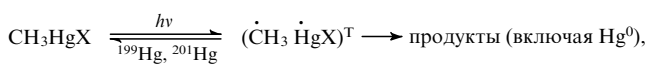
Для четных (немагнитных) изотопов значения α соответствуют классическому ядерно-массовому изотопному эффекту и линейно зависят от массы ядер, для магнитного изотопа ^{201}Hg значение α аномально велико.

Ясно, что магнитный изотопный эффект превосходит классический ядерно-массовый. Абсолютной мерой этого превосходства является отношение

$$\frac{1.0006 - 1}{1.0004 - 1} = 1.5,$$

т.е. магнитный эффект сортирует ядра ^{201}Hg в полтора раза эффективнее, чем классический ядерно-массовый.

Теперь обратимся к главному вопросу — в каких реакциях происходит изотопная сортировка. Из того значимого факта, что в изотопном фракционировании нечетных ядер ведущая роль принадлежит МИЭ, следует, что обе реакции — и фотораспад ММР, и фотовосстановление Hg^{2+} — происходят с участием радикальных или ион-радикальных интермедиатов. Накопление магнитных ядер в исходных реагентах может быть разумно описано в рамках следующих реакционных схем:



где Y — растворимое органическое вещество (DOC). В первом случае спин-селективным нанореактором является триплетная радикальная пара, во втором случае — триплетная ион-радикальная пара. Обе пары испытывают быструю триплет-синглетную спиновую конверсию, если ртуть-центрированные радикалы содержат магнитные ядра ртути. В синглетном состоянии обе пары регенерируют исходные реагенты (путем рекомбинации радикалов в первом случае и диспропорционирования зарядов — во втором), принося в них избыток магнитных ядер. Спиновая конверсия триплет в синглет запаздывает в парах с немагнитными ядрами, и эти пары предпочтительно превращаются в продукты (в конечном счете в Hg^0), принося в них избыток немагнитных ядер. Химические механизмы фотораспада и фотовосстановления ртутных соединений, сформулированные на базе изотопных эффектов и изотопного фракционирования, являются ключевыми в цепи химических превращений ртути в природных экосистемах.

Есть и другое дополнительное свидетельство в пользу представленных выше механизмов. В работе¹² было исследовано изотопное распределение ртути в темновых реакциях Hg^{2+} с DOC. В этом случае наблюдался только ядерно-массовый эффект и магнитные ядра ^{199}Hg и ^{201}Hg не выделялись из общей зависимости. Другими словами, в темновых реакциях МИЭ не обнаруживается — результат, который следовало ожидать, так как в темновых реакциях спин-селективный нанореактор (радикальная пара) рождается в синглетном состоянии (она наследует нулевой спин реагентов), в котором ядерно-магнитное фракционирование мало и уступает масс-зависимому фракционированию.³

3. Количественная мера изотопных эффектов

Ядра ^{199}Hg и ^{201}Hg являются пробными объектами, на которых возможно количественное сравнение ядерно-объемного и ядерно-магнитного изотопных эффектов. Ядерно-объемный фактор для ^{199}Hg почти в три раза превышает этот фактор для ^{201}Hg ; расчет предсказывает,¹³ что такое различие должно приводить к тому, что $\Delta^{199}\text{Hg}$ будет вдвое превышать $\Delta^{201}\text{Hg}$, т.е. фракционирование этих изотопов

должно отличаться вдвое. Ядерно-магнитный эффект, напротив, определяется скоростью спиновой конверсии и должен быть почти одинаков для обоих ядер, поскольку их магнитные моменты отличаются лишь на 10%.

Какой из этих эффектов доминирует и в какой степени? Ответ на этот вопрос можно получить, сравнив $\Delta^{199}\text{Hg}$ и $\Delta^{201}\text{Hg}$: они почти одинаковы. Но строгий ответ получается лишь при сравнении коэффициентов одностадийного фракционирования — величин $^{199}\alpha$ и $^{201}\alpha$, фундаментальных характеристик любого изотопного эффекта. Параметр α есть отношение скоростей реакций молекул, включающих разные изотопы. Однако величины α связаны с ΔHg нелинейно; между ними лежит цепочка уравнений, которые мы теперь выведем, и далее, используя конечную формулу, определим α из значений ΔHg .

Вывод соотношения между α и ΔHg проведем на примере содержания ^{199}Hg (в соответствии с экспериментом). Исходное уравнение, вытекающее из уравнения (1), имеет вид

$$\Delta^{199}\text{Hg} = \left[\frac{^{199}\text{Hg}/^{198}\text{Hg}}{\left(^{199}\text{Hg}/^{198}\text{Hg} \right)_{\text{st}}} \right] \cdot 10^3, \quad (8)$$

где $\Delta^{199}\text{Hg}$ измеряется экспериментально (в ‰);

$$\frac{^{199}\text{Hg}}{^{198}\text{Hg}} \text{ и } \left(\frac{^{199}\text{Hg}}{^{198}\text{Hg}} \right)_{\text{st}}$$

— отношения содержаний изотопов в исследуемом веществе (например, в ММР) и в стандарте. Введем физически ясную величину

$$^{199}S_f = \left(\frac{^{199}\text{Hg}}{^{198}\text{Hg}} \right)_f \left(\frac{^{199}\text{Hg}}{^{198}\text{Hg}} \right)_0^{-1}, \quad (9)$$

которая определяет отношение изотопного состава вещества в его остатке к начальному изотопному составу. Комбинация уравнений (8) и (9) дает простое выражение для $^{199}S_f$

$$^{199}S_f = \frac{(10^{-3} \cdot \Delta^{199}\text{Hg} + 1)}{(10^{-3} \cdot \Delta_0^{199}\text{Hg} + 1)}. \quad (10)$$

Здесь в числителе $\Delta^{199}\text{Hg}$ относится к оставшемуся веществу при содержании его f ; в знаменателе $\Delta_0^{199}\text{Hg}$ относится к исходному веществу, т.е. при $f = 1$.

Величина $^{199}S_f$ связана с химической конверсией анализируемого вещества уравнением

$$\ln ^{199}S_f = \frac{1 - ^{199}\alpha}{^{199}\alpha} \ln f, \quad (11)$$

вывод которого приведен в работах ^{4,8}. Это уравнение пригодно для любого изотопного эффекта, и его справедливость надежно проверена на разных изотопах для многих реакций.

Комбинируя уравнения (10) и (11) с учетом того, что $\ln(1+x) \approx x$ при $x \ll 1$, получаем уравнения связи α и ΔHg

$$^{199}\alpha = \frac{\ln f}{\ln f + 10^{-3}(\Delta^{199}\text{Hg} - \Delta_0^{199}\text{Hg})}. \quad (12)$$

Аналогично

$$^{201}\alpha = \frac{\ln f}{\ln f + 10^{-3}(\Delta^{201}\text{Hg} - \Delta_0^{201}\text{Hg})}. \quad (13)$$

Заметим, что в этих уравнениях все величины безразмерные.

По уравнениям (12) и (13) пересчитаем данные одного из экспериментов работы ¹² по фотолизу ММР (см. ¹², Supplementary Materials, Table 1S). При $f = 0.8$ значения $\Delta^{199}\text{Hg} = 1.69\text{‰}$, $\Delta_0^{199}\text{Hg} = 0.02\text{‰}$, $\Delta^{201}\text{Hg} = 1.22\text{‰}$, $\Delta_0^{201}\text{Hg} = 0.01\text{‰}$. Отсюда имеем $^{199}\alpha = 1.0075$, $^{201}\alpha = 1.0054$, что свидетельствует в пользу МИЭ как доминирующего фактора в сортировке изотопов; вклад ядерно-объемного эффекта несуществен.

Для реакции фотовосстановления Hg^{2+} (см. ¹², Supplementary Materials, Table 2S) коэффициенты фракционирования гораздо меньше: $^{199}\alpha = 1.00093$, $^{201}\alpha = 1.00094$. Их практическое равенство также свидетельствует о преобладающем вкладе МИЭ в сортировку ядер, однако необъяснимы малые значения α в этой реакции. Дело в том, что константы сверхтонкого взаимодействия на ядрах ртути в нейтральных ртуть-центрированных радикалах и в катион-радикалах с Hg^+ отличаются незначительно, поэтому следовало ожидать в обеих реакциях близких значений α . Малые значения α при фотовосстановлении могут указывать на то, что в реакции наряду с триплетным каналом существует и синглетный; последний из-за инверсии знака МИЭ способен снижать эффективность фракционирования магнитных изотопов по триплетному каналу.

4. Фотолиз дибензилртути: инверсия знака магнитного изотопного эффекта

Однозначное доказательство того, что фракционирование магнитного изотопа ^{199}Hg (а значит, и ^{201}Hg) производит МИЭ, получено при исследовании фотолиза ди(*n*-трифторметилбензил)ртути (**1**) в гептане, изопропиловом спирте и хлороформе. ¹⁴ В этой реакции образуются дибензил и металлическая ртуть. Содержание ^{199}Hg в соединении **1** измерялось методом ЯМР как интегральная интенсивность сателлитов $^{13}\text{C} - ^{199}\text{Hg}$ в спектре группы $^{13}\text{CH}_2$ с естественным содержанием обоих изотопов — ^{13}C и ^{199}Hg .

Зависимость, представленная на рис. 4, показывает, как увеличивается абсолютное содержание ^{199}Hg в оставшемся соединении **1** по мере фотолиза; при конверсии соединения **1**, составляющей ~50%, прирост ^{199}Hg в его остатке превышает 4%. Состав продуктов, и изотопное фракционирование описываются схемой 1.

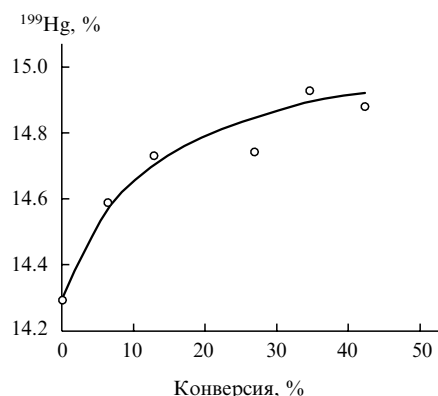
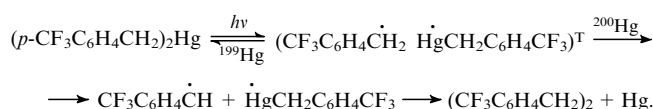


Рис. 4. Зависимость содержания ртути ^{199}Hg в соединении **1** от его химической конверсии.

Схема 1



Изотопная сортировка происходит в триплетной радикальной паре, которая образуется при диссоциации связи С—Hg в исходной молекуле, находящейся в возбужденном триплетном состоянии. Пары с магнитным ядром ${}^{199}\text{Hg}$ быстро переходят из триплетного состояния в синглетное и рекомбинируют, возвращая в исходную молекулу **1** магнитные ядра. Триплет-синглетное превращение пар с немагнитным ядром (например, ${}^{200}\text{Hg}$) запаздывает, и такие пары диссоциируют на радикалы. Последующие реакции этих радикалов дают продукты — замещенный дибензил и металлическую ртуть (см. схему 1).

Однозначным доказательством того, что ядерно-объемный изотопный эффект несуществен, является инверсия знака изотопного эффекта. Как показано в работе¹⁵, обогащение молекулы **1** изотопом ${}^{199}\text{Hg}$ происходит в условиях, когда взвесь (эмульсия) коллоидной ртути осаждается, и фотолитзу подвергаются прозрачные растворы **1**. Однако при непрерывном фотолитзе, когда облучаются растворы, содержащие коллоидную ртуть, происходит обеднение молекулы **1** изотопом ${}^{199}\text{Hg}$. Инверсия знака изотопного эффекта означает, что в этих условиях распад молекулы **1** происходит из синглетно-возбужденного состояния и «рождает» синглетную радикальную пару, в которой направление спиновой конверсии и, следовательно, изотопная селекция меняют знак.

Наиболее вероятная причина инверсии — фотолитз соединения **1** в адсорбированном на высокодисперсной ртути состоянии. Однако вопрос, почему электронно-возбужденная молекула в растворе распадается из триплетного состояния, а адсорбированная — из синглетного, не имеет однозначного ответа. Наиболее вероятно следующее объяснение.

В адсорбированном состоянии связывание атома ртути молекулы с поверхностным атомом металлической ртути приводит к дополнительному «замораживанию» орбитального момента молекулы (как это делают сильные электрические поля обычных химических связей). Такое «замораживание» ослабляет внутреннее спин-орбитальное взаимодействие в адсорбированной молекуле и замедляет внутримолекулярную синглет-триплетную конверсию. В результате доминирует конкурирующий процесс — распад молекулы по связи С—Hg в синглетном состоянии с генерированием синглетной радикальной пары. Следствием этой конкуренции является инверсия знака магнитного изотопного эффекта. Однозначно лишь то, что инверсия знака есть прямое следствие МИЭ; ни в ядерно-массовом, ни в ядерно-объемном изотопных эффектах инверсии не происходит.

IV. Изотопные эффекты ртути в природных биосистемах

1. Изотопный эффект в синтезе аденозинтрифосфата креатинкиназой

Креатинкиназа (КК) — фосфорилирующий фермент, производящий аденозинтрифосфат (АТФ), главный энергоноситель в любом живом организме. Фермент работает обратимо: синтезирует АТФ из аденозиндифосфата (АДФ) и креатинфосфата (КФ) либо осуществляет обратную реакцию — синтез КФ, используя АТФ.

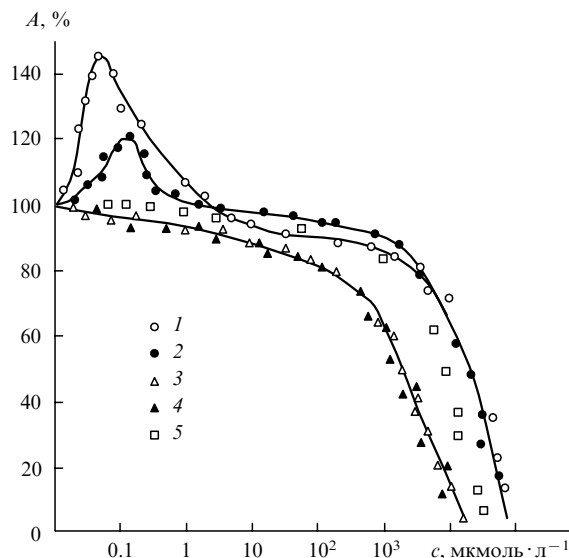


Рис. 5. Зависимости активности креатинкиназы (A) от концентрации CH_3HgCl (c) с различными изотопами ртути. 1 — ${}^{199}\text{Hg}$, 2 — ${}^{201}\text{Hg}$, 3 — ${}^{200}\text{Hg}$, 4 — ${}^{202}\text{Hg}$, 5 — естественное содержание.

Метилртутьхлорид — один из наиболее сильных ингибиторов КК; ключевым элементом ингибирующего эффекта CH_3HgCl является подавление фосфорилирования.¹⁶

Чтобы установить природу отравляющего воздействия CH_3HgCl на КК, было исследовано взаимодействие последней с чистыми изотопными формами метилртутьхлорида: $\text{CH}_3{}^{199}\text{HgCl}$, $\text{CH}_3{}^{200}\text{HgCl}$, $\text{CH}_3{}^{201}\text{HgCl}$ и $\text{CH}_3{}^{202}\text{HgCl}$.¹⁷ Замечательный и абсолютно неожиданный результат этого исследования — установление зависимости отравляющего эффекта от изотопного состава CH_3HgCl . На рис. 5 эта зависимость представлена для разных изотопов.

Во-первых, при низких концентрациях метилртутьхлорида обнаруживается активация фермента, но только для изотопов с магнитными ядрами ртути; для бесспиновых ядер ${}^{200}\text{Hg}$, ${}^{202}\text{Hg}$ этот эффект отсутствует. Он не наблюдается также для метилртутьхлорида с естественным содержанием изотопов; в этом случае содержание магнитных изотопов не превосходит 30%, т.е. вклад магнитных молекул CH_3HgCl недостаточно велик, чтобы обнаружиться при активации фермента.

Во-вторых, при высоких концентрациях ингибитора активность КК сильно подавляется, но сам эффект подавления также зависит от изотопа. Концентрация CH_3HgCl , при которой активность фермента уменьшается в два раза (c_{50}), составляет $4.2 \text{ мкмоль} \cdot \text{л}^{-1}$ для магнитных форм CH_3HgCl и $28 \text{ мкмоль} \cdot \text{л}^{-1}$ для немагнитных форм. Ясно, что CH_3HgCl с ядрами ${}^{199}\text{Hg}$, ${}^{201}\text{Hg}$ гораздо «безопаснее» для КК, чем молекулы с бесспиновыми ядрами ${}^{200}\text{Hg}$, ${}^{202}\text{Hg}$: отравление первыми происходит позже и при больших концентрациях, чем вторыми. Для CH_3HgCl с естественным содержанием изотопов ртути значение c_{50} находится между этими двумя пределами и приблизительно соответствует аддитивной сумме вкладов от обоих изотопных форм — с магнитными и немагнитными ядрами (см. рис. 5).

И в первом, и во втором случае обнаруживается различие в реакционной способности молекул CH_3HgCl с магнитными и немагнитными ядрами ртути, т.е. магнитный изотопный эффект; при этом никаких различий между изотопами ${}^{199}\text{Hg}$ и

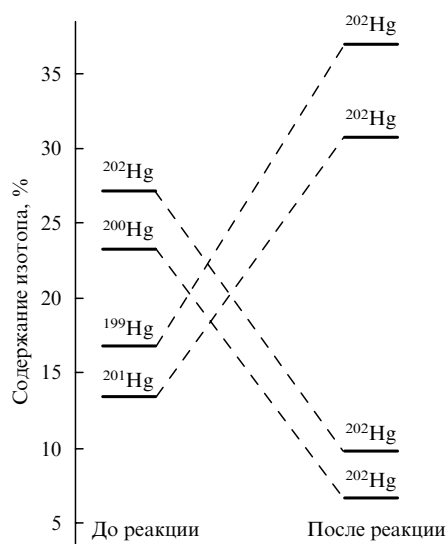


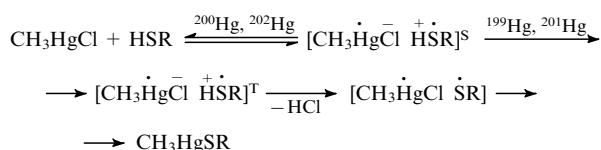
Рис. 6. Изотопные составы метилртутьхлорида до реакции и экстрагированного после реакции с креатинкиназой.

^{201}Hg , а также между ^{200}Hg и ^{202}Hg не проявляется, иными словами, нет признаков классического ядерно-массового изотопного эффекта. Таким образом, реакция между КК и CH_3HgCl является спин-селективной, она зависит от магнитного момента ядер, и следовательно, должна быть изотопно-сортирующей.¹⁷

Чтобы проверить это заключение, был исследован изотопный состав CH_3HgCl , введенного в реакцию с КК при естественном содержании всех четырех изотопов ртути. После инкубирования системы КК + CH_3HgCl оказалось, что часть (~80%) введенного в реакцию CH_3HgCl экстрагируется ацетоном, и изотопный состав этой фракции отличается от изотопного состава исходного метилртутьхлорида. Однако другая часть (20%) исходного хлорида не экстрагируется, так как химически «пришита» к белку КК. Изотопный состав этой ртутьсодержащей фракции (ее анализировали вместе с белком) резко отличается от состава исходного хлорида: она обогащена на 15–17% магнитными изотопами ^{199}Hg и ^{201}Hg , но обеднена на 16–18% немагнитными изотопами ^{200}Hg и ^{202}Hg (рис. 6). При этом соотношение изотопов внутри фракций осталось неизменным, т.е. опять отсутствуют признаки классического изотопного эффекта.

Заметим, что в пределах точности экспериментальных измерений общий изотопный баланс между двумя фракциями CH_3HgCl — экстрагируемой ацетоном и химически «пришитой» к белку — удовлетворительно сохраняется. И ингибирующий эффект (см. рис. 5), и изотопное фракционирование (см. рис. 6) убедительно демонстрируют ядерно-спиновую селективность реакции фермента с CH_3HgCl , которую можно проследить с помощью схемы 2.

Схема 2



где HSR — цистеин.

Связь Hg—Cl, как известно, неполярна и не подвержена нуклеофильной или электрофильной атаке, но восприимчива к окислению; в частности, CH_3HgCl активно реагирует с группами SH. Одним из ключевых структурных элементов КК является цистеин, который удерживает креатин в каталитическом сайте, ориентирует его и направляет вдоль координаты реакции. Именно в реакции CH_3HgCl с цистеином следует искать ядерно-спиновую селективность.

Первый шаг в схеме 2 — генерирование ион-радикальной пары при переносе электрона от CH_3HgCl к цистеину КК. Как всякий термически индуцированный процесс, эта реакция рождает синглетную пару, партнеры которой удерживаются кулоновским полем. Эта первичная пара является спин-селективным нанореактором, в котором в результате сверхтонкого взаимодействия неспаренного электрона в анион-радикале $\text{CH}_3\text{Hg}^+\text{Cl}^-$ индуцируется синглет-триплетная конверсия пар с магнитными ядрами ^{199}Hg , ^{201}Hg . Спиновая конверсия пар с немагнитными ядрами ^{200}Hg , ^{202}Hg запаздывает, и эти пары регенерируют исходные реагенты за счет обратного переноса электрона, а также приносят в них немагнитные изотопы.

Триплетные пары с избытком ядер ^{199}Hg и ^{201}Hg не могут регенерировать исходные реагенты, так как обратный перенос электрона в них запрещен по спину. В таком случае единственным химически доступным каналом является выделение HCl и превращение во вторичную триплетную пару ($\text{CH}_3\text{Hg}^+ \text{SR}^-$). В радикале CH_3Hg^+ сверхтонкое взаимодействие огромно — ~1700 Гс для ^{199}Hg и 630 Гс для ^{201}Hg ,⁹ что соответствует периоду спиновой конверсии ~10–10^{–10} с. Поэтому пара быстро становится синглетной и партнеры ее рекомбинируют. Рекомбинация сопровождается двумя эффектами: во-первых, химическим присоединением ртути-содержащего радикала к белку и, во-вторых, обогащением белка магнитными изотопами ^{199}Hg , ^{201}Hg . И то, и другое соответствует экспериментальным наблюдениям.¹⁷

Отметим важное обстоятельство: метилртутьхлорид «не вмешивается» в собственно ферментативный процесс — перенос фосфатной группы, он только «портит» креатинкиназу, искажая конструкцию ее каталитического сайта и подавляя ферментативную активность; такой механизм взаимодействия CH_3HgCl (и, в общем случае, ММР) с группами SH белков может осуществляться и в живых организмах, сопровождаясь изотопным фракционированием; примеры приведены ниже.

2. Изотопные эффекты в природных биосистемах

Изотопные анализы ртути в биосистемах многочисленны и многообразны, но несистематичны и абсолютно несогласованны. Однако даже при такой фрагментарности они обнаруживают некоторые общие закономерности в химической и биохимической судьбе ртути в живых системах.

Недавно Эпов с сотр.¹⁸ разработал надежный и точный метод измерения полного изотопного состава ртути в заданном образце в режиме реального времени путем комбинации методов газовой хроматографии и мультиколлекторной масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. С использованием этих методов были измерены изотопные составы ртути в тканях тунца, где ртуть на 92–98% присутствует в виде ММР. Изотопные сдвиги (измеренные по отношению к ^{198}Hg) для четных бесспиновых изотопов, как оказалось, строго соответствуют классическому изотопному эффекту фракционирования, однако магнитные изотопы ^{199}Hg и ^{201}Hg были представлены в значительном избытке:

$\Delta^{199}\text{Hg}$ составляло +2.16 и +2.37‰ (в двух сериях измерений), $\Delta^{201}\text{Hg}$ соответственно +1.77 и +2.13‰. Такие изотопные сдвиги почти тождественны тем, что возникают при фотолизе ММР; на этом основании авторы сделали вывод, что в ткани тунца ММР попадает из окружающей среды с «заранее приготовленным» изотопным составом.

Аналогичные измерения изотопных сдвигов ртути в тканях рыб (налима) из озера Мичиган, Новых Английских озер в Канаде и в морской рыбе представлены в работе¹⁹. Величина $\delta^{202}\text{Hg}$ однозначно коррелировала с общим содержанием ртути в тканях и обнаруживала зависимость от размера, возраста и трофного уровня (места в пищевой цепи) рыб. С возрастом содержание тяжелых изотопов в тканях увеличивается. Авторы сделали заключение, что изотопные сдвиги могут использоваться как мера накопления ртути в тканях. Содержание немагнитных изотопов подчинялось классическому изотопному эффекту, но содержание магнитных изотопов ^{199}Hg и ^{201}Hg демонстрировало такую же аномалию, как и при фотолизе ММР: значения $\Delta^{199}\text{Hg}$ и $\Delta^{201}\text{Hg}$ достигали 4–5‰, а линейная зависимость между ними тождественна такой же зависимости при фотолизе ММР. Тангенс угла ее наклона также близок к отношению магнитных моментов ядер ^{199}Hg и ^{201}Hg . Отсюда сделан вывод, что ртуть в тканях рыб представлена преимущественно (> 80%) в виде ММР, а вариации $\Delta^{199}\text{Hg}$ и $\Delta^{201}\text{Hg}$ в тканях рыб из разных озер отражают степень экологического благополучия соответствующих сред обитания, которое, в частности, зависит от розы ветров: ртутные соединения заносятся из промышленно развитых и экологически неблагоприятных районов.

Одом с соавт.¹³ проведены измерения изотопного состава ртути в торфе из болот Патагонии и болот Pemido Vella (Испания), а также в лишайниках Таллахасси (Флорида). Содержание четных изотопов соответствовало классическому изотопному эффекту, а нечетные изотопы обнаруживали такую же аномалию, как и при фотолизе ММР. Более того, для всех объектов $\Delta^{199}\text{Hg}$ и $\Delta^{201}\text{Hg}$ подчиняются единой линейной зависимости с тангенсом угла наклона 1.05, близким к отношению магнитных моментов ядер. Авторы, однако, сделали вывод, что фракционирование изотопов в испанском торфе и лишайниках определяется магнитным изотопным эффектом, а в торфе из Патагонии за фракционирование изотопов ^{199}Hg и ^{201}Hg отвечает ядерно-объемный изотопный эффект. Однако основания для такого заключения ненадежны, так как отклонения в значениях Δ для обоих магнитных изотопов от прямой с тангенсом угла наклона 1.05 не выходят за пределы ошибок измерений изотопных сдвигов.

Обширное исследование изотопного состава ртути в тканях обитателей канадских озер трех уровней трофности (ракообразных, мелких рыб и рыб-хищников), а также в донных осадках выполнено Джексоном с соавт.¹⁹ В донных осадках никаких изотопных аномалий не обнаружено, изотопные сдвиги для всех ядер соответствовали классическому масс-зависимому изотопному эффекту. В живых организмах, однако, содержание магнитных ядер ^{199}Hg и ^{201}Hg значительно превосходит то, которое следует ожидать от классического эффекта. Более того, оно растет в трофном ряду от ракообразных к хищникам, а также зависит от того, обитают рыбы в холодных донных или в теплых приповерхностных водах. В частности, ММР, извлеченная из речной форели, имела аномально высокое содержание ядер ^{199}Hg и ^{201}Hg . Авторы сделали вывод, что изотопные эффекты возникают на микробном уровне, в биохимических реакциях. Возможно,

что это спин-селективные реакции ММР с группами SH биомолекул, подобные реакции CH_3HgCl с креатинкиназой (см. раздел IV.1); однозначные выводы пока не сделаны.

Фракционирование ^{202}Hg по отношению к ^{198}Hg наблюдалось при восстановлении Hg^{2+} до Hg^0 в процессе клеточного деления грамотрицательного штамма *E. coli*.²⁰ Коэффициенты фракционирования варьировали в пределах 1.0013–1.0020 в зависимости от температуры; при этом остаток Hg^{2+} обогащался тяжелым изотопом — признак масс-зависимого эффекта. Никаких заключений о механизме реакции сделать невозможно, так как в работе не анализировались самые «информативные» изотопы — ^{199}Hg и ^{210}Hg .

V. Заключение

Исследования изотопных эффектов ртути значительно расширили знания сразу в двух областях — в экологической химии и биохимии и в физике изотопных эффектов. Факт сосуществования четных и нечетных изотопов — надежный ключ к пониманию механизмов химических реакций. Уверенно обнаруживается масс-зависимый эффект на четных изотопах, однако никаких заключений о механизме реакций из этого наблюдения сделать нельзя. Значительные изотопные аномалии нечетных (магнитных) изотопов однозначно доказывают радикальный или ион-радикальный механизм фотохимических превращений как при распаде органических соединений ртути, так и при восстановлении неорганических веществ. Эти аномалии обнаруживаются в фото- и в темновых реакциях биомолекул (последнее показано на примере креатинкиназы).

Установлено, что главным токсикантом является монометилртуть. Это следует из того, что изменения ее изотопного состава при фотолизе в природных условиях (под действием солнечного света) очень близки к изотопным аномалиям (по ^{199}Hg и ^{201}Hg), которые обнаруживаются в тканях живых организмов (в частности, рыб). Правда, остается пока открытым вопрос о том, создаются ли эти изотопные аномалии в открытой системе, а затем переносятся вместе с метилртутью в живые организмы или они могут создаваться независимо в биохимических реакциях (как в креатинкиназе).

Из анализа изотопных эффектов можно сделать также вывод, что выделение ртути в атмосферу из ее водорастворимых солей происходит в фотохимических спин-селективных реакциях, а сток соединений ртути в осадочные породы происходит с участием не спин-селективных реакций. Поэтому в осадочных породах отсутствуют аномалии нечетных изотопов; изотопное распределение в них подчиняется классическому масс-зависимому эффекту (хотя к этому выводу следует относиться осторожно, так как на формирование изотопного состава осадочных пород большое влияние может оказывать термодинамический изотопный эффект).

Ядра изотопов ртути отличаются массой, объемом и магнитным моментом, что позволяет найти признаки всех трех изотопных эффектов. Надежно проявляют себя два эффекта — массовый и магнитный. Первый фракционирует все изотопы в соответствии с массами их ядер, второй разделяет четные и нечетные (т.е. магнитные и немагнитные) изотопы, создавая магнитно-изотопные аномалии.

Объем (точнее, радиус) ядер коррелирует с их массой, поэтому ядерно-объемный эффект невозможно отделить от массового. Исключение составляют ядра ^{199}Hg и ^{201}Hg , для которых различие в радиусах $\sim 10^{-7}$ Å должно приводить к отношению $\Delta^{199}\text{Hg}/\Delta^{201}\text{Hg} \approx 2$.

Однако во всех случаях, где это отношение измерялось экспериментально, оно было близко к единице. Именно такого отношения следует ожидать для магнитного изотопного эффекта, так как магнитные моменты обоих ядер отличаются лишь на 10%. В единственном случае (торф из Патагонии) отношение $\Delta^{199}\text{Hg}/\Delta^{201}\text{Hg}$ было близко к 2. Причина такого исключения неизвестна; однако маловероятно, чтобы она имела физико-химическое происхождение.

Наблюдавшаяся для ^{199}Hg инверсия знака МИЭ несовместима с ядерно-объемным эффектом, для которого инверсия знака исключена. Эти факты свидетельствуют о том, что вклад ядерно-объемного эффекта во фракционирование изотопов ртути несуществен; главный вклад в разделение ядер вносят два других изотопных эффекта — ядерно-массовый и ядерно-магнитный (см. также ^{21,22}).

Работа выполнена при финансовой поддержке Отделения химии и наук о материалах РАН и Министерства образования и науки РФ (проект НШ-5236-2006.3).

Литература

1. W.F.Fitzgerald, C.H.Lamborg, C.R.Hammerschmidt. *Chem. Rev.*, **107**, 641 (2007)
2. I.Onyido, A.R.Norris, E.Buncel. *Chem. Rev.*, **104**, 5911 (2004)
3. В.С.Петросян. В кн. *Россия в окружающем мире: 2006. Аналитический ежегодник*. Изд-во МНЭПУ; Авант, Москва, 2007
4. А.Л.Бучаченко. *Новая изотопия в химии и биохимии*. Наука, Москва, 2007
5. J.Bigeleisen. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 3676 (1996)
6. E.A.Schauble. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **71**, 2170 (2007)
7. D.A.Knyazev, N.F.Myasoedov. *Sep. Sci. Technol.*, **36**, 1677 (2001)
8. A.L.Buchachenko. *J. Phys. Chem. A*, **105**, 9995 (2001)
9. E.Karakyriakos, A.McKinley. *J. Phys. Chem. A*, **108**, 4619 (2004)
10. Landolt-Börnstein. *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology. New Series. Vol. 17. Magnetic Properties of Free Radicals*. (Ed. H.Fischer). Springer-Verlag, Berlin, 1990
11. А.Л.Бучаченко. *Химическая поляризация электронов и ядер*. Наука, Москва, 1974
12. B.A.Bergquist, J.D.Blum. *Science*, **318**, 417 (2007)
13. S.Ghosh, Y.Xu, M.Humayun, L.Odom. *Geochem. Geophys. Geosyst.*, **9**, 1827 (2008)
14. А.Л.Бучаченко, В.Л.Иванов, В.А.Рознятовский, Г.А.Артакина, А.Х.Воробьев, Ю.А.Устынюк. *Докл. АН*, **413**, 50 (2007)
15. А.Л.Бучаченко, В.Л.Иванов, В.А.Рознятовский, А.Х.Воробьев, Ю.А.Устынюк. *Докл. АН*, **420**, 59 (2008)
16. D.A.Kouznetsov, V.Richter. *Int. J. Neurosci.*, **34**, 1 (1987)
17. A.L.Buchachenko, D.A.Kouznetsov, A.V.Shishkov. *J. Phys. Chem. A*, **108**, 707 (2004)
18. V.Epov, P.Rodriguez-Gonzalez, J.E.Sonke, E.Tessier, D.Amouroux, L.M.Bourgoin, O.F.X.Donard. *Anal. Chem.*, **80**, 3530 (2008)
19. T.A.Jackson, D.M.Whittle, M.S.Evans, D.C.G.Muir. *Appl. Geochem.*, **23**, 547 (2008)
20. K.Kritee, J.D.Blum, M.W.Johnson, B.A.Bergquist, T.Barkay. *Environmet. Sci. Technol.*, **41**, 1889 (2007)
21. K.Kritee, T.Barkay, J.Blum. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **73**, 1285 (2009)
22. L.Sherman, J.Blum, D.Nordstrom, R.Mc Cleskey, T.Barkay, C.Vettriani. *Earth Planetary Sci. Lett.*, **279**, 86 (2009)

MERCURY ISOTOPE EFFECTS IN THE ECOLOGICAL CHEMISTRY AND BIOCHEMISTRY OF MERCURY-CONTAINING COMPOUNDS

A.L.Buchachenko

Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences

1, Prosp. Semenova, 142432 Chernogolovka Moscow Region, Russian Federation, Fax +7(496)524–9676

Mercury isotope effects in environmentally significant chemical and biochemical reactions are considered. The recently discovered abnormal effects for the ^{199}Hg and ^{201}Hg magnetic nuclei prove that both chemical and biochemical transformations of mercury compounds (outside and inside living organisms) follow radical spin-selective mechanisms. The regularities of isotope fractionation in natural photochemical processes and in living tissues are discussed.

Bibliography — 22 references.

Received 22nd October 2008