

АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНСКОЙ ССР

ИНСТИТУТ БИОЛОГИИ ЮЖНЫХ МОРЕЙ им. А. О. КОВАЛЕВСКОГО

ISSN 0203-4646

ЭКОЛОГИЯ МОРЕЯ

1871



ИНБЮМ

32

1989

ВОВ					
Сумма УПС	В том числе от суммы УПС		БПС	Л	УВ
	резервные	структурные			
270,3±23,3	171,6	98,7	102,3±5,2	76,9±11,2	54,9±18,1
53,6	63,5	36,5	20,3	15,2	10,9
280,7±31,8	189,0	91,7	122,6±9,8	69,7±3,9	140,3±16,0
45,8	67,3	32,7	20,0	11,4	22,8
218,2±17,6	134,2	84,0	58,1±8,7	53,9±11,7	28,5±6,8
60,8	61,5	38,5	16,2	15,0	8,0
201,4±26,3	131,4	70,0	64,2±3,7	62,0±13,0	60,6±15,3
51,9	65,2	34,8	16,5	16,0	15,6

новатых морей. — Гдыня: Издательский центр Ин-та морского рыболовства, 1976. — С. 13—24.

7. Филиппович Ю. Б., Егорова Т. А., Севастьянова Г. А. Практикум по общей биохимии. — М.: Просвещение. 1975. — 318 с.

Ин-т биологии юж. морей

им. А. О. Ковалевского АН УССР, Севастополь

Получено 03.02.88

I. A. DIVAVIN,
Yu. P. KOPYTOV, I. M. TSYMBAL

A COMPARATIVE CHARACTERISTICS OF DISTRIBUTION OF THE BASIC CLASSES OF ORGANIC SUBSTANCES IN THE BLACK AND AEGEAN SEAS

Summary

The regions of Zernov's phyllophorous field, the Crimean shelf and the Black Sea western cycle as well as the Aegean sea were studied as to the composition and content of the basic classes (carbohydrates, proteins, lipids, hydrocarbons) of dissolved and suspended organic substances. Fractional composition of reserve carbohydrates and protein of the suspension was studied. Essential regional differences in quantitative indices of the studied areas were established from the majority of organics classes as well as from the destruction degree of reserve carbohydrates and proteins of the suspension.

УДК 551.464.38

А. А. БЕЗБОРОДОВ

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ — МЕТАЛЛОВ С ОРГАНИЧЕСКИМ ВЕЩЕСТВОМ В ОКЕАНСКОЙ ВОДЕ

Знание форм миграции металлов в океанской воде имеет важное значение для выяснения закономерностей многих биохимических процессов. Соотношение неорганических форм металлов в океанской воде хорошо известно благодаря термодинамическим расчетам [2, 8, 18, 19]. Экспериментально показано, что химические элементы в океане находятся также в форме комплексов с органическим веществом [4, 10, 13].

Для теоретической оценки соотношения между органическими и неорганическими формами металлов в океанской воде используют данные по константам устойчивости металлов с отдельными гуминовыми фульво- и аминокислотами [8, 11, 18]. Эти оценки показывают, что доля металлов в органической форме в морской воде очень мала, что противоречит многочисленным экспериментальным исследованиям [4,

10, 13]. Видимо, использование в биохимических и геохимических моделях констант устойчивости металлов с отдельными органическими соединениями не может дать достоверных результатов.

Таким образом, необходимы условные константы устойчивости металлов с общим (без разделения на отдельные компоненты) органическим веществом, присутствующим в океане. Для некоторых металлов их можно определить методом растворимости соответствующих гидроксидов.

Предполагаем, что в океанской воде образуются комплексы металла с органическим веществом (ML) только состава 1:1. Это вполне вероятно, поскольку очень малы концентрации взаимодействующих компонентов. Исследование соединений металлов с гуминовыми и фульвокислотами [11, 14, 16, 17] показали, что комплексы состава 1:1 преобладают в морской воде. Наше предположение подтверждается также составом наиболее известных природных металлоорганических соединений. Например, гемоглобин, гемин, каталаза, цитохром содержат один атом железа, связанный в комплекс с протопорфирином. Дыхательные пигменты крови моллюсков и членистоногих — гемоцианины — содержат один атом меди, связанный непосредственно с молекулой белка. Известными примерами природных металлоорганических соединений состава 1:1 являются хлорофилл и кобаламин.

Условная константа устойчивости металлоорганического комплекса определяется

$$K = \frac{[ML]}{[L][M^{n+}]}, \quad (1)$$

где L — не связанное с металлом органическое вещество; M — металл; n — заряд. Концентрация общего органического вещества

$$L_{\text{общ}} = [L] + [ML]. \quad (2)$$

Тогда

$$K = \frac{[ML]}{(L_{\text{общ}} - [ML])[M^{n+}]}. \quad (3)$$

Общая концентрация металла в океанской воде в равновесии с твердой фазой определяется выражением

$$M_{\text{общ}} = [M^{n+}] + [ML] + [MN], \quad (4)$$

где $[MN]$ — неорганические формы металла.

$$[MN] = \beta_1 [M^{n+}] [N_1] + \dots + \beta_i [M^{n+}] [N_i] + \dots + \beta_m [M^{n+}] [N_m], \quad (5)$$

где β_i — константа устойчивости металла с неорганическими лигандами. Следовательно

$$[ML] = M_{\text{общ}} - ([M^{n+}] + [MN]) = M_{\text{общ}} - \alpha [M^{n+}], \quad (6)$$

$$\text{где } \alpha = 1 + \sum_{i=1}^m \beta_i N_i.$$

Величина α легко определяется, так как для многих металлов хорошо известны константы устойчивости с неорганическими анионами и концентрации этих анионов в океанской воде.

Концентрация M^{n+} определяется произведением растворимости гидроксида металла

$$[M^{n+}] = \frac{Pp}{[OH]^n} \quad (7)$$

Подставляя (6) и (7) в уравнение (3), после несложных преобразований получаем линейное уравнение

Таблица 1. Результаты экспериментов по растворимости $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и CuO в океанской воде

Элемент	Проба № 1 $C_{\text{орг}} = 1,4 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$			Проба № 2 $C_{\text{орг}} = 2,5 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$			Проба № 3 $C_{\text{орг}} = 3,6 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$		
	pH	$-\lg M_{\text{общ}}$ (моль $\cdot \text{л}^{-1}$)	$\lg \alpha$	pH	$-\lg M_{\text{общ}}$ (моль $\cdot \text{л}^{-1}$)	$\lg \alpha$	pH	$-\lg M_{\text{общ}}$ (моль $\cdot \text{л}^{-1}$)	$\lg \alpha$
Железо (III)	7,54	6,82	9,72	7,43	6,66	9,39	7,44	6,53	9,42
	7,66	6,88	10,08	7,54	6,71	9,72	7,59	6,58	9,87
	7,75	6,92	10,35	7,81	6,85	10,53	7,81	6,76	10,53
	7,87	6,99	10,71	8,13	7,05	11,49	8,37	7,08	12,21
	8,15	7,07	11,55	8,41	7,09	12,33	—	—	—
Медь (II)	7,65	5,86	0,59	7,46	5,63	0,44	—	—	—
	7,75	5,95	0,70	7,61	5,82	0,54	—	—	—
	7,90	6,08	0,88	7,80	5,94	0,77	—	—	—
	8,00	6,12	1,02	7,95	6,06	0,95	—	—	—
	8,23	6,23	1,37	8,28	6,18	1,47	—	—	—
	8,35	6,25	1,58	—	—	—	—	—	—

$$y = \frac{1}{L_{\text{общ}}} x + \frac{1}{L_{\text{общ}} K \text{ ПР}}, \quad (8)$$

где $y = (M_{\text{общ}} [\text{OH}]^n - \alpha \text{ ПР})^{-1}$, $x = [\text{OH}]^{-n}$.

В уравнении (8) $1/L_{\text{общ}}$ — тангенс угла наклона прямой, а $1/L_{\text{общ}} \times K \text{ ПР}$ — отрезок на оси y . Таким образом, изучение растворимости гидроксидов в океанской воде при различных pH позволяет определить молярную концентрацию органического вещества и константу устойчивости металлоорганического комплекса.

Мы исследовали растворимость свежесосажденного гидроксида железа (III) и оксида меди в трех пробах фильтрованной воды из Атлантического океана, отличающихся содержанием органического вещества (табл. 1). Методика проведения эксперимента была аналогичной ранее примененной при изучении растворимости SiO_2 [1]. В литровый сосуд с водой помещали твердую фазу и пробы выдерживали 20 дней при температуре $21 \pm 2^\circ \text{C}$, периодически взбалтывая. За это время в пробах устанавливается постоянная концентрация $M_{\text{об}}$ и pH, что свидетельствует о достижении равновесия. После отстаивания измеряли pH, воду фильтровали через мембранный фильтр (0,4 мкм) и определяли содержание металла на спектрофотометре «Сатурн-1» и $C_{\text{орг}}$ на СНН-анализаторе производства Чехословакии. Различные значения pH в начальных пробах устанавливали добавлением концентрированной HCl. Изменение pH проводили в узком интервале (7,4—8,4) для большего приближения к природным условиям. В расчетах принимали, что $L_{\text{общ}} = 2C_{\text{орг}}$. На величину α для железа оказывает влияние только комплекс $\text{Fe}(\text{OH})_3^0$, а для меди в основном гидролизные и карбонатные комплексы и в очень малой степени хлоридные и сульфатные. Поэтому некоторые различия в солености проб (в пределах 0,5 ‰) и добавление незначительного количества HCl не должно влиять на результат эксперимента. Константы устойчивости перечисленных комплексов, а также значения ПР брали из работ [5, 15], где рекомендованы наиболее достоверные значения, полученные в результате критического анализа литературных данных. Приведение констант к ионной силе океанской воды осуществляли с помощью коэффициентов активности ионов, заимствованных из обобщающей работы Ф. Дж. Миллера и др. [1, 12]. Величина α , которая входит в расчетное уравнение для констант устойчивости металлоорганических соединений, получена с использованием констант устойчивости неорганических комплексов и коэффициентов активности и отражает верность их выбора. Поэтому интересно сравнить наши результаты с расчетами других авторов. По

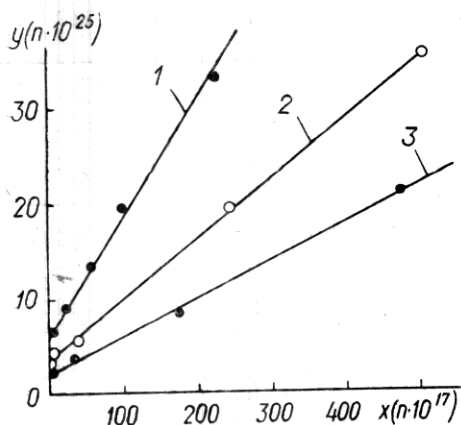


Рис. 1. Зависимость (8), по данным растворимости $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Номера прямых соответствуют номерам проб

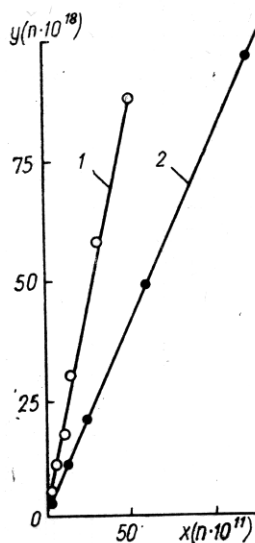


Рис. 2. Зависимость (8), по данным растворимости SiO_2 . Номера прямых соответствуют номерам проб

данным Д. Р. Турнера и др. [18], проделавших большую работу по выбору констант устойчивости неорганических комплексов, значение $\lg \alpha$ в океанской воде при pH 8,2 для железа составляет 11,98, а для меди — 1,13. Р. Х. Бирн и Д. Р. Кестер [7] приводят $\lg \alpha$ для железа при pH 8,2—11,89, а Кестер и др. [9] — для меди тоже при pH 8,2—1,25. Приведенные значения практически совпадают с рассчитанными в нашей работе (табл. 1). Полученные данные (табл. 1) хорошо укладываются на прямую, описываемую уравнением (8) (рис. 1, 2). Это подтверждает предположение о преобладании в океанской воде металлоорганических комплексов состава 1:1. Образование комплексов другого состава привело бы к искривлению линий.

Рассчитанные графически условные константы устойчивости комплекса FeL в пробах 1—3 составили $10^{17,38}$, $10^{17,46}$ и $10^{17,52}$ соответственно, а комплекса CuL в пробах 1 и 2 — $10^{8,10}$ и $10^{8,14}$.

Концентрация органического вещества в пробах 1—3 в экспериментах с железом составила 0,78, 1,51, $2,47 \cdot 10^{-7}$ моль·л $^{-1}$ соответственно. В экспериментах с медью эта концентрация в пробах 1 и 2 составила 0,59 и $1,26 \cdot 10^{-7}$ моль·л $^{-1}$. Константы устойчивости FeL и CuL в различных сериях экспериментов получились довольно близки. Концентрации органического вещества, определенные в одной и той же пробе в экспериментах с разными металлами, также примерно равны. Это подтверждает верность полученных результатов. Средние значения констант устойчивости FeL и CuL равны $10^{17,45}$ и $10^{8,12}$. Средняя молекулярная масса растворенного органического вещества океанской воды, способного связывать металлы, по данным эксперимента, составляет $3,6 \cdot 10^4$. Справедливость этого значения подтверждается многими экспериментальными работами. Методом ультрафильтрации установлено [3], что основное количество РОВ сосредоточено во фракции с молекулярной массой около 10 000. В работах [10, 11, 13] показано, что металлы образуют комплексы с органическим веществом, имеющим молекулярную массу в пределах 10^3 — 10^5 .

Зная молекулярную концентрацию РОВ в воде, можно методом растворимости определить константы устойчивости его комплексов с металлами, для которых не известно значения α . Для этого уравнение (4) запишем в виде

$$M_{\text{общ}} = \alpha [M^{n+}] + K [L] [M^{n+}], \quad (9)$$

а уравнение (2)

$$L_{\text{общ}} = [L] (1 + K [M^{n+}]). \quad (10)$$

Решая совместно (9) и (10), получаем

$$M_{\text{общ}} = \alpha [M^{n+}] + \frac{K [M^{n+}] L_{\text{общ}}}{(1 + K [M^{n+}])}. \quad (11)$$

Зависимость $M_{\text{общ}}$ от $L_{\text{общ}}$ линейная, где $\alpha [M^{n+}]$ — отрезок, отсекаемый прямой на оси y , а $K [M^{n+}] / (1 + K [M^{n+}])$ — тангенс угла наклона. Значение $[M^{n+}]$ определяется по ПР растворяемого соединения с учетом коэффициентов активности. Таким образом, изучая растворимость соединения металла в пробах океанской воды с различным содержанием РОВ, находим значения α и K .

Покажем это на примере растворимости PbCO_3 . В нашем распоряжении имелось только три пробы воды. Молярную концентрацию РОВ в них рассчитывали, исходя из средней молекулярной массы РОВ, определенной выше. Значения рН и концентрация CO_3 ($-\lg [\text{CO}_3]$) равновесных растворов были примерно одинаковы во всех пробах — $(8,17 \pm 0,02)$ и $(3,45 \pm 0,05)$ соответственно. Результаты эксперимента показаны на рис. 3. Определенная графически величина $\alpha [\text{Pb}^{2+}]$ составила $6,3 \cdot 10^{-7}$, а $K [\text{Pb}^{2+}] / (1 + K [\text{Pb}^{2+}])$ — 0,71. Произведение активностей PbCO_3 равно $10^{-13,14}$ [15, 16], а с учетом коэффициентов активности для океанской воды $\text{PR}_{\text{PbCO}_3} = 10^{-10,95}$. Следовательно, концентрация Pb^{2+} в равновесном растворе будет $10^{-7,5}$ М. Тогда $\alpha = 20$, а $K = 10^{7,88}$. Из неорганических комплексов Pb в океанской воде наибольшее значение имеют хлоридные, сульфатные и карбонатные [8, 18, 19]. Константы устойчивости хлоридных и сульфатных комплексов хорошо известны, и их значения, рекомендованные различными справочниками [5, 15], сходны. По поводу константы устойчивости PbCO_3^0 существуют разногласия как в справочной литературе [5, 15], так и в первоисточниках [6]. Видимо, поэтому расчеты соотношения неорганических форм свинца в океанской воде противоречивы. Так, по данным [19], в растворе преобладает карбонатная форма, а по [8, 18] — хлоридные.

Мы определяли условную константу устойчивости PbCO_3 по уравнению

$$\begin{aligned} K'_{\text{PbCO}_3} = & (\alpha - 1 - K'_{\text{PbCl}} + [\text{Cl}^-] - K'_{\text{PbCl}_2} [\text{Cl}^-]^2 - \\ & - K'_{\text{PbCl}_3} [\text{Cl}^-]^3 - K'_{\text{PbSO}_4} [\text{SO}_4^{2-}]) \cdot 1/[\text{CO}_3^{2-}]. \end{aligned} \quad (12)$$

Подставляя концентрации компонентов и значения констант из [5, 15] с учетом коэффициентов активности, получаем $K_{\text{PbCO}_3} = 10^{4,28}$. Напомним, что в данном случае получена условная константа, которую для условий океанской воды можно использовать без учета коэффициентов активности. Пересчет полученной константы на нулевую ионную силу с использованием коэффициентов активности CO_3^{2-} — 0,027 и Pb^{2+} — 0,29 [1, 12] дает значение $\lg K_{\text{PbCO}_3} = 6,39$. Это полностью совпадает со значением $\lg K = 6,40$, рекомендованных Х. Билински и др. [6] как наиболее достоверное по результатам критического анализа литературных данных и на основании собственных экспериментов.

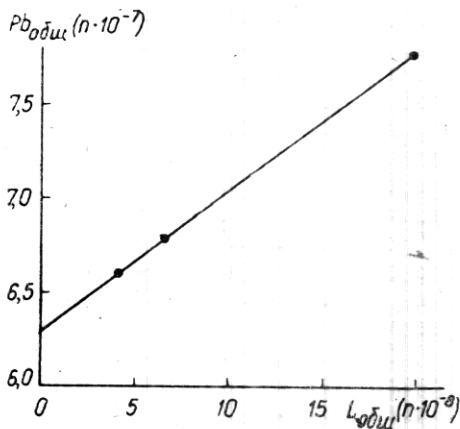


Рис. 3. Растворимость PbCO_3 в океанской воде

Используемые в данной работе методы применимы только при достаточно низкой растворимости соединения изучаемого металла (сравнимой с концентрацией РОВ в океанской воде). В противном случае органического вещества не хватит для связывания заметного количества металла в комплексы. Так, например, подобные эксперименты с ZnO и $UO_2(OH)_2$ не дали результата, поскольку их растворимость составляла при pH 7,5—8,5 порядка 10^{-4} М, что обусловлено для цинка высоким значением PP_{ZnO} , а для урана — образованием уранилкарбонатных комплексов. При концентрации РОВ порядка 10^{-7} М, максимальная концентрация цинк-органических и UO_2 -органических комплексов могла быть также не более 10^{-7} М, что естественно, аналитически и графически не заметно на фоне общей концентрации этих микроэлементов. Это не значит, что в океанской воде не могут существовать цинк- и UO_2 -органические комплексы, поскольку в реальных условиях концентрация цинка и урана значительно меньше, чем в опытах по растворимости. Константы устойчивости цинка и уранила, а также кобальта, никеля и марганца с органическим веществом океанской воды определены нами сорбционным методом в работе [1].

Концентрации микроэлементов в океанской воде, по данным различных авторов, колеблются в широких пределах. При содержании металлов, превышающем $0,5 \text{ мкг} \cdot \text{л}^{-1}$, между ними и РОВ будет происходить конкурентное взаимодействие. В этом случае уже нельзя выяснить процентное соотношение между органическими и неорганическими формами микроэлементов, решая только уравнение баланса для микроэлемента, как это делалось при выяснении процентного соотношения между неорганическими формами [2, 8, 18, 19]. Приходится решать совместно два уравнения (9) и (10). Для удобства решения запишем их в виде

$$1 = am + KL_{\text{общ}} nm, \quad (13)$$

$$1 = n + KM_{\text{общ}} mn, \quad (14)$$

где $m = M^{n+}/M_{\text{общ}}$; $n = [L]/L_{\text{общ}}$.

Таким образом, решая (13) и (14) относительно m , получим долю металла в ионной форме в общей концентрации металла. Произведение am даст долю неорганических форм металла, а $mnKL_{\text{общ}}$ — долю органических форм. Общую концентрацию Fe, Cu и Pb принимали $3 \text{ мкг} \cdot \text{л}^{-1}$. Как и выше, полагали, что $L_{\text{общ}} = 2C_{\text{орг}}$. В расчетах использовали константы, определенные в данной работе.

Доля органических форм исследованных микроэлементов в океанской воде существенна (табл. 2). Для железа и меди она увеличивается с уменьшением pH и ростом концентрации органического вещества. На содержание органических форм свинца, изменение pH практически не влияет, что обусловлено слабым гидролизом этого металла. Медь наиболее склонна к образованию комплексов с РОВ в условиях океана, железо — наименее, что объясняется значительной устойчивостью формы $Fe(OH)_3^0$.

Концентрация металлов в воде пелагических областей океана значительно меньше, чем принятая нами в расчетах. Однако мы хотели продемонстрировать наиболее сложный вариант расчета, когда концентрации РОВ и металлов сравнимы и возникает конкурентное взаимодействие. При уменьшении концентрации микроэлементов расчеты значительно упрощаются, т. е. достаточно решить только уравнение баланса. При этом содержание органической формы металла несколько увеличивается.

Полученные в работе конечные результаты в общем сходны с многочисленными экспериментальными данными [4, 10, 13]. Однако по экспериментальным данным, содержание органической формы Fe, Cu и Pb в водах океана в зависимости от места и глубины отбора проб колеблется в более широких пределах. Например, по сведениям раз-

Таблица 2. Соотношение основных растворенных форм микроэлементов в океанской воде при 25 °С и 1 атм. % общей концентрации (*N* — неорганические лиганды, *L* — органические)

Форма	$C_{орг}=1 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$			$C_{орг}=2,3 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$			$C_{орг}=4,5 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$
	pH 7,8	pH 8,0	pH 8,2	pH 7,8	pH 8,0	pH 8,2	pH 8,0
Fe^{3+}	10 ^{-8,61}	10 ^{-9,05}	10 ^{-9,71}	10 ^{-8,81}	10 ^{-9,20}	10 ^{-9,73}	10 ^{-9,28}
$\text{Fe}(\text{OH})^0_3$	78	89	97	52	79	93	67
ΣFeL	22	11	3	48	21	7	33
Cu^{2+}	10	6,4	3,8	5,5	4,5	2,0	2,5
$\text{Cu}(\text{OH})^0_2$	25	44	58	14	28	45	17
CuCO^0_3	17	16	13,5	9,0	12	11	7,1
ΣCuN	57	67	78	32	47	60	28
ΣCuL	43	33	22	68	33	40	72
Pb^{2+}	4,8	4,7	4,6	4,1	4,0	3,9	3,4
PbCO^0_3	9,6	14	19	8,6	12	16	9,6
PbCl^{2-}_2	57,9	55,8	55,6	48,8	47,6	47,4	40,7
ΣPbN	74	76	81	63	65	69	55
ΣPbL	26	24	19	37	35	31	45

личных авторов, содержание меди в органической форме изменяется от 6 до 90% [4, 10, 13]. Видимо, это объясняется методическими неточностями и широкими пределами изменения физико-химических характеристик проб. Для корректного сравнения расчетных данных с экспериментальными необходимо знать концентрацию РОВ и величину pH в воде проб, использованных для эксперимента. К сожалению, нам неизвестны работы, где при изучении соотношения между органическими и неорганическими формами металлов проводились бы измерения других физико-химических характеристик воды. Исключением являются данные Ж. Л. Миллса и др. [13], которые показали, что при изменении концентрации РОВ от 0,82 до 1,03 мг·л⁻¹ доля органической формы меди в ее общем содержании возрастает от 6,6 до 24,3%. При концентрации РОВ 4,55 мг·л⁻¹ доля органической меди составляет 64,1%. Измерения pH в этой работе не проводились, но посылку использовали пробы океанской поверхностной воды, можно полагать, что их pH около 8,2. Как видим, результаты Ж. Л. Миллса и др. [13] практически совпадают с расчетными данными (табл. 2).

В работе [1] нами проведено экспериментальное определение форм нахождения многих микроэлементов-металлов на различных горизонтах конкретных станций в Атлантическом и Индийском океанах и Черном море. Параллельно проводилось определение концентрации РОВ, O_2 и pH, что позволило использовать и расчетный метод. Экспериментальные и рассчитанные результаты обнаружили хорошее совпадение и показали, что доля металлов в органической форме существенно на всех горизонтах [1]. Напомним, что ранее проведенные теоретические оценки соотношения органических и неорганических форм, металлов в океанской воде давали содержание органических форм не более единиц процентов [8, 11, 18], что не соответствовало действительности. Использование в геохимических моделях констант устойчивости, определенных в данной работе, позволяет в достаточной степени реально описать природное соотношение между органическими и неорганическими формами металлов в различных условиях.

1. Безбородов А. А., Емельянова О. В. Формы миграции микроэлементов в воде и осадках: Соотношение растворенных форм. — Киев, 1984. — 65 с. — (Препр./АН УССР. Ин-т геол. наук; 84—24).
2. Безбородов А. А., Жоров В. А., Комиссарова Л. Н. О формах некоторых микроэлементов в морской воде // Докл. АН СССР, 1976. — 229, № 3. — С. 618—621.
3. Бордовский О. К., Ахметьева Е. А., Немировская И. А. Молекулярный состав растворимого органического вещества вод и грунтовых растворов донных осадков // Биогидрохимия северо-западной части Индийского океана. — М.: Наука, С. 102—105.

4. Демина Л. Л. Формы миграции тяжелых металлов в океане. — М.: Наука, 1982. — 120 с.
5. Наумов Г. Б., Рыженко Б. Н., Ходаковский И. Л. Справочник термодинамических величин (для геологов). — М.: Атомиздат, 1971. — 231 с.
6. Bilinski H., Huston R., Strumm W. Determination of stability constants of some hydroxo and carbonato complexes of Pb (II), Cu (II), Cd (II) and Zn (II) in dilute solutions by anodic stripping voltammetry and differential pulse polarography // *Anal. Chem. Acta.* — 1976. — **84**, N 1. — P. 157—164.
7. Byrne D. H., Kester D. R. A potentiometric study of ferric ion complexes in synthetic media and seawater // *Mar. Chem.* — 1976. — **4**, N 4. — P. 275—287.
8. Dyrssen D., Wedborg M. Equilibrium calculation of the speciation of the elements in sea water // *The sea* / Ed. E. D. Goldberg. — Wiley, 1974. — **5**. — P. 181—195.
9. Kester D. R., Paulson A. J., Zuehlke R. W., Byrne R. H. Inorganic complexes of copper (II) in seawater // *Thalassia jugosl.* — 1980. — **16**, N 2/4. — P. 181—183.
10. Kremling K., Wenck A., Osterroht C. Investigation of dissolved copper organic substances in Baltic waters // *Mar. Chem.* — 1981. — **10**, N 4. — 209—220.
11. Mantoura R. F. C., Dickson A., Riley J. P. The complexation of metals with humic materials in natural water // *Estuar. Coast. Mar. Sci.* — 1978, **6**, N 4. — P. 387—408.
12. Millero F. J., Schreiber D. R. Use of the ion pairing model to estimate activity coefficients of the ionic components of natural waters // *Amer. J. Sci.* — 1982. — **282**, N 9. — P. 1508—1540.
13. Mills G. L., Hanson A. K., Quin J. G. et al. Chemical studies of copper organic complexes isolated from estuarine waters C_{18} reversephase liquid chromatography // *Mar. Chem.* — 1982. — **11**, N 4. — P. 355—377.
14. Schlitzer M., Hansen E. H. Organo-metallic interaction in soil // *Soil. Sci.* — 1970. — **109**, N 2. — P. 333—340.
15. Smith R. M., Martell A. E. Critical stability constants. Inorganic complexes. — Plenum Press., 1976. — V. 4. — 257 p.
16. Sohn M. L., Hughes M. C. Metall ion complex formation constants of some sedimentary humic acids with Zn (II), Cu (II) and Cd (II) // *Geochim. et cosmochim. acta.* — 1981. — **45**, N 9. — P. 2393—2399.
17. Stevenson F. J. Stability constants of Cu^{2+} , Pb^{2+} and Cd^{2+} complexes with humic acids // *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 1976. — **40**, N 3. — P. 665—672.
18. Turner D. R., Whitfield M., Dickson A. G. The equilibrium speciation of dissolved components in freshwater and sea water at 25°C and 1 atm. pressure // *Geochim. et cosmochim. acta.* — 1981. — **45**, N 7. — P. 855.
19. Zirino A., Yamamoto S. A pH-dependent model for the chemical speciation of copper, zinc, cadmium and lead in seawater // *Limnol. and Oceanogr.* — 1972. — **17**, N 5. — P. 661—671.

Морской гидрофизический институт АН УССР, Севастополь

Получено 19.11.87

A. A. BEZBORODOV

INTERACTION OF TRACE-METAL WITH ORGANIC SUBSTANCE IN THE OCEAN WATER

Summary

Interaction of trace-metals with the dissolved organic substance (DOS) of oceanic water was studied. The average molecular mass of DOS of the Ocean water ($3.6 \cdot 10^4$) and conditional stability constants of iron, copper and lead complexes with organic substance ($10^{17.45}$, $10^{9.12}$ and $10^{7.88}$, respectively) were established by the methods of solubility and adsorption. The ratios between dissolved organic and inorganic forms of metals in the ocean was calculated and compared with the experimental data.